

А. А. Карцев

В. П. Шугрик

*Г*ЕОХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ПРИ ПОИСКАХ
НЕФТИ И ГАЗА

НЕДРА 1961

**А. А. БАРЦЕВ,
В. П. ШУГРИН**

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ПОИСКАХ НЕФТИ И ГАЗА

*Допущено
Министерством высшего и среднего специального
образования СССР в качестве учебного пособия
для студентов нефтяных вузов и факультетов*

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НЕДРА»
МОСКВА 1964**



А Н Н О Т А Ц И Я

В книге изложены теории и методика геохимических исследований, проводимых при поисках нефти и газа. Главное внимание уделено теоретическим основам различных видов геохимических исследований и вопросам геологической интерпретации геохимических материалов.

Описаны геохимические методы исследования нефтей, газов, органических и минеральных компонентов пород и освещены общие задачи нефтегазопосковок геохимических работ.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов нефтяных вузов и факультетов, а также может быть полезна геологам и геохимикам научно-исследовательских и производственных организаций.

РЕЦЕНЗЕНТЫ

1. Кафедра геологии и разведки нефтяных и газовых месторождений Азербайджанского института нефти и химии им. М. Азизбекова.
2. Доктор геол.-минер. наук, профессор М. Ф. Девалли.

ВВЕДЕНИЕ

Советский народ под руководством ленинской партии успешно претворяет в жизнь великую Программу строительства коммунизма. Исходя из интересов коммунистического строительства, декабрьский Пленум ЦК КПСС (1963 г.) счел необходимым сосредоточить внимание партии и народа на ускоренном развитии химической индустрии, широком использовании достижений химии для технического прогресса в народном хозяйстве, дальнейшего увеличения производства продуктов сельского хозяйства и товаров народного потребления. Немалый вклад в это всенародное дело должны внести работники нефтяной и газовой промышленности, перед которыми XXII съездом КПСС поставлена задача довести годовую добычу нефти в СССР в 1980 г. до 690—710 млн. т, а газа до 680—720 млрд. м³.

Намеченные темпы роста добычи нефти во многом зависят от того, насколько широко и полно будут использованы новейшие достижения наук, в том числе новых специальных научных дисциплин. Одним из важных специальных научных направлений являются геохимические исследования, большие возможности которых при поисках нефтяных и газовых месторождений до настоящего времени использовались далеко не в полной мере.

Геохимические исследования при поисках нефти и газа (и в связи с поисками нефти и газа) проводятся для разных целей. Общей основой для них служат химические анализы нефтей, газов, вод и пород.

Одна группа геохимических исследований при поисках нефти и газа направлена непосредственно на выявление отдельных нефтяных и газовых залежей и месторождений. За этими исследованиями укоренилось название «геохимические методы поисков». Данное название следует считать неправильным. «Надо подчеркнуть, что совершенно неправильно говорить об отдельных методах поисков месторождений нефти и газа. . . Все эти методы исследования не могут самостоятельно разрешать проблемы поисков»*.

Другая группа геохимических исследований при поисках нефти и газа направлена на выявление показателей, характеризующих наличие или отсутствие нефтегазоносных и нефтегазопроизводящих толщ, а также на выявление условий формирования и сохранения залежей нефти и газа в пределах более или менее обширных районов и интервалов разреза.

* Абрамович М. В. Поиски и разведка залежей нефти и газа. Азербайджан, 1955, стр. 27.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕЙ

Иногда геохимические исследования первой группы называют собственно «поисковыми», а второй — «тематическими» *. Но провести резкую грань между теми и другими вряд ли возможно. Отчасти различие между этими двумя направлениями геохимических исследований коренится в различии двух типов миграции и расстояния — первичного и вторичного рассеяния полезных ископаемых **. Первичное рассеяние нефти и газа связано с процессами формирования залежей, вторичное — с процессами их разрушения. Первое является предметом геохимических исследований, направленных на выявление нефтегазопроизводящих и нефтегазоносных толщ и условий формирования залежей нефти и газа, второе — предметом исследований, фиксирующих геохимические признаки рассеяния вещества из существующих и, следовательно, разрушающихся нефтяных и газовых залежей.

Однако различие «поисковых» и «тематических» исследований этим не исчерпывается. К последним при поисках нефти и газа относится гидрогеохимическое изучение условий сохранения нефти и газа, а также различные вспомогательные исследования (для гидрогеологических, палеогеографических, корреляционных целей).

В данной книге геохимические исследования рассматриваются в связи с их непосредственными объектами: нефтью, органическими компонентами пород, водами, минеральными компонентами пород, газами.

Основное внимание уделяется теоретическим основам и применению различных геохимических методов исследований при поисках нефти и газа. Аналитическая методика излагается лишь для тех видов исследований, в которых она была разработана специально в связи с нефтегазопосисковыми и нефтегазогеохимическими задачами (изучение газов, органических компонентов пород, органических компонентов вод и минеральных компонентов пород), но это изложение отнюдь не предназначено для руководства при проведении анализов. Методы анализа нефти и вод, разработанные совершенно независимо от поисковых исследований, не рассматриваются.

Главы 1, 2 (кроме второго раздела), 3 и 4, а также «Введение» и «Заключение» написаны А. А. Карцевым, глава 5 — В. П. Шугриним. Второй раздел главы 2 по просьбе авторов написан П. Ф. Андреевым.

В процессе работы над книгой авторы получили ряд ценных замечаний и указаний от акад. АН АзССР А. А. Якубова, профессоров Н. Б. Вассоевича, М. Ф. Двали, А. Ф. Добрянского, Б. И. Султанова, доц. Б. С. Молдавского и канд. хим. наук Н. Т. Шабаровой. Всем названным лицам авторы выражают свою искреннюю благодарность.

* Двали М. Ф. Геохимические исследования в связи с поисково-разведочными работами на нефть. Труды ВНИГРИ, вып. 123, 1958, стр. 136.

** Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. Изд. АН СССР, 1939.

Геохимические исследования нефтей проводятся для выяснения происхождения и природных превращений нефтей, путей миграции их и формирования нефтяных скоплений, для прогнозов качества нефтей и поисков нефтей определенных качеств, оценки перспектив нефтеносных областей, районов и интервалов разрезов, для корреляции пластов в пределах нефтяных месторождений. Помогая выяснению вопросов происхождения, превращения нефтей и образования нефтяных скоплений, геохимические исследования нефтей тем самым способствуют поискам нефти и газа как в общем плане, так и в отдельных конкретных районах. В некоторых случаях результаты геохимических исследований могут использоваться непосредственно в поисковых и в корреляционных целях.

Содержанием геохимических исследований нефтей является изучение химического состава нефтей с целью выяснения их происхождения и истории, изучение геохимических закономерностей размещения нефтей разного состава в недрах, изучение геохимических процессов изменения и превращения нефтей.

Химический состав нефтей

Можно различать индивидуальный химический состав нефтей, т. е. содержание индивидуальных химических соединений, групповой химический, т. е. содержание различных классов (групп) химических соединений, элементарный и изотопный. Изученность химического состава нефтей совершенно неравномерна и недостаточна. Только элементарный состав вполне хорошо изучен. По А. Ф. Добрянскому 10% нефти (в среднем) отождествляются с теми или иными индивидуальными соединениями, еще 10% можно надежно отнести к тому или иному классу углеводородов, 50—60% всей нефти можно приблизительно отнести к определенным классам углеводородов и, наконец, последние 20% совершенно не расшифрованы в отношении группового состава, хотя известно, что в них входит большое количество различных циклических соединений, в том числе и гетерогенных (123], стр. 22).

В результате многолетних исследований Ф. Россини и его сотрудников наиболее изученной среди всех нефтей мира оказалась нефть месторождения Понка в штате Оклахома [43].

Элементарный состав нефтей характеризуется обязательным наличием пяти элементов — углерода, водорода, кислорода, серы и азота — при резком количественном преобладании первых двух. Содержание углерода колеблется в пределах 83—87%, водорода 12—14%, причем эти колебания не имеют большого значения. Максимальное содержание остальных трех элементов может в сумме достигать до 5—8% (главным образом за счет серы), но обычно оно гораздо меньше*.

В последнее время большой интерес привлекает и з о т о п н ы й состав нефтей, т. е. соотношения в них различных изотопов углерода, водорода, серы, азота. Наибольшее значение имеют соотношения изотопов углерода C^{12} и C^{13} , водорода H^1 (протия) и H^2 (дейтерия D), серы S^{32} и S^{34} , азота N^{14} и N^{15} . По имеющимся данным количественные соотношения различных изотопов в нефтях составляют: C^{12}/C^{13} — от 91 до 94; H/D — от 3895 до 4436 **; S^{32}/S^{34} — от 22,0 до 22,5; N^{14}/N^{15} — от 273 до 277 **.

Соотношения изотопов в нефтях выражаются также при помощи величин «приращения» δ какого-либо одного из пары изотопов, например:

для изотопов углерода

$$\delta_c = \frac{(C^{13}/C^{12})_{обр} - (C^{13}/C^{12})_{ст}}{(C^{13}/C^{12})_{ст}} 1000 [‰].$$

Для изотопов серы

$$\delta_s = \frac{(S^{32}/S^{34})_{обр} - (S^{32}/S^{34})_{ст}}{(S^{32}/S^{34})_{ст}} 1000 [‰]$$

(отношения изотопов с индексом «обр» означают величины, определенные для данного образца, с индексом «ст» — то же для выбранного стандарта).

Величины δ берутся обычно со знаком плюс, если содержание более тяжелого изотопа в образце больше, чем у стандарта, со знаком минус — в обратном случае.

Так как в огромном большинстве нефтей углеводороды превалируют над другими классами веществ, углеводородный состав служит важнейшей характеристикой, определяющей тип нефти.

В углеводородном составе нефтей принято различать три важнейших класса углеводородов: метановые (парафиновые) или алканы, нафтеновые (полиметиленовые) или цикланы

и ароматические углеводороды. Однако каждый из этих трех классов в свою очередь неоднороден. Метановые углеводороды делятся на нормальные метановые и изометановые, нафтеновые — на пентанафтеновые (пентацикланы) и гексанафтеновые (гексацикланы), а также на мононафтеновые (с одним циклом; общая формула C_nH_{2n}) и полинафтеновые (с несколькими циклами; общая формула C_nH_{2n-2} или C_nH_{2n-4}), наконец, ароматические углеводороды делятся тоже на моноароматические (C_nH_{2n-6}) и полиароматические (C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-18} , C_nH_{2n-24}). Кроме того, существуют так называемые гибридные нафтено-ароматические углеводороды, содержащие циклы разных типов.

Приблизительное количественное соотношение указанных видов углеводородов в равных фракциях нефти приведено в табл. 1 (в средней нефти по А. Ф. Добрянскому).

ТАБЛИЦА 1

Распределение типов углеводородов (% вес.) во фракциях нефти (по А. Ф. Добрянскому [23])

Температура выкипания фракций, °С	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-4}	C_nH_{2n-6}	C_nH_{2n-12}	C_nH_{2n-18}	C_nH_{2n-24}
До 100	80	15	—	—	5	—	—	—
100—200	60	20	5	—	10	5	—	—
200—300	30	10	30	5	10	10	5	—
300—400	15	15	10	25	—	20	10	5
400—500	5	—	5	35	—	20	30	5
Выше 500	—	—	—	30	—	10	40	20

Из табл. 1 следует, что в средней по составу нефти с увеличением температуры кипения фракций содержание алканов убывает, содержание цикланов в общем возрастает до температур 300—400° С (газойлевые и соляровые фракции), причем моноциклические нафтены постепенно заменяются полициклическими, содержание ароматических углеводородов и их цикличность тоже возрастают, достигая максимума в наиболее высококипящих фракциях.

Значение данной схемы углеводородного состава нефти сильно ограничивается отклонениями, наблюдающимися в разного типа нефтях, а также неточностью имеющихся данных, сильно зависящих от применяемых методов анализа.

В последние десятилетия наибольшее число данных о групповом углеводородном составе нефтей было получено тремя методами анализа: анилиновым, методом $n-d-M$ и хроматографическим (адсорбционным), каждый из которых дает несколько различающиеся результаты.

Анилиновый метод (точнее, метод «анилиновых точек»), долгое время господствовавший в СССР, основан на определении температур

* Нефти, содержащие 1% кислорода и 2% органической серы, на 30—40% состоят из углеводородных соединений.

** Число имеющихся данных пока невелико.

(точек) растворения узких фракций нефти в анилине. Эти температуры определяются до и после удаления ароматических углеводородов (деароматизации фракций) серной кислотой. При помощи особых коэффициентов по разности значений анилиновых точек до и после деароматизации устанавливается содержание ароматических углеводородов, а по значению анилиновой точки деароматизированной фракции — содержание нафтеновых и содержание метановых.

Представление о результатах анализа нефти изложенным методом дает приведенная в качестве примера табл. 2. Схематически данные табл. 2 представлены на рис. 1.

ТАБЛИЦА 2

Групповой углеводородный состав нефти, определенный анилиновым методом [14]

Температура выкипания фракций, °С	Содержание углеводородов, %					
	ароматических		нафтеновых		метановых	
	на фракцию	на нефть	на фракцию	на нефть	на фракцию	на нефть
До 60	—	—	—	—	100,0	1,2
60—95	4,1	0,25	29,2	1,81	66,7	4,14
95—122	7,0	0,50	38,1	2,74	54,9	3,98
122—150	10,6	0,80	54,5	4,14	34,9	2,65
150—200	16,1	1,75	46,1	5,02	37,8	4,13
200—250	17,0	1,75	45,2	4,66	37,8	3,89
250—300	20,2	1,98	34,3	3,36	45,5	4,46
300—350	21,7	1,91	30,8	2,71	47,5	4,18
350—400	21,6	1,71	29,0	2,29	49,4	3,90
400—450	25,5	1,61	20,5	1,29	54,0	3,40
450—500	28,7	1,69	18,2	1,08	53,1	3,13
500—550	30,5	1,56	19,5	0,99	50,0	22,55
Выход на нефть	—	15,5	30,1	—	—	41,6
Выход на дистиллятную часть	—	17,8	34,5	—	—	47,7

Достаточно точные результаты анилиновый метод анализа дает для фракций, кипящих при температуре ниже 300° С (бензин и керосин). Для высококипящих фракций данные о содержании нафтеновых и метановых углеводородов, получаемые по методу анилиновых точек, очень ненадежны. Повышенная цикличность нафтенов, а также повышенная разветвленность метановых углеводородов приводят к завышению общего содержания нафтеновых и занижению общего содержания метановых углеводородов. Кроме того, гибридные углеводороды, содержащие как ароматические, так и нафтеновые кольца, целиком выделяются в качестве ароматических. Во многих высокосернистых нефтях сернистые соединения тоже определяются вместе с ароматическими углеводородами.

Все это заставляет считать анилиновый метод пригодным для исследования лишь светлых фракций нефти, кипящих при температуре не выше 300° С.

Структурно-групповой метод анализа нефтей, называемый методом $n-d-M$ *, основан на определении трех констант — коэффициента рефракции n , удельного веса d и молекулярного веса M — для отдельных фракций; по этим константам определяется содержание углерода, приходящееся отдельно на ароматические кольца, нафтеновые кольца и метановые цепи (безразлично, свободные или присоединенные к кольцам), т. е. на различные типы химических структур.

Для примера результаты анализа нефти структурно-групповым методом приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, результаты структурно-группового анализа нефтей дают представление не о содержании отдельных типов углеводородных молекул (как при групповом анализе — см. выше), а об относительном распределении углерода по типам главных химических структур углеводородов; разные структуры могут находиться в одной молекуле, а разные по типу молекулы могут содержать одинаковые структуры.

Точность данных о структурно-групповом углеводородном составе высших фракций нефтей, получаемых по методу $n-d-M$, значительно больше, чем точность данных о групповом составе этих фракций по анилиновому методу. К сожалению, метод $n-d-M$ пока еще не очень распространен.

Третий метод анализа углеводородного состава нефтей — адсорбционный. По данному методу в столб силикагеля заливается раствор нефтяной фракции в петролейном эфире, затем производится последовательная десорбция этой фракции при помощи петролейного эфира, бензола, спирто-бензола. При этом поступает сначала смесь метано-

* Существуют и другие виды структурно-группового анализа, но они менее разработаны [11, 12].

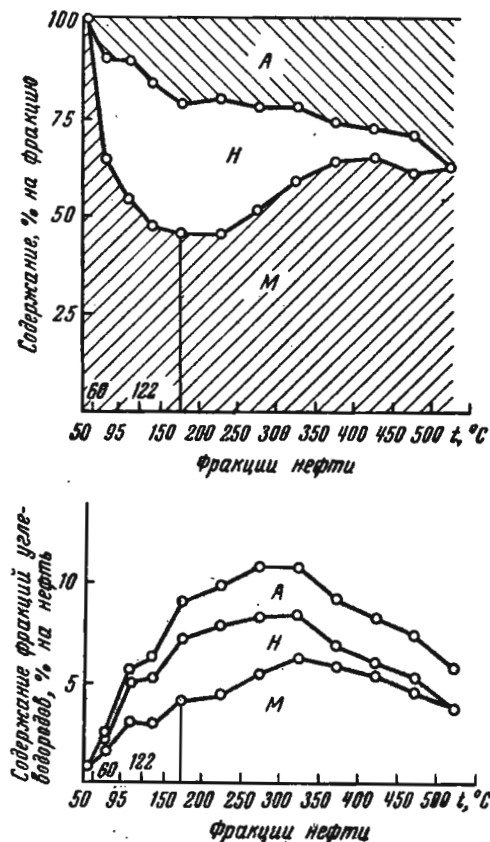


Рис. 1. Групповой углеводородный состав нефти майкопских отложений Карабулака (Суэженский хребет) по данным анализа анилиновым методом.

вых и нафтеновых углеводородов, затем ароматические с различным числом колец и, наконец, смолистые вещества. Характеристика дробных десорбируемых фракций после удаления растворителей дается на основе определения коэффициента рефракции.

ТАБЛИЦА 3

Структурно-групповой углеводородный состав нефти, определенный по методу $n-d-M$ [36]

Температура выкипания фракций, °C	Доля углерода, содержащаяся в структурах, %		
	ароматических	нафтеновых	парафиновых
200—250	13,5	6,1	80,4
250—300	14,7	12,8	72,5
300—350	13,0	9,0	78,0
350—400	9,0	20,0	71,0
400—450	8,5	25,5	66,0
450—500	10,5	30,5	59,0
500—550	12,0	23,0	65,0

Пример результатов анализа нефти адсорбционным методом приведен в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Групповой углеводородный состав нефти, определенный адсорбционным методом [41]

Температура кипения фракций, °C	Выход на нефть, %	Содержание углеводородов		
		метано-нафтеновых	легких ароматических	тяжелых ароматических
н. к. — 200	25,1	87	11	9
200—250	7,5	80	7	23
250—300	8,1	70	30	
300—350	8,3	67	6	27
350—400	7,0	59	10	30
400—450	8,0	58	13	30
450—500	9,0	50	16	32

Как видно из табл. 4, адсорбционный метод не разделяет метановые и нафтеновые углеводороды. Это является существенным недостатком. Хотя рассмотренный выше анилиновый метод анализа для высших нефтяных фракций дает, как указано, искаженные величины содержания нафтеновых и метановых углеводородов, часто не пригодные к использованию в технологических целях, для геохимических целей результаты анилинового метода все же более ценны, чем адсорбционного. Дело в том, что при геохимических исследованиях нефтей, в особенности сравнительных, достаточно знать показатель,

характеризующий одновременно и содержание цикланов, и их степень цикличности, и разветвленность алканов. Такую обобщенную характеристику и представляют те условные величины, которые получают анилиновым методом для высших нефтяных фракций.

Адсорбционный метод в самое последнее время нашел очень широкое применение для анализа керосиновых и масляных фракций нефтей, однако, как отмечено, его использование в геохимических целях пока может дать весьма немного. Положение, по-видимому, существенно улучшится, когда адсорбционный анализ будет дополняться анализом по методу $n-d-M$, а также термодиффузионным (сейчас еще не вышедшим из стадии опытной разработки).

Так называемым карбамидным методом (т. е. при помощи комплексобразования с карбамидом) из общей массы метано-нафтеновых или одних метановых углеводородов могут быть выделены нормальные (т. е. неразветвленные) метановые углеводороды. Таким путем нормальные метановые углеводороды (и неразветвленные углеводородные структуры) могут быть отделены от изометановых (изоалканов). Количественные соотношения между нормальными алканами и изоалканами представляют немалый интерес для геохимии нефти (см. ниже). Пока содержание отдельно метановых и изометановых углеводородов известно лишь для бензинов; для высших фракций методика уже не дает удовлетворительных результатов.

Совершенно особую часть химического углеводородного состава нефтей образуют твердые углеводороды, находящиеся в кристаллическом состоянии, обозначаемые обычно как «парафин» или «парафин и церезин». Общее содержание твердых углеводородов в нефтях бывает весьма различным: чаще оно заключено в пределах от ничтожных величин («следов») до 10%, иногда бывает значительно выше — до 40% и, по-видимому, даже еще больше.

К твердым углеводородам относятся нормальные алканы, начиная с гексадекана ($C_{16}H_{34}$), изоалканы, цикланы и (в небольшом количестве) ароматические углеводороды при преобладании нормальных алкановых (парафиновых) структур. Строение твердых углеводородов лишь в последнее время начали детально изучать, причем, помимо химических и физико-химических методов, для этой цели применяют электронную микроскопию, рентгено-анализ и другие методы.

Из неуглеводородных компонентов нефтей известны кислородные, сернистые, азотистые соединения, а также смолы и асфальтены, содержащие и кислород, и серу, и азот, но с неясной химической природой.

Из кислородных соединений в составе нефтей, если не считать смол и асфальтенов (см. ниже), основное значение имеют нафтеновые кислоты. Содержание их в нефтях колеблется от следов до 3% (нафталанская лечебная нефть). Кроме нафтеновых кислот, указывается наличие в некоторых нефтях небольших количеств ароматических, нафто-ароматических (лабидных), жирных и, наконец, так называемых асфальтогенных кислот

(оксикислот). Среди нафтеновых кислот известны как моноциклические, так и полициклические.

В количествах, примерно на порядок меньших содержания нафтеновых кислот, в нефтях присутствуют также фенолы.

Имеются нефти с очень разным содержанием серы. Наряду с огромной массой практически бессернистых нефтей ($S < 0,2\%$) существует очень много сернистых и высокосернистых ($S > 1\%$) и в том числе содержащих даже более 5% серы.

Основная часть серы в нефтях связана со смолами. Кроме серы в смолах и асфальтенах, известны в нефтях следующие формы серы: 1) элементарная сера, находящаяся в виде коллоидного раствора (до 1% на нефть); 2) сероводород; 3) меркаптаны; 4) алифатические сульфиды и дисульфиды; 5) тиофаны (нафтеновые сульфиды, в том числе полициклические). Остальная часть серы приходится на долю сложных сернистых соединений неизвестного строения, в частности типа смол и асфальтенов; по-видимому, там основная часть серы входит в тиофеновые циклы — пятичленные циклы с двумя двойными связями.

Содержание сернистых соединений в нефтях увеличивается с повышением температуры кипения фракций. При температурной разгонке некоторые сернистые соединения разлагаются с образованием более простых, ввиду чего повышается сернистость низкокипящих фракций. Для познания природных сернистых компонентов нефтей полезнее вакуумная разгонка.

В высокосернистых нефтях содержание сернистых соединений бывает значительным уже в керосиновых фракциях. При анализе углеводородного состава нефтей сернистые соединения в дистиллятных фракциях определяются вместе с ароматическими углеводородами: они выделяются вместе с последними как при помощи серной кислоты (анилиновый метод анализа), так и при помощи адсорбента. Поэтому для высокосернистых нефтей все методы анализа показывают завышенное содержание ароматических углеводородов (это и приводит к неправильным геохимическим построениям).

А. К. Каримов предложил пользоваться формулой

$$r = \frac{dM}{32}$$

где r — содержание сернистых соединений в данной фракции нефти в процентах;

d — содержание серы в данной фракции в процентах;

M — молекулярный вес фракции [27].

При помощи этой формулы было подсчитано, что в некоторых высокосернистых нефтях содержание сернистых соединений в керосиновых фракциях достигает 10%, в высших масляных фракциях доходит даже до 40%, а в целом в дистиллятной части — до 17% (например, в нижнепермской нефти Красноярского месторождения с общим содержанием серы на нефть около 4%).

Данных по групповому составу сернистых соединений нефтей накоплено еще мало (по высококипящим фракциям нет совсем), а имеющиеся данные из-за недостатков существующих аналитических методов не отличаются точностью. Исследовались в этом отношении только сернистые нефти, поэтому проводили сопоставление групповых составов сернистых соединений малосернистых и высокосернистых нефтей (что представляло бы большой интерес с геохимической точки зрения) пока невозможно. В табл. 5 для примера приведены данные по групповому составу сернистых соединений двух сернистых нефтей: одной с общим содержанием серы около 1% (сыранская визейская) и другой с общей сернистостью около 5% (чусовская).

ТАБЛИЦА 5

Групповой состав сернистых соединений нефтей

№ образца	Температура выкипания фракций, °С	Количество общей серы, приходящееся на фракцию, %	Количество серы (в % на общее содержание серы в данной фракции) в виде					
			серо-водорода	элементарной серы	меркаптанов	дисульфидов	сульфидов	остаточное
1	До 200 200—300	0,18 1,05	5,4	13,6	39,7	1,6	1,1	38,6
			1,0	10,4	1,0	8,8	1,9	76,9
2	До 200 200—300	0,40 2,78	7,3	4,3	15,4	0,5	32,4	40,0
			0,0	2,1	2,5	11,8	15,1	68,2

Содержание азота в отличие от серы в нефтях сравнительно одинаковое: чаще всего оно находится в пределах 0,1—0,4%, лишь в редких случаях превышая 0,5%. Содержание азота в нефтях обычно прямо связано с их смолистостью. Преобладающая часть его входит в состав смол и асфальтенов; например, в нефтях Волго-Уральской области на долю смолисто-асфальтеновых компонентов приходится 50—90% всего азота. В то же время известно, что значительная часть азота представлена активным азотом, входящим в азотистые основания; например, в восьми нефтях из самых разных районов СССР количество азота, входящего в основания, составляет 24—52% от общего содержания азота. Из азотистых оснований в нефтях выявлены ряд гомологов пиридина (соединения с бензольным кольцом, в котором одна группа СН заменена атомом азота), хинолин и ряд его гомологов (соединения с двумя конденсированными кольцами, в одном из которых имеется один атом азота). Имеются и более сложные соединения, строение которых остается неясным.

Особенно большое геохимическое значение как вещества, явно биогенные, имеют среди азотистых соединений нефтей порфирины, состоящие из четырех пиррольных колец (пятичленные кольца с двумя двойными связями и с одним активным атомом азота), например мезопорфирин $C_{34}H_{38}N_4$; порфирины образуют (через атом

азота) комплексные соединения с металлами, главным образом с ванадием и никелем. Содержание порфиринов в нефтях доходит в некоторых случаях до 0,1% (албанская нефть с содержанием азота около 0,7%), но обычно оно значительно меньше.

Ванадий и никель — главные из так называемых зольных элементов нефтей, т. е. металлов, образующих комплексные соединения с органическими компонентами нефтей. Содержание ванадия в нефтях, насколько известно, достигает максимум 0,04%, а никеля — 0,0015% [42].

Большое содержание порфиринов и ванадия характерно для сернистых нефтей. Указанные выше максимальные количества их принадлежат высокосернистым нефтям. В этих нефтях содержатся преимущественно ванадиевые порфирины, т. е. порфирины, образующие комплексные соединения с ванадием. Количественное отношение между ванадием и никелем в таких нефтях, как правило, превышает 1 и часто бывает более 5.

В малосернистых нефтях содержание ванадия обычно не превышает 0,0005%, никеля — 0,0001%, порфиринов — 0,001%, отношение между количествами ванадия и никеля меньше 1. В малосернистых нефтях присутствуют преимущественно никелевые порфирины, количество которых никогда не достигает таких величин, которые встречаются для ванадиевых порфиринов. По-видимому, никелевые порфирины отличаются от ванадиевых меньшим молекулярным весом: при анализе нефти ванадиевые порфирины ассоциируются почти полностью со смолистыми веществами, никелевые — частично со смолистыми и частично с масляными фракциями.

Порфирины в нефтях определяются спектроскопическим методом, по характерным полосам спектров поглощения.

Еще одним элементом-органогеном в нефтях является фосфор. А. А. Карцевым и А. М. Сладковым [33] были опубликованы данные по содержанию общего и дистиллятного (во фракциях, отогнанных до 180° при давлении 1 мм рт. ст.) фосфора в четырех нефтях (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Содержание фосфора в нефтях [33]

Нефть	Содержание фосфора, мг на 100 г нефти		Содержание серы в нефти, %
	общего	дистиллятного	
Прасковейская	3,0	1,6	0,35
Нафталанская	0,9	0,7	0,20
Туймазинская	5,2	0,7	1,6
Албанская	9,8	0,8	2,86

Как видно из табл. 6, во всех исследованных нефтях обнаружен дистиллятный фосфор. Так как фосфаты безусловно не могут попадать в дистиллят, а другие неорганические соединения фосфора в при-

роде неизвестны, то фосфор, определяемый в дистилляте, несомненно, принадлежит органическим соединениям. Остаточный фосфор может иметь как органический, так и минеральный характер. То обстоятельство, что повышенное содержание общего (но не дистиллятного) фосфора присуще сернистым нефтям* (табл. 6) и, по-видимому, связано с органической серой, позволяет признать органический характер значительной части остаточного фосфора.

О химической природе органических соединений фосфора в нефтях можно сказать немного; исходя из стойкости химических связей фосфора, можно считать, что в дистилляте присутствуют соединения, имеющие связи P—C, P—H, P—S и др.

Вопрос о наличии в нефтях органических соединений йода (и других галоидов) еще не решен. Присутствие в них таких соединений весьма вероятно, и это представляет большой геохимический интерес (как для геохимии нефтей, так и для геохимии вод).

В. Хухия определял содержание йода в нефтях месторождения Норю отдельно в водных экстрактах (куда должны были переходить водорастворимые неорганические йодиды) и в отмытых нефтях [48]. Во всех исследованных пробах (из четырех скважин) после удаления водорастворимых компонентов был обнаружен йод в количествах от 0,3 до 1 мг на 100 г нефти (т. е. до 0,001%). Хотя органический характер этого йода весьма вероятен, все же примененная аналитическая методика вызывает некоторое сомнение: не полностью исключается возможность того, что остающийся после отмытки водой йод принадлежит не растворимым в воде неорганическим йодидам, а также веществам, адсорбированным смолистыми компонентами нефти.

Другие сведения о присутствии в нефтях органического йода (а также органического брома) еще менее надежны. Изучение природы йода в нефтях тормозится чрезвычайно большими аналитическими трудностями.

Значительное внимание было уделено содержанию в нефтях урана. По данным для 30 нефтей разных районов США [54] содержание урана изменяется от нуля до 0,64 мг на 100 г нефти и до 14 мг на 100 г золы (в среднем 1,3 мг на 100 г золы). По данным для 15 нефтей палеогеновых отложений Ферганской депрессии [37] концентрация урана в нефти и в нефтяной золе связана прямой зависимостью с плотностью нефти. По-видимому, уран концентрируется в асфальтово-смолистой части нефти. По данным для Азербайджана [1] концентрация урана в нефтяной золе уменьшается с ростом зольности нефти. На этом основании делается вывод о связи урана с органическими компонентами нефти. Вообще большинство исследователей предполагает, что уран в нефтях находится в виде металлоорганического комплекса. Уран попадает в нефть из контактирующих

* Это обстоятельство между прочим указывает на первичный характер дистиллятного фосфора в нефтях, а следовательно, может служить одним из доказательств биогенной природы нефтей.

с ними пластовых вод, высаживающих уран при снижении окислительно-восстановительного потенциала на нефтеносных участках [17]. Часть урана при этом сорбируется асфальтово-смолистыми компонентами, а затем образует металлоорганические соединения.

В золе нефтей обнаружено присутствие также ряда других химических элементов, например меди, серебра, цинка, но содержание их незначительно, а формы нахождения совершенно не исследованы.

Х. М. Смит [60] составил интересную схему распространения и относительной концентрации различных химических элементов в нефтях по новейшим данным (рис. 2). На этой схеме особое внимание

IA	IIA	III	IV	V	VI	VII	VIII	IB	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
H														H	He		
Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	A		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Bi	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Pa	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	A	Cm	Bk	Cf						

РИС. 2. Схема распространения и относительной концентрации химических элементов в нефтях (По Х. М. Смигу).

Концентрация элемента в нефти: 1 — значительно выше его кларка в литосфере, 2 — выше его кларка в литосфере, 3 — соответствует его кларку в литосфере; корреляция концентрации элемента в нефти с типом нефти: 4 — хорошая, 5 — вероятна, 6 — возможна.

должно привлечь наличие корреляции отдельных элементов с химическим составом нефтей. Вероятность такой корреляции, как видно на рис. 2, отмечается для молибдена, хрома и галлия.

Смолы и асфальтены. Смолы и асфальтены являются наиболее сложными веществами в составе нефтей, причем химическое строение их остается еще неясным. Химическое изучение этих веществ ввиду сложности строения крайне затруднено.

Выделение и разделение смолистых веществ (смол и асфальтенов) производится в основном адсорбционными и экстракционными методами. В настоящее время применяется следующая принципиальная схема определения смол и асфальтенов в нефтях: 1) осаждение асфальтенов путем растворения нефти в легком, не содержащем ароматических углеводородов бензине («петролейном эфире») или в пентане; 2) поглощение смол (вместе с частью углеводородов) из полученного раствора силикагелем; 3) отмывка адсорбента со смолами от захваченных углеводородов петролейным эфиром. Эта схема основана на том, что асфальтены как наиболее сложные компоненты нефтей наименее растворимы в органических жидкостях, смолы же

как вещества, менее сложные, чем асфальтены, но более сложные, чем все нефтяные углеводороды, растворяются лучше асфальтенов, но более, чем углеводороды (масла), поглощаются адсорбентами. Применение разных растворителей и адсорбентов приводит к различным вариантам разделения.

Применяя разные растворители для десорбции смол с силикагеля, смолы можно разделить на фракции.

Ранее применялся так называемый акцизный (сернокислотный) метод определения смол. Он заключается в следующем: в отстойник к 50 см³ нефти доливают 100 см³ бензина и 10 см³ серной кислоты (удельный вес 1,84), смесь встряхивают, дают отстояться и через 1 ч наблюдают прирост слоя кислоты, который и является количеством так называемых акцизных (сернокислотных) смол. Количество акцизных смол в нефтях приблизительно вдвое больше суммы собственно смол (силикагелевых) и асфальтенов: они заключают также большую массу наиболее высокомолекулярных углеводородов, главным образом ароматических.

В настоящее время акцизный метод не применяется, но иногда приходится пользоваться старыми данными, полученными этим способом.

Собственно смолы (силикагелевые, нейтральные) в нефтях составляют от 2—3 до 35—40%, а сумма смол и асфальтенов лишь немного может превышать эти пределы.

Химическая характеристика смол дается главным образом по элементарному составу и молекулярному весу.

Все исследованные нефтяные смолы содержат углерод, водород, кислород и серу, а большинство также азот. По данным для десяти различных нефтей СССР кислород в смолах составляет 2—8%, сера — 0,5—5% (в малосернистых нефтях не более 2,5%, а в высокосернистых 3—5%) [45]; азот по тем же данным может достигать приблизительно 2%. Молекулярный вес смол колеблется от 500 до 1000.

Как указано, смолы иногда разделяют при помощи различных растворителей. Например, С. Р. Сергиенко предлагает последовательную экстракцию четыреххлористым углеродом, бензолом, ацетоном с разделением каждого экстракта путем растворения фенолом. Однако такое разделение не является достаточно четким, и результаты его не поддаются определенной химической интерпретации.

На основании элементарного состава и молекулярного веса эмпирическая формула смол может быть написана так: $C_nH_{2n-m}O_p$, где $n=30 \div 70$, $m=15 \div 35$, $p=1 \div 3$.

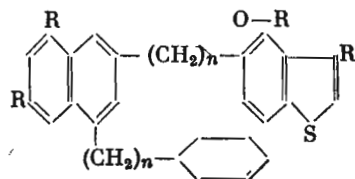
Химическое строение смол, как отмечалось выше, еще далеко не раскрыто, и на этот счет существуют различные точки зрения. Спектральная характеристика и структурно-групповой анализ смол указывают их большую близость к гибридным полициклическим углеводородам с преобладанием ароматических структур.

Структурно-групповой анализ смол из нескольких нефтей показал наличие в них трех-четырёх ароматических циклов, одного-

двух нафтеновых циклов и одной-двух метановых цепей [47]. К сожалению, были исследованы только смолы из остатков от перегонки, т. е. несколько измененные.

Согласно преобладающим в настоящее время представлениям смолы состоят в основном из конденсированных ароматических и нафтеновых колец, частично гетероциклических, причем конденсированные кольчатые структуры связаны короткими алифатическими цепями.

С. Р. Сергиенко и А. Ф. Добрянский считают возможным принять для смол в числе других следующую примерную формулу строения:



Для вещества с изображенным строением молекулярный вес равен 750; эмпирическая формула (точнее, гомологический ряд) C_nH_{2n-26} , элементарный состав: 83,20% С, 10,40% Н, 4,72% S, 2,13% О.

Весьма возможно, что во фракцию, обозначаемую как «смолы», входят молекулы различного состава и строения. Есть предположения, что в составе смол имеются и чисто углеводородные молекулы [3]. Некоторые считают, что существуют смолы двух типов — с короткими и с длинными боковыми цепями [49]. Эти и подобные им вопросы пока еще не решены. По-видимому, должны быть разработаны какие-то новые методы разделения смол.

Содержание асфальтенов в нефтях обычно незначительно (не более 2%) и лишь в редких случаях достигает 5%. По-видимому, асфальтены находятся в нефтях в виде коллоидного раствора. Определения молекулярного веса их разными методами давали сильно различающиеся результаты, вероятно, вследствие того, что в разных случаях имеет место разная степень ассоциации частиц. Согласно наиболее обычным (криоскопическим) определениям молекулярные веса асфальтенов находятся в пределах 1000—6000, т. е. они в несколько раз больше молекулярного веса смол; недавно примененный метод ультрацентрифугирования дал большие величины — до 30 000 [61]. Элементарный состав асфальтенов мало отличается от элементарного состава смол, от которых асфальтены отличаются несколько меньшим содержанием водорода и более высоким содержанием гетероатомов.

Структура асфальтенов по современным представлениям — полициклическая с преобладающей ролью конденсированных ароматических ядер. Конденсированность выше, чем у смол. Рядом авторов были предложены различные варианты химического строения асфальтенов. Детализация химического строения их в настоящее время пока

не может быть достаточно обоснована фактическими данными. Вполне вероятно, что среди асфальтенов можно ожидать вещества, несколько различающиеся по своему строению.

Недавно в ароматических структурах асфальтенов нефти были обнаружены (методом спектров поглощения электронно-магнитного резонанса) свободные радикалы — незамещенные углеродные связи [56].

Некоторые физические свойства нефтей. Из физических свойств нефтей при геохимических исследованиях наибольшее значение имеют плотность и оптическая активность.

Плотность (относительная) нефтей колеблется в пределах 0,77—0,98, чаще же всего в пределах 0,82—0,92. Как исключение встречаются нефти с плотностями, выходящими за указанные крайние пределы, но это уже, как правило, не нефти в собственном смысле слова, а продукты естественного фракционирования их — дистилляты или остатки.

Плотность нефти зависит, во-первых, от содержания в ней легких фракций (бензиновых и лигроиновых, кипящих при температуре до 200° С), во-вторых, от содержания смол. Первая зависимость — обратная, вторая — прямая. Первая зависимость в общем случае имеет большее значение.

Природные величины плотности нефтей (т. е. в пластовых условиях), как правило, значительно меньше величин, определяемых на земной поверхности, так как в пластовых условиях нефти содержат растворенные газы. При геохимических исследованиях величины плотности пластовых нефтей (глубинных проб) не используются, различия между свойствами нефтей в пластовых и поверхностных условиях особого значения не имеют.

Оптическая активность, т. е. способность вращать плоскость поляризации лучей, свойственна почти всем нефтям (за исключением очень легких «белых» нефтей, практически лишенных высококипящих фракций). Почти все нефти вращают плоскость поляризации вправо, причем величина вращения $+[\alpha]_D$ находится в пределах 0,1—1,0 [21]. Оптическая активность различных фракций нефтей различна: резкое возрастание ее наблюдается при переходе к масляным фракциям; для различных фракций неодинаковым бывает даже знак вращения.

Носителями оптической активности нефтей служат преимущественно полициклические нафтены. Однако в чистом виде индивидуальные оптические активные компоненты нефтей пока не выделены. Весьма вероятно, что среди этих компонентов находятся углеводороды, различающиеся по строению, хотя содержание в них нескольких нафтеновых колец, по-видимому, является их обязательным признаком.

Закономерности в составе нефтей. В химическом составе нефтей наблюдаются некоторые закономерные

соотношения. В химическом отношении нефти являются закономерными системами. Это положение наиболее детально обосновано А. Ф. Добрянским [5, 22, 23].

В нефтях наблюдается определенная связь между содержанием отдельных классов углеводородов. Так, чем больше в них метановых углеводородов (алканов), тем больше твердых углеводородов (парафина), тем больше в составе алканов нормальных (неразветвленных) представителей и меньше изомеров и тем больше в составе легких фракций ароматических углеводородов (гомологов бензола). Поэтому нефти с преобладанием метановых углеводородов (нефти метанового типа) содержат и наибольшие количества нормальных алканов, твердых углеводородов и простейших ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол и ксилолы).

Отмечаются и некоторые соотношения между характером углеводородного состава и плотностью нефтей. Так, цикличность деароматизированных фракций находится в прямой связи с плотностью нефтей. Затем в более тяжелых нефтях ароматические углеводороды концентрируются преимущественно в высших фракциях, а в более легких распределены по фракциям относительно равномерно.

Имеются закономерные соотношения также между углеводородной и неуглеводородной частями нефти: прямая связь между содержаниями смол и ароматических углеводородов, между содержанием нафтенов и кислотностью (кислоты представлены в нефтях главным образом нафтеновыми кислотами — см. выше) и некоторые другие.

Недавно обнаружены интересные закономерности распределения в нефтях некоторых индивидуальных углеводородов [51]. Так, для низших углеводородов до C_6 включительно, например циклопентана, распределение частот встречаемости в нефтях подчинено прямолинейному закону, а для более высших — логарифмически-нормальному. По Э. Бейкеру [51] это объясняется особенностями растворимости и миграции углеводородов. Низшие углеводороды, более растворимые в воде, мигрировали в водных растворах при недонасыщенности ими последних. Высшие же углеводороды мигрировали на коллоидно растворенных в водах мицеллах мыл в зависимости от размеров этих мицелл, а распределение частот встречаемости мицелл разного размера подчинено логарифмически-нормальному закону. Таким образом, данная закономерность в какой-то мере проливает свет на историю формирования нефти.

Другая закономерность отмечается для индивидуальных ароматических углеводородов [8]. Сравнивая экспериментальные данные по растворимости различных ароматических углеводородов в водных коллоидных растворах мыл с относительным количественным содержанием этих же углеводородов в нефтях, Э. Бейкер показывает, что различия в относительном содержании некоторых углеводородов в нефтях, например количественные соотношения между бензолом, толуолом и *m*-пропилбензолом, хорошо объясняются различиями растворимости этих углеводородов в водных растворах с мицеллами мыл. Отношение растворимости толуола к растворимости

бензола на мицеллах мыла изменяется от 2,6 до 5,7; в то же время среднее отношение толуола и бензола для 21 нефти США составляет 4,1, а для 11 нефтей из других стран — 4,8.

Геохимические закономерности размещения нефтей разного состава в недрах

Нефть — не один минеральный вид, а целое семейство минералов, связанных постепенными переходами. Практическое значение различных нефтей не равнозначно. Различия в составе и свойствах наблюдаются как между нефтями из разных нефтеносных провинций, так и между нефтями из соседних районов, между нефтями из разных пластов одного месторождения и даже между нефтями из разных частей одной залежи.

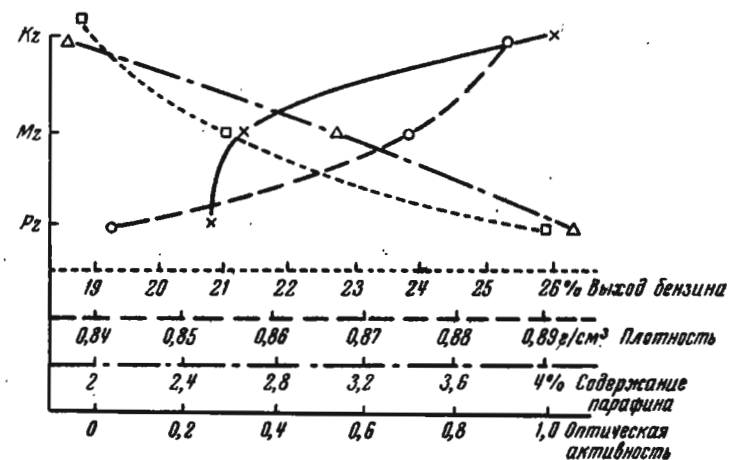


РИС. 3. Зависимость свойств нефтей от возраста вмещающих отложений.

Все указанные природные различия подчинены определенным геологическим и геохимическим закономерностям. Эти закономерности сводятся к зависимости состава и свойств нефтей от геолого-геохимических условий их нахождения: возраста вмещающих отложений, глубины залегания, дислоцированности и метаморфизма вмещающих пород, литологических, гидрогеологических и некоторых других условий.

Первоочередного внимания заслуживает зависимость состава нефтей от возраста вмещающих отложений.

На рис. 3 представлена графическая схема зависимости некоторых свойств нефтей (плотность, выход бензина, содержание парафина, оптическая активность) от возраста вмещающих отложений [13]. Этот график построен по данным статистического подсчета для

очень большого числа нефтей мира, проведенного В. А. Успенским и О. А. Радченко.

Как видно на рис. 3, от палеозоя через мезозой к кайнозой увеличивается плотность, повышается оптическая активность нефтей,

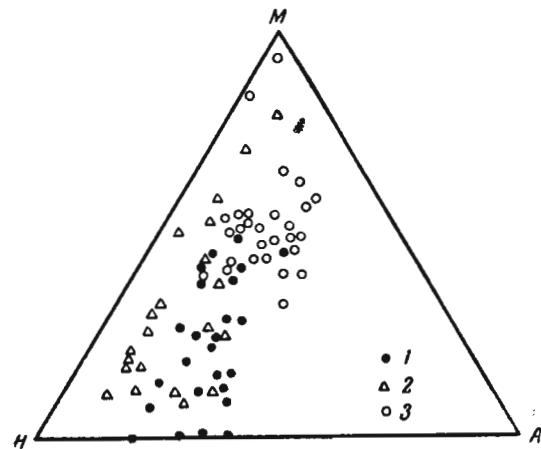


РИС. 4. Групповой углеводородный состав нефтей.
1 — кайнозой; 2 — мезозой; 3 — палеозой.

На рис. 4 показан групповой углеводородный состав дистиллятов 65 нефтей из различных нефтеносных провинций мира, главным образом из нефтеносных провинций СССР [31, 32]. Можно заметить, что содержание метановых углеводородов в палеозойских нефтях

уменьшается выход бензина и содержание твердых углеводородов. Такая зависимость свойств нефтей от возраста выявляется лишь при учете очень большого числа нефтей и только для наиболее крупных стратиграфических единиц — групп; а при рассмотрении же систем, а также отдельных областей, районов, месторождений и т. п. она затухивается влиянием других факторов.

Наибольший интерес представляет зависимость углеводородного состава нефтей от возраста.

ТАБЛИЦА 7

Содержание (в %) основных классов углеводородов в нефтях различного геологического возраста [32]

Возраст	Углеводороды					
	метановые		нафтеновые		ароматические	
	пределы	среднее	пределы	среднее	пределы	среднее
Кайнозой	0—53	26	30—80	52	10—35	22
Мезозой	11—76	37	12—78	50	7—26	13
Палеозой	33—93	—	1—45	—	3—37	—
»	—	44*	—	28*	—	28*
»	—	56**	—	28**	—	16**

* Высокосернистые нефти, для которых состав определен обычными способами.

** Малосернистые и те высокосернистые нефти, для которых состав рассчитан на чисто углеводородную часть.

составляет не менее 30%, тогда как в кайнозойских и мезозойских оно может быть и больше и меньше этого количества. Содержание основных классов углеводородов в нефтях кайнозой, мезозой и палеозой приведено в табл. 7.

Из табл. 7 следует, что содержание метановых углеводородов от кайнозой к палеозой возрастает, а количество нафтенов снижается. Изменения содержания ароматических углеводородов менее определены; последнее объясняется тем, что для высокосернистых нефтей, преимущественно палеозойских, даже при введении поправки

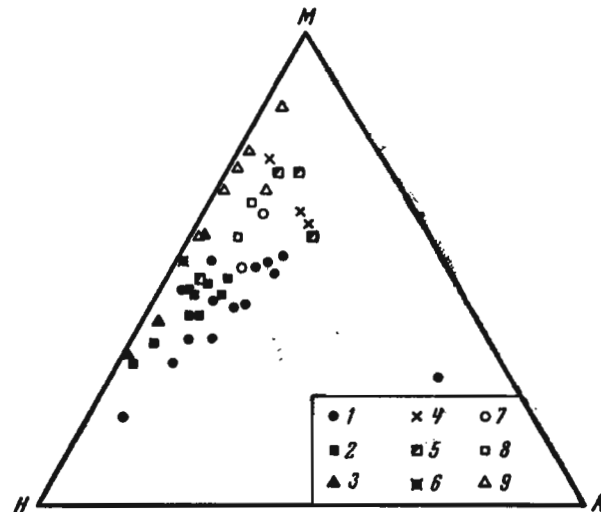


РИС. 5. Групповой углеводородный состав бензинов (прямой горшки).

Кайнозой: 1 — бензино-лигроины, 2 — бензины, 3 — легкие бензины; мезозой: 4 — бензино-лигроины, 5 — бензины, 6 — легкие бензины; палеозой: 7 — бензино-лигроины, 8 — бензины, 9 — легкие бензины.

на сернистые соединения содержание ароматических углеводородов показывается завышенным.

На рис. 5 приведен групповой углеводородный состав бензинов и бензино-лигроинов 40 зарубежных нефтей (Румыния, Италия, Калифорния, Венесуэла, Борнео, Северо-Американская платформа, Голф-Кост, Тринидад, Канада, Мексика, Аравия [32]). Можно видеть, что в легких фракциях палеозойских нефтей содержание метановых углеводородов не снижается ниже 50%.

В табл. 8 приведены вычисленные средние величины отношения содержаний нафтеновых и метановых углеводородов для нефтей (по данным табл. 7), а также для бензинов и легких бензинов (по тем же данным, которые использованы для рис. 5).

Из табл. 8 видно, что отношение нафтеновых и метановых углеводородов в нефтях и бензинах снижается от кайнозой через мезозой к палеозой. Эти данные графически представлены на рис. 6.

ТАБЛИЦА 8

Средние величины отношения содержаний нафтеновых и метановых углеводородов в нефтях и бензинах различного возраста [32]

Возраст	Нефти (дистилляты до 550° С)	Бензины (до 150° С)	Легкие бензины (до 100° С)
Кайнозой . .	2,0	1,2	1,3
Мезозой . . .	1,26	0,5	0,9
Палеозой . .	—	0,45	0,4
»	0,7*	—	—
»	0,5**	—	—

* Высокосернистые нефти, для которых состав определен обычными способами.

** Малосернистые и те высокосернистые нефти, для которых состав рассчитан на чисто углеводородную часть.

Помимо содержания и соотношения в нефтях и бензинах трех главных классов углеводородов, значительный геохимический интерес представляют количественные соотношения между нормальными метановыми и изометановыми углеводородами.

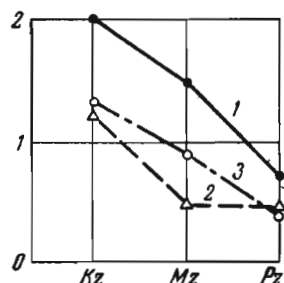


РИС. 6. Зависимость состава нефтей и бензинов от возраста.

Отношение между нафтеновыми и метановыми углеводородами: 1 — в нефтях; 2 — в бензинах; 3 — в легких бензинах.

Имеющиеся, пока немногочисленные материалы свидетельствуют, что палеозойские бензины в отличие от кайнозойских и мезозойских не менее чем на $\frac{1}{3}$ состоят из нормальных метановых углеводородов, а отношение последних к изомерам в палеозойских бензинах превышает единицу, тогда как в более молодых оно не достигает этой величины [31].

Как видно из табл. 9, содержание нормальных метановых углеводородов и количественное отношение их к изомерам в легких бензинах имеют тенденцию к росту с увеличением возраста вмещающих отложений*.

Наконец, стоит обратить внимание и на такую величину, как количественное отношение между этилбензолом и метаксилолом. По имеющимся данным (15 нефтей) величина этого отношения для кайнозойских нефтей колеблется в пределах 0,5—3,5 и в среднем составляет около 1,5, а для палеозойских 0,1—0,8 и в среднем 0,5, т. е. величина отношения между содержанием этил-

* Подобная закономерность специально для отношения между нормальным гексаном и его изомерами на большом материале (около 100 нефтей) недавно была подтверждена В. К. Шиманским.

ТАБЛИЦА 9

Нормальные метановые и изометановые углеводороды в легких бензинах нефтей различного геологического возраста (средние величины) [31]

Возраст	Содержание нормальных алканов в легких бензинах, %	Отношение нормальных алканов к изоалканам	Число нефтей
Кайнозой	12	0,5	3
Мезозой	25	0,9	1
Палеозой	43	2,0	5

бензола и содержанием метаксилола в нефтях с увеличением возраста снижается.

Таким образом, с увеличением возраста вмещающих отложений наблюдаются следующие изменения углеводородного состава нефтей:

1) увеличение содержания метановых углеводородов, уменьшение нафтеновых, а следовательно (при отсутствии значительных изменений в содержании ароматических углеводородов), общее снижение цикличности (для нефтей и бензинов);

2) увеличение содержания нормальных метановых углеводородов за счет изомеров;

3) уменьшение количественного соотношения между этилбензолом и метаксилолом в составе низших ароматических углеводородов.

В последнее время отмечены также некоторые закономерности, характеризующие зависимость от возраста и изотопного состава нефтей. Так, по данным С. Силвермэна и других ([59] и др.) относительная доля тяжелого стабильного изотопа углерода (C^{13}) в составе углерода нефтей с возрастом вмещающих отложений уменьшается, т. е. изотопный состав углерода нефтей с возрастом «облегчается». Средняя величина δ_C (см. выше) для кайнозойских нефтей равна -25‰ , для мезозойских -27‰ , для палеозойских -28‰ (13 нефтей из морских отложений США, Венесуэлы, Индонезии). В последующих работах С. Силвермэна эта закономерность подтверждается значительно большим материалом.

Отмечается изменение с возрастом и изотопного состава серы в нефтях [26, 60]. По данным для 33 нефтей СССР (главным образом палеозойских) устанавливается, что величина δ_S (см. выше), т. е. относительная доля тяжелого изотопа серы (S^{34}), с возрастом увеличивается: для третичных нефтей максимальная величина δ_S составляет 2,2, для мезозойских 3,0, для пермских 3,8, для каменноугольных 7,0, для девонских 10,2. По имеющимся данным для 33 нефтей Америки [61] такой четкой закономерности не устанавливается. Так, например, нефти из нижнего мела Канады более обога-

тены тяжелым изотопом серы, чем нефти из перми и карбона США, но нефти из наиболее древних отложений — девона, силура, ордовика — все же отличаются устойчивой максимальной обогащенностью S^{34} .

Второй важнейшей закономерностью является зависимость состава нефтей от глубины залегания. Эта зависимость является как при рассмотрении разрезов отдельных нефтяных месторождений, так и по обобщенным данным.

Если за приближенный показатель состава нефтей взять плотность их, по которой имеется большее число данных, то окажется,

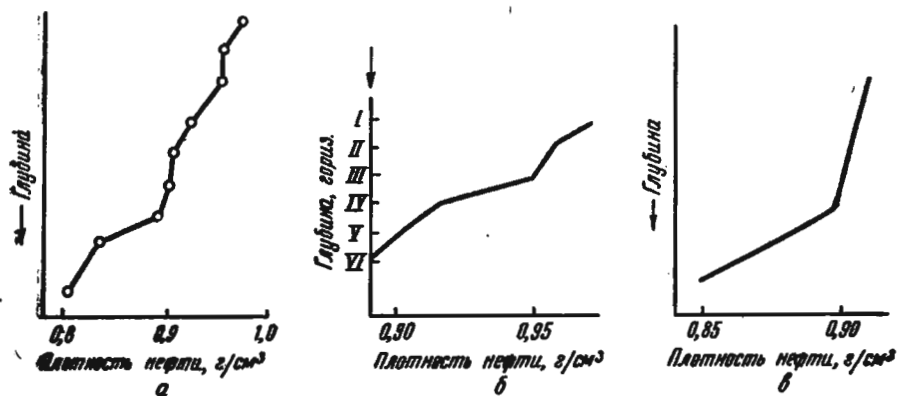


РИС. 7. Типичные случаи изменения плотности нефтей по разрезам отдельных месторождений. а — Нафталан; б — Мене-Гранде; в — Туймазы.

что наиболее распространено уменьшение плотности нефтей с глубиной (вниз по разрезу): месторождения, в которых такое явление наблюдается, составляют более 70% от 300 изученных месторождений. Некоторые примеры схематически изображены на рис. 7. Содержание смол и серы в нефти изменяется почти всегда параллельно изменению ее плотности. Выход легких фракций в громадном большинстве случаев увеличивается с глубиной залегания.

Наибольшее значение имеют закономерности изменения содержания различных углеводородов в нефтях вниз по разрезу.

Содержание циклических углеводородов (нафтеновых и ароматических) в нефтях почти во всех месторождениях, по которым есть данные, вниз по разрезу уменьшается, а содержание метановых углеводородов увеличивается. Во всех случаях изменение содержания нафтенов параллельно изменению плотности нефтей.

В легких фракциях нефтей вниз по разрезу уменьшается содержание нафтенов, тогда как содержание ароматических углеводородов, как и метановых, возрастает. Это наблюдается во всех без исключения месторождениях, по которым имеются соответствующие данные.

Такие же закономерности устанавливаются на основе обобщенных материалов.

Средние величины плотности (для 305 залежей) и средние величины выхода легких фракций (для 170 залежей) нефтей СССР отдельно для кайнозоя, мезозоя и палеозоя по различным интервалам глубин указаны в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

Средние величины относительной плотности и выхода (в %) легких фракций (до 200° С) нефтей СССР по различным интервалам глубин [5]

Возраст	Глубина									
	до 500 м		500—1000 м		1000—1500 м		1500—2000 м		все глубины	
	о. п.	л. ф.	о. п.	л. ф.	о. п.	л. ф.	о. п.	л. ф.	о. п.	л. ф.
Кайнозой	0,891	10	0,879	13	0,867	11	0,855	20	0,876	12
Мезозой	0,882	3	0,850	15	0,816	42	—	—	0,867	10
Палеозой	0,901	19	0,879	19	0,862	23	0,835	28	0,876	21

Примечание. В кайнозое на глубинах более 2000 м о. п. (относительная плотность нефти) равна 0,850, л. ф. (легкие фракции нефти) составляют 23%.

Данные, приведенные в табл. 10 (и изображенные на рис. 8), показывают, что с увеличением глубины залегания средние значения плотности нефтей и средние величины содержания в них легких фракций закономерно изменяются: первые уменьшаются, вторые воз-

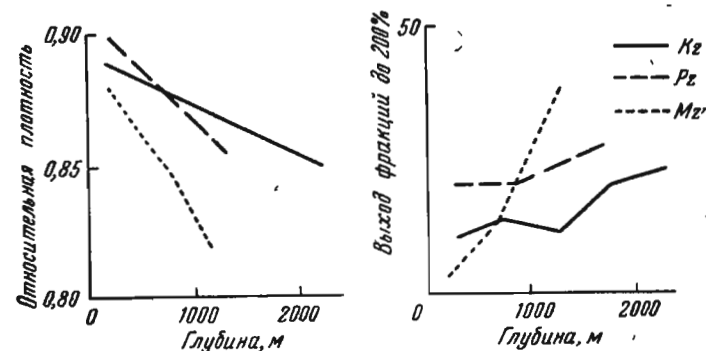


РИС. 8. Изменение свойств нефтей СССР с глубиной.

растают. Это наблюдается отдельно для кайнозоя, мезозоя и палеозоя, следовательно, влияние возраста здесь исключается.

Аналогичная зависимость плотности нефтей от глубины устанавливается и для третичных нефтей США [57].

Таким образом, массовые статистические характеристики нефтей СССР и США показывают совершенно определенную зависимость от глубин залегания, причем влияние возраста исключается.

В табл. 11 приведены средние величины отношения нафтеновых и метановых углеводородов в дистиллятах (до 550° С) нефтей СССР по различным интервалам глубин залегания.

ТАБЛИЦА 11

Средние величины отношения нафтеновых и метановых углеводородов в дистиллятах нефтей СССР по различным интервалам глубин залегания (по данным для 75 залежей) [32]

Возраст	Глубина				
	до 500 м	500—1500 м	1000—1500 м	1500—2000 м	более 2000 м
Кайнозой	Более 30	5	2	1	0,5
Мезозой	5	2	1	0,3	0,15
Палеозой	1	1	0,8	0,5	—

Примечание. Неправильные дроби округлены до целых.

Данные табл. 11 показывают, что с увеличением глубин залегания независимо от возраста соотношение нафтеновых и метановых углеводородов в нефтях падает и в то же время эта закономерность прослеживается с увеличением возраста независимо от глубины, что подтверждает приведенное выше положение о зависимости углеводородного состава нефтей от возраста вмещающих отложений. В табл. 11 ясно видно, что влияние возраста и влияние глубины не зависят одно от другого, но оба они приводят к изменениям одного и того же характера.

В табл. 12 помещены средние величины-отношения нафтеновых и ароматических углеводородов в лигроиновых фракциях (150—200° С) нефтей СССР по различным интервалам глубин.

ТАБЛИЦА 12

Средние величины отношения нафтеновых и ароматических углеводородов в лигроиновых фракциях нефтей СССР по различным интервалам глубин залегания (по данным для 60 залежей) [32]

Возраст	Глубина			
	до 500 м	500—1000 м	1000—1500 м	1500—2000 м
Кайнозой	7	3	2	—
Мезозой	7	6	5	—
Палеозой	1	3	1,5	1

Из табл. 12 следует, что с глубиной происходит относительный рост количества ароматических углеводородов в легких фракциях нефтей.

Рис. 9 иллюстрирует закономерности изменения углеводородного состава нефтей в зависимости от глубины залегания.

Таким образом, с увеличением глубины залегания наблюдаются:

- 1) уменьшение плотности нефтей;
- 2) увеличение содержания в нефтях легких фракций;
- 3) снижение цикличности углеводородного состава нефтей (отношения между нафтеновыми и метановыми углеводородами);
- 4) повышение содержания ароматических углеводородов в легких фракциях нефтей и некоторые другие изменения.

Следующей важной геохимической закономерностью является зависимость состава нефтей от п л и к а т и в н о й д и с л о ц и р о в а н н о с т и и м е т а м о р ф и з м а в м е щ а ю щ и х п о р о д.

Такая зависимость прослеживается для районов с особо интенсивными дислоцированностью и метаморфизмом пород. Например, в таких нефтеносных провинциях, как Карпатская, Апеннинская, где развита «полная» (в отличие от «прерывистой») складчатость,

сопровождающаяся заметным региональным метаморфизмом пород, наблюдаются определенные характерные черты: значительная однородность свойств нефтей, слабая зависимость их от глубины залегания, небольшие плотности и высокая парафинистость нефтей, предельный характер их углеводородного состава. Нефтеносные провинции подобного типа относительно редки. К ним можно отнести также северные районы Калифорнии, некоторые районы запада Канады и Скалистых гор США.

Универсальное влияние тектонического фактора выявляется при помощи особых условных параметров — геотектохронобат [5, 28]. Геотектохронобата вычисляется по следующей формуле:

$$ГТХБ = \frac{ABC}{10},$$

где A — глубина залегания нефти в км;

B — абсолютный возраст вмещающих отложений в млн. лет;

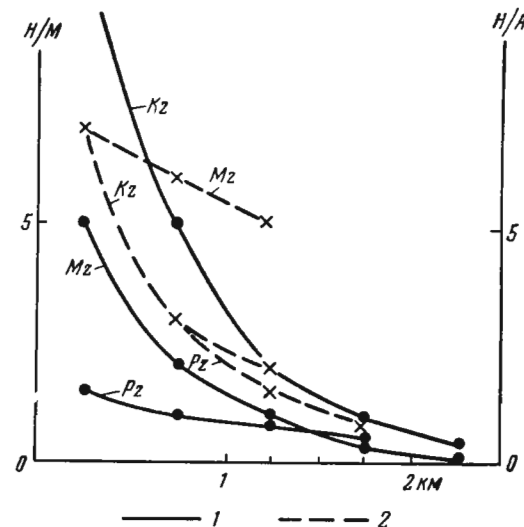


РИС. 9. Зависимость углеводородного состава нефтей от глубины залегания.

1 — отношение между нафтеновыми и метановыми углеводородами в нефтях; 2 — отношение между нафтеновыми и ароматическими углеводородами в лигроиновых фракциях нефтей.

C — коэффициент, условно характеризующий степень дислоцированности района (для платформ он равен 1, для областей переходного характера — 5, для складчатых областей со складчатостью прерывистого типа — 10, для областей полной складчатости — 20; все эти числа условны).

В табл. 13 приведены средние значения геотектохронобат и средние величины отношения нафтеновых и метановых углеводородов, соответствующие тем же градациям геотектохронобат, для 65 нефтей из разных нефтеносных областей мира.

ТАБЛИЦА 13

Средние величины отношения нафтеновых и метановых углеводородов для дистиллятов (до 550° C) нефтей с различными значениями геотектохронобат [5]

Градация геотектохронобат	Число нефтей	Средняя геотектохронобата	Отношение цикланы/алканы
0—10	12	6	4,1
11—20	14	16	2,6
21—50	25	32	1,0
51—100	9	64	0,5
Более 100	5	200	0,1

Связь между геотектохронобатами и величиной отношения нафтеновых и метановых углеводородов иллюстрирует также рис. 10 [32].

По данным табл. 13 и рис. 10 можно заключить, что с увеличением геотектохронобат происходит переход от нафтеновых нефтей к метановым. Сущность этой зависимости заключается в том, что интенсивность дислокаций влияет на состав нефтей в том же направлении, в котором проявляется влияние возраста и глубины залегания.

Из сказанного выше можно заключить, что три фактора: 1) возраст, 2) глубина и 3) дислоцированность и метаморфизм пород, действуют в одном направлении и имеют важнейшее значение. Для отдельных месторождений и районов решающую роль играют глубины залегания, для всего мира в целом — возраст с поправкой на тектонический фактор.

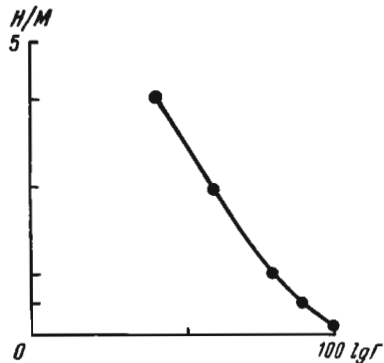


РИС. 10. Зависимость показателя цикличности нефтей (отношения между нафтеновыми и метановыми углеводородами) от геотектохронобаты Г.

глубины залегания, для всего мира в целом — возраст с поправкой на тектонический фактор.

Существование зависимости состава нефтей от состава вмещающих пород до сих пор не доказано (если не считать зависимости от сульфатности пород, о чем будет сказано ниже). Возможно, что в будущем, когда накопится достаточный материал по минералогическому составу глин и глинистых фракций песчано-алевритовых пород, слагающих нефтеносные свиты, такая зависимость будет прослежена но уже сейчас ясно, что она не может иметь существенного значения.

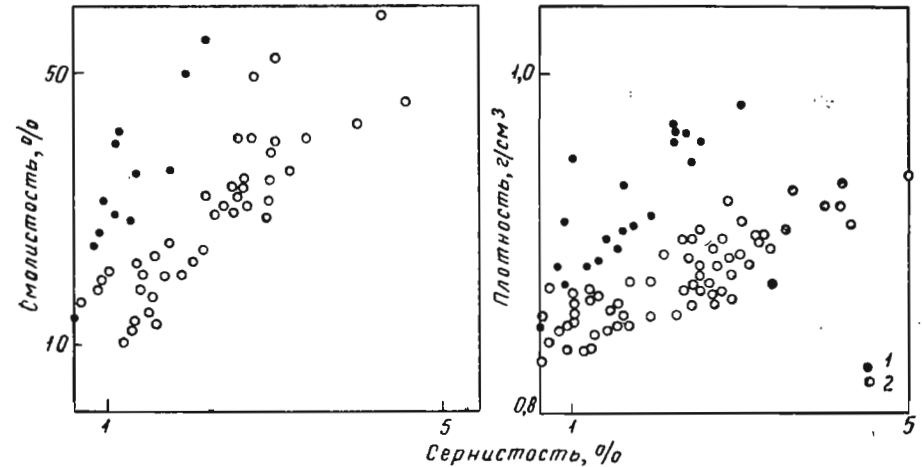


РИС. 11. Зависимость сернистости нефтей от состава сопутствующих вод. 1 — нефти из районов, где развиты щелочные воды; 2 — нефти из районов, где развиты жесткие воды.

Немаловажное значение имеет зависимость состава нефтей от гидрогеологических условий, хотя она и является второстепенной.

Роль гидрогеологических условий особенно заметна в размещении высокосернистых нефтей. Исследование геолого-геохимических условий размещения в недрах высокосернистых (с содержанием серы более 1%) нефтей приводит к выводу, что эти нефти повсюду приурочены преимущественно к тем свитам (участкам), в которых происходит относительно интенсивная циркуляция вод, содержащих сульфаты (а также к районам, где выше по разрезу развиты сульфатные породы — гипсы и ангидриты) [5, 29].

Существенное значение, по-видимому, имеет химический состав вод. На рис. 11 показана связь между сернистостью нефтей, с одной стороны, и их смолистостью и плотностью, с другой стороны, отдельно для районов с преобладанием щелочных вод и для районов, где развиты жесткие воды (взяты только высокосернистые нефти) [29]. Рассмотрение графиков (рис. 11) приводит к выводу о существовании двух классов сернистых нефтей. Первый класс представлен нефтями из районов с преобладанием жестких вод, второй — нефтями из районов с преобладанием щелочных вод. Для первого класса

характерно более быстрое возрастание сернистости с увеличением плотности и смолистости, чем для второго.

В табл. 14 приведены величины сернистости нефтей (только сернистых, т. е. содержащих более 0,5% серы) для различных сочетаний важнейших геолого-геохимических условий [5, 29]. Так как прямых данных о скорости циркуляции вод в нефтеносных породах очень мало, то приходится использовать различные косвенные показатели — проницаемость коллекторов, положение их по отношению зон создания напора и т. п.

ТАБЛИЦА 14

Сернистость нефтей в различных геолого-геохимических условиях [29]

Геолого-геохимические условия	Сернистость нефтей, %		Число проб
	максимальная	средняя	
1. Гипсы в нефтеносной свите или выше по разрезу. Коллекторы особо повышенной проницаемости (карбонатные толщи, раздробленные зоны). Воды жесткие	6,3	2,5	90
2. Гипсы в нефтеносной свите или выше по разрезу. Обычные коллекторы (песчаники, маломощные нетрещиноватые известняки). Воды жесткие	2,5	1,3	35
3. Гипсов нет. Коллекторы особо повышенной проницаемости (мощные трещиноватые карбонатные толщи, раздробленные зоны и т. п.). Воды жесткие	5,3	2,4	24
4. Гипсов нет. Коллекторы особо повышенной проницаемости (раздробленные зоны и т. п.), близость зон создания напора, интенсивность инфильтрации атмосферных осадков. Воды щелочные	3,0	1,4	45

Данные, приведенные в табл. 14, подтверждают важнейшую роль гидрогеологических факторов в изменении сернистости нефтей. Средняя сернистость при особо благоприятных свойствах коллекторов и отсутствии гипсов (см. п. 3 в табл. 14) значительно выше, чем при наличии гипсов, но в обычных коллекторах (см. п. 2). Средняя сернистость нефтей при наличии жестких вод (см. п. 3) выше, чем при наличии щелочных вод, когда другие условия аналогичны (см. п. 4). Если нет ни одного из упомянутых благоприятных факторов, нефти с повышенной сернистостью не встречаются (малосернистые нефти в табл. 14 не включены).

Помимо сернистости, гидрогеологические условия в некоторых случаях существенно сказываются и на других свойствах нефтей. Однако выявить их влияние весьма трудно. Например, в тех случаях,

когда влияние глубины залегания и влияние гидрогеологических условий не должны совпадать, соответствие между изменениями по разрезу свойств вод и свойств нефтей, как правило, не наблюдается [5]. По площади нефтеносных горизонтов также констатируются разные и противоположные соотношения различных свойств нефтей и вод.

В общем нет оснований считать гидрогеологические условия главным фактором изменения состава нефтей, кроме изменения сернистости.

Вопрос о зависимости состава нефтей от направления и характера миграции нефти, формирующей и разрушающей залежи, сложен и пока еще слабо изучен.

В ряде районов (например, на Апшеронском полуострове, в Поволжье, Прикамье, Оклахоме, Марокко) намечается связь между размещением в недрах различных по составу нефтей и направлением боковой миграции, формирующей залежи. При этом параллельно вероятному направлению миграции нефти становятся более тяжелыми. Там, где имеются соответствующие данные (Апшерон и Самарская Лука), в том же направлении в нефтях увеличивается содержание наф-

тенов, а в бензинах уменьшается содержание метановых и ароматических углеводородов (рис. 12). Однако следует иметь в виду, что во всех районах, о которых идет речь, направление миграции совпадает с уменьшением глубины залегания. Характер изменения нефтей, как видно из изложенного выше, здесь соответствует тому, что должно быть при изменении глубины. Поэтому, весьма вероятно, влияние обоих факторов взаимно накладывается. Кроме того, по-видимому, имеет значение не только направление миграции нефти, но и длительность и число фаз (этапов) этой миграции.

Влияние вертикальной миграции нефти, происходящей преимущественно по трещинам, в связи с тем, что она иногда достигает атмосферы, а иногда не достигает ее, бывает различным. В первом случае по направлению миграции может наблюдаться утяжеление нефтей, особенно расположенных в непосредственной близости от каналов миграции. Подобные явления констатированы в ряде месторождений [5]. Во втором случае, т. е. когда в результате миграции происходит частичный переток нефтей из нижних пластов в верхние, по направлению миграции могут уменьшаться плотность

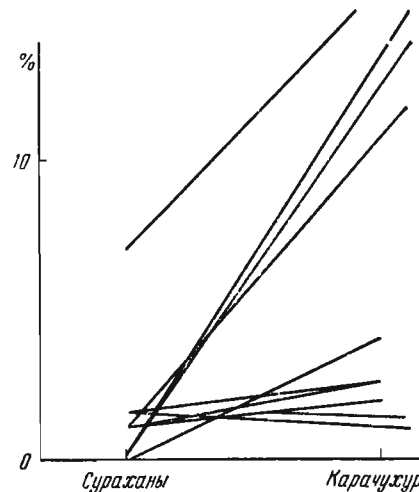


РИС. 12. Изменение содержания ароматических углеводородов в бензинах нефтей по простиранию отдельных горизонтов Апшеронского полуострова.

нефтей и их смолистость или же свойства нефтей по разрезу могут быть приблизительно одинаковыми. Последнее наблюдается в ряде нефтяных месторождений, отличающихся сильной дизъюнктивной нарушенностью [5].

В общем необходимо подчеркнуть, что связь состава нефтей с направлениями вертикальной миграции констатируется лишь как исключение, нарушающее основные закономерности, описанные выше. Признаки такого явления заметны лишь в двух-трех десятках из нескольких сотен исследованных нефтяных месторождений [5].

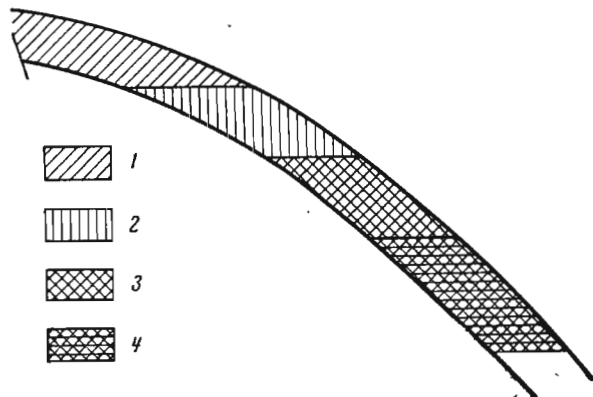


РИС. 13. Плотность нефтей в свите ПК Сураханского месторождения.

Зоны распространения нефтей средней плотности: 1 — 0,8850 г/см³; 2 — 0,8853 г/см³; 3 — 0,8877 г/см³; 4 — 0,8905 г/см³.

Что касается влияния боковой миграции, то оно остается еще недостаточно ясным.

Совершенно особую закономерность представляет дифференциация нефтей внутри залежей.

Вообще говоря, в большинстве месторождений дифференциация нефтей внутри залежей констатируется. Возможно, это объясняется лишь недостаточностью наблюдений. Там, где дифференциация нефтей внутри залежей прослеживается, в огромном большинстве случаев наблюдается увеличение плотности нефти с глубиной (положительный пластовый градиент плотности нефти *, т. е. внутри залежей преобладающая закономерность противоположна той, которая установлена для разрезов многопластовых месторождений (см. выше).

Можно выделить несколько типов дифференциации нефтей внутри залежей.

1-й тип — «классический» — более или менее равномерное увеличение плотности нефти с глубиной по всей высоте залежи. Пример этого типа показан на рис. 13.

2-й тип — заметное нарастание плотности нефти во всем диапазоне глубин внутри залежи, но с сильным ростом градиента в непосредственной близости от нефтеводяного контакта (вплоть до наличия у этого контакта полутвердого асфальтоподобного слоя).

3-й тип — отсутствие заметных различий в свойствах нефтей в пределах основной части залежи и наличие асфальтоподобного слоя (мощностью до 10 м, а возможно, и больше) у нефтеводяного контакта.

4-й тип — однородность нефти в пределах залежи, отсутствие дифференциации. Залежи 3-го и 4-го типов характерны для платформенных месторождений, в то время как первые два типа представлены преимущественно в

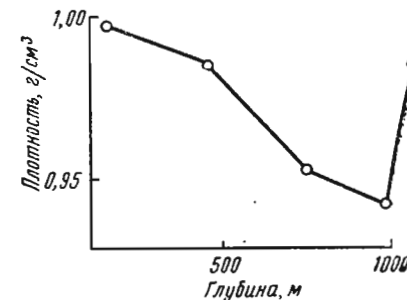


РИС. 14. Пример аномального изменения плотности нефти внутри залежи (по В. С. Мелик-Пашаеву).

месторождениях складчатых областей.

5-й тип — отрицательный пластовый градиент плотности нефти в залежи, аномальный случай. Часть таких немногочисленных залежей представлена залежами в пластах, выходящих на дневную поверхность и запечатанных в головах асфальто-кировыми «пробками». Пример дифференциации данного типа, осложненной утяжелением нефти у контакта с подошвенной водой, представлен на рис. 14.

Принципиальная схема типов дифференциации нефтей внутри залежей изображена на рис. 15.

Дифференциация нефтей внутри залежей обычно выражена тем сильнее, чем больше высота залежи. При малой высоте последней дифференциация обычно слабая. Изменения нефтей вблизи

РИС. 15. Принципиальная схема типов дифференциации нефти внутри залежей. 1 — 5 — типы дифференциации.

нефтеводяных контактов носят специфический характер, т. е. по существу изменения нефтей внутри залежи по всей ее высоте

* По другим показателям данных почти нет.

и вблизи контакта с подстилающими ее водами подчинены совершенно разным закономерностям.

Что касается попутных газов и конденсатов нефтегазовых залежей, то по ним имеется сравнительно мало данных и эти данные недостаточно надежны ввиду неоднородности условий отбора проб газов и конденсатов из нефтеносных пластов и различия физических условий в этих пластах.



РИС. 16. Связь между углеводородным составом газов и содержанием метановых углеводородов в легких фракциях нефтей тех же пластов.

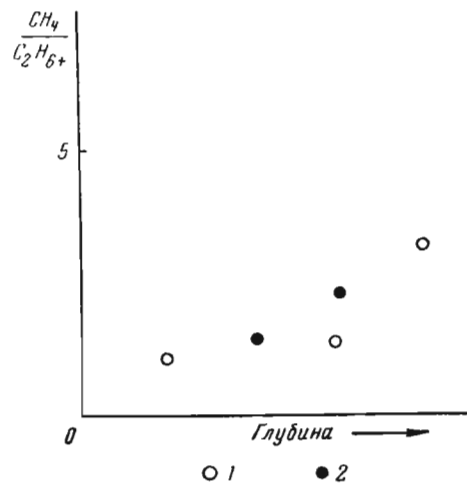


РИС. 17. Изменение «сухости» — «жирности» газов по разрезу месторождения Палвангаш. 1 — газ, растворенный в нефти; 2 — газ свободный.

Однако определенные соответствия состава нефтей и состава сопутствующих им газов все же намечаются.

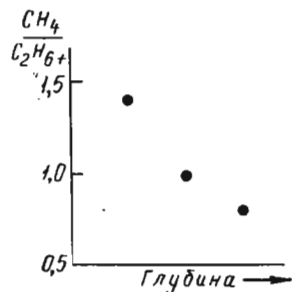


РИС. 18. Изменение «сухости» — «жирности» газов по разрезу месторождения Иабаскент.

Наибольший интерес представляет углеводородная часть газов нефтегазовых залежей, во-первых, потому, что она является главной их составной частью, во-вторых, потому, что углеводородные газы можно рассматривать как газовую фракцию нефтей. Углеводороды составляют, как правило, не менее 40% в газах нефтегазовых залежей, обычно же они там преобладают. Из других газов большое место могут занимать азот и углекислый газ.

Основной характеристикой углеводородного состава газов может служить количественное отношение метана к более тяжелым углеводородам $\frac{CN_4}{C_2H_6+}$ — показатель «сухости» газа. Эта величина связана с характером нефти: она находится в обратной зависимости от содер-

жания метановых углеводородов в легких фракциях нефтей тех же пластов (рис. 16). Чем более предельный характер имеет бензин, тем жирнее газ. Причина этого явления заключается в большей упругости паров низших метановых углеводородов по сравнению с низшими нафтенами (практически отсутствующими в составе газов).

Но углеводородный состав попутных газов зависит и от других факторов, еще недостаточно изученных.

В некоторых месторождениях вниз по разрезу уменьшается жирность (увеличивается сухость) попутных газов (рис. 17). В других месторождениях жирность попутных газов вниз по разрезу, наоборот, возрастает (рис. 18).

К сожалению, определить относительную распространенность и характерные условия этих двух типов закономерностей пока за недостатком материала не представляется возможным. Кроме того, большие трудности, как отмечено выше, связаны с несопоставимостью состава попутных нефтяных газов, пробы которых отбираются не в одинаковых физико-химических условиях.

Рост жирности попутных газов вниз по разрезу, насколько можно заметить, сопровождается обычным ростом «метанизации» нефтей в этом же направлении. Противоположные случаи наблюдаются там, где нет существенных различий нефтей по разрезу, либо там, где находятся очень легкие (вероятно, наиболее богатые метановыми углеводородами) нефти.

Имеются данные о росте в газах залежей с увеличением возраста содержания азота, а также гелия [38 и др.].

По газовым конденсатам из нефтегазовых залежей пока еще нет материалов, достаточных для выяснения каких-либо геохимических закономерностей.

Геохимические процессы изменения и превращения нефтей

Рассмотренные выше геохимические закономерности размещения нефтей различного состава в недрах обусловлены определенными геохимическими процессами изменения и превращения нефтей.

Среди природных процессов, изменяющих состав нефтей, основное значение имеют: 1) метаморфизм; 2) окисление; 3) осернение; 4) физическое фракционирование.

Метаморфизм нефтей — те изменения нефтей, которые происходят по мере погружения нефтесодержащих пород, с увеличением глубины залегания и температуры, параллельно метаморфизму осадочных пород и подземных вод.

Необходимо, однако, отметить, что метаморфизм нефтей (как и подземных вод) совпадает во времени и пространстве лишь с начальной стадией метаморфизма вмещающих пород, называемой также «поздним диагенезом» и «катагенезом»; на стадии же собственно

метаморфизма пород, т. е. при переходе осадочных пород в метаморфические, нефти уже полностью разрушаются.

В основе метаморфизма нефтей лежат самопроизвольные изменения состава нефтей в обстановке отсутствия окислителей, обусловленные имеющимся запасом потенциальной химической энергии, направленные в сторону снижения свободной энергии. Процесс активируется повышенными температурами и природными катализаторами. Ввиду этого процесс обычно называют *термокатализом* или *термокатализом* метаморфизмом или термокатализом превращениями нефтей.

Изучение метаморфизма нефтей включает термодинамический анализ, лабораторные эксперименты и исследование некоторых геохимических закономерностей размещения различных нефтей.

Термодинамика природных превращений нефтей изучалась П. Ф. Андреевым [2, 5, 24 и др.].

Термодинамический анализ основных процессов изменения компонентов нефтей приводит к выводу о том, что в обстановке залегания нефтеносных отложений (где почти нет окислителей, а температура находится в пределах первых двух сотен градусов выше 0° С) смесь нефтяных, ароматических и метановых углеводородов должна развиваться в определенном направлении. Должны происходить следующие процессы: распад и дециклизация нафтенных, образование метановых углеводородов, образование ароматических углеводородов (с частичной циклизацией последних до нерастворимого состояния) и как результат всего этого денафтизация и метанизация смеси углеводородов, потому что эти изменения соответствуют снижению свободной энергии [5].

Для нефтяных углеводородов в обстановке нефтеносных отложений термодинамически наиболее выгодным процессом превращения является раскрытие цикла с присоединением водорода, поступающего из постороннего источника, в результате чего образуются метановые углеводороды. Источником водорода может быть главным образом внутрисистемное перераспределение (диспропорционирование) водорода как между отдельными компонентами нефти, так и внутри отдельных молекул некоторых компонентов ее (например, гибридных углеводородов).

Метановые углеводороды тоже способны к превращениям, преимущественно к распаду.

Энергетически выгоден также переход от изометановых углеводородов к нормальным отщеплениям боковых цепей, связанный с разукрупнением молекул: в результате распада более сложных изометановых углеводородов могут образоваться низкомолекулярные нормальные представители класса алканов.

При превращениях высших метановых углеводородов могут возникать в некотором количестве и ароматические ядра.

Ароматические углеводороды имеют тенденцию преимущественно к конденсации. При этом конденсация должна протекать легче для

алкилзамещенных представителей, труднее — для голоядерных (бензол и т. п.), которые, следовательно, более устойчивы.

Конечными продуктами превращений исходной смеси служат метильные группы и ароматические ядра [4].

Указанные выше процессы превращений углеводородов требуют значительных энергий активации, без снижения которых скорости их протекания очень малы. Снижение энергии активации превращений может происходить за счет катализа.

Каталитическая активность различных природных глин и иных пород в отношении превращений углеводородов и других органических соединений изучалась в последнее время многими исследователями [5, 9, 10, 53 и др.].

В табл. 15 и 16 приведены некоторые результаты экспериментов по изучению каталитической активности глин и других пород (по А. И. Богомолу и др.).

ТАБЛИЦА 15

Каталитическая активность пород северо-восточного Кавказа в отношении дегидратации триметилкарбинола [5]

Порода	Остаток, не растворимый в соляной кислоте, %	Содержание глинистых фракций, %	Количество дегидратированного триметилкарбинола, %
Глина известковистая	92,6	90,3	47,4
Глина алевритовая	90,8	71,9	31,0
Алеврит серый	97,2	42,0	24,0
Мергель	20,8	19,9	1,6
Стекло (контроль)	—	—	0,1

ТАБЛИЦА 16

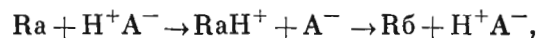
Каталитическая активность пород в реакции превращения дифенилэтана [5]

Катализатор	Выход бензола на исходный дифенилэтан, %
Без катализатора	0,0
Синтетический алюмосиликат	25,7
Асканит, активированный кислотой	21,8
Неактивированный асканит (монтмориллонит)	13,1
Глина каолиновая (майкоп, Дагестан)	7,2
» иллитовая (майкоп, Дагестан)	3,7
» синяя (кембрий, Ленинградская область)	2,6
» иллитовая (чокрак, Дагестан)	0,8
» монотермитовая (чокрак, Дагестан)	0,5
Песок кварцевый	0,0
Карбонатная порода	0,0

Из данных табл. 15 и 16 следует, что каталитическая активность пород явно возрастает с увеличением содержания в них глинистых фракций. С увеличением карбонатности каталитическая активность пород уменьшается. Каталитические свойства глин зависят также от их минералогического состава.

Достаточно материала для суждения о зависимости каталитической активности глин от их минералогического и химического состава и степени метаморфизации сейчас нет.

По современным представлениям каталитическая активность гидроалюмосиликатных минералов глин обусловлена наличием подвижных адсорбированных ионов водорода. Отдавая эти протоны углеводородным молекулам, катализатор переводит последние в состояние неустойчивых карбоний-ионов, подвергающихся внутримолекулярной перестройке или реагирующих с другими углеводородными молекулами, после чего протоны возвращаются катализатору. Процесс может быть изображен следующей схемой [5]:



где Ra — реагирующая углеводородная молекула;

H^+ — протон;

A^- — сопряженное с протоном основание (в составе алюмосиликата);

Rb — продукт реакции.

Исходя из того, что в основе каталитической способности минералов глин лежит наличие у них свободных протонов, можно заключить, что эта способность должна снижаться в случае замещения водорода металлическими ионами. Активация обработкой кислот (табл. 15) и состоит в увеличении в породе количества свободных протонов. Однако каталитической активностью обладают и неактивированные глины, в том числе глины, содержащие значительное количество воды. Так, по данным А. И. Богомолва природные глины с влажностью 4—14% обладают значительной каталитической активностью в отношении полимеризации изобутилена при 140° С [5].

Экспериментальные исследования каталитических превращений нефтяных фракций и отдельных химических соединений, входящих в состав нефтей, в условиях, близких к природным, проводились главным образом А. Ф. Добрянским и его сотрудниками [5, 22 и др.].

Результаты лабораторных экспериментов показали, что при невысоких температурах с алюмосиликатными катализаторами, в том числе неактивированными природными глинами, происходят декарбонилирование кислот с образованием характерных для нефтей углеводородов, дециклизация нафтен, образование метановых углеводородов за счет дециклизации и отщепления боковых цепей от высших нафтен и высших нафтен-ароматических углеводородов, деалкилирование ароматических углеводородов и некоторые дру-

гие изменения, а в итоге наблюдаются образование легких фракций и общее снижение плотности смесей [5].

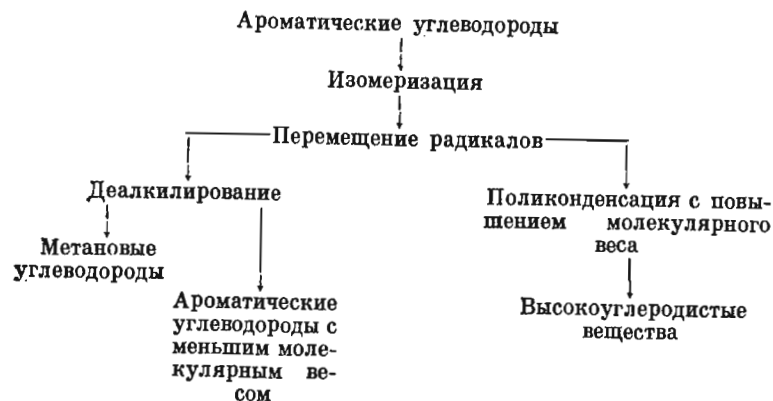
Лучше всего экспериментально изучены термокatalитические превращения ароматических углеводородов. А. Ф. Добрянский [15, стр. 348—349] следующим образом формулирует основные закономерности этих превращений:

1) при термокatalитическом превращении алкилбензолов всегда образуются алкилбензолы ближайшего низшего замещения и ближайшего высшего замещения;

2) термокatalитическое превращение алкилбензолов совершается тем легче, чем больше масса радикала;

3) отщепление радикалов от алкилароматических углеводородов при термокatalизе зависит от величины радикала и становится заметным для радикалов $C_5 - C_6$.

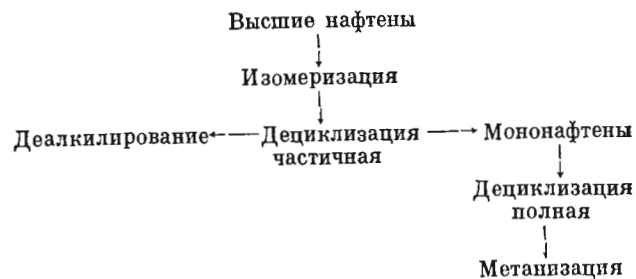
Общая схема превращения ароматических углеводородов по А. Ф. Добрянскому имеет следующий вид [5, стр. 349]:



Таким образом, продуктами термокatalитических превращений ароматических углеводородов являются, с одной стороны, метановые углеводороды и низшие ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и т. п.), накапливающиеся преимущественно в бензиновых фракциях, с другой стороны, высокоуглеродистые поликонденсированные молекулы, например типа асфальтенов, плохо растворимые и вследствие этого выпадающие из нефти с образованием твердых минералов; в пределе последние могут дать графит.

Термокatalитические превращения нафтенных углеводородов согласно материалам экспериментов] состоят, во-первых, в изомеризации шестичленных систем, а во-вторых, в раскрытии циклов с образованием метановых, а также высших ароматических углеводородов.

Общую схему превращений нафтен А. Ф. Добрянский изображает так [5, стр. 354]:



Метановые углеводороды в отношении термокаталитического превращения почти не исследованы.

При превращении твердых углеводородов (парафина и церезина), как показывают эксперименты, образуются предельные углеводороды и смолистые вещества, а также ароматические [5].

Проведенное А. Ф. Добрянским и его сотрудниками [5] исследование термокаталитического превращения (при 250° С в течение 32 ч) масляной фракции нефти месторождения Пирауз, выкипающей в пределах 450—550° С, показало, что в этих условиях получается смесь, кипящая при значительно меньших температурах, чем исходная фракция. 70% полученных продуктов перегонялось ниже температур кипения исходного масла, и в числе их было свыше 10% светлых фракций. До опыта масло содержало 16,7% метановых, 74,2% нафтеновых и 9,1% ароматических углеводородов. Та же фракция, выделенная из продуктов превращения, состояла из 44% метановых, 47% нафтеновых и 9% ароматических углеводородов. Во фракциях, кипящих ниже 450° С, вновь появилось 24,5% метановых, 37,1% нафтеновых, 10,6% ароматических. Следовательно, резко понизилось в целом количество нафтенов, резко повысилось количество метановых углеводородов, а количество ароматических изменилось незначительно.

Опыты по термокаталитическому превращению некоторых других нефтяных фракций дали в общем сходные результаты.

Имеющиеся материалы по превращению сернистых соединений над алюмосиликатными катализаторами свидетельствуют, что такие превращения ведут к выделению серы в виде сероводорода, образованию различных углеводородов, иногда стойких сернистых соединений типа тиофенов, тиантронов и других кольчатых структур [5], а в целом — к обессериванию нефтяных фракций.

Среди рассмотренных выше геохимических закономерностей размещения нефтей разного состава в недрах ряд закономерностей, несомненно, связан с процессами термокаталитического метаморфизма нефтей.

Во-первых, к числу таких закономерностей относятся зависимости углеводородного состава нефтей от возраста вмещающих отложений: увеличение с возрастом содержания в нефтях метановых углеводородов за счет нафтеновых, нормальных метановых за счет изомеров и т. п. (табл. 8, 9, 10, 12, рис. 4, 5, 6). Эти изменения нефтей

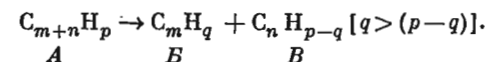
с возрастом вполне соответствуют тем превращениям, которые предусматриваются термодинамикой и выявляются экспериментами.

Во-вторых, с термокаталитическим метаморфизмом нефтей связаны некоторые зависимости состава нефтей от глубины залегания и, следовательно, от температуры. Уменьшение с глубиной количественного соотношения в нефтях между нафтеновыми и метановыми углеводородами (табл. 12) имеет тот же характер, что и уменьшение его с возрастом. Кроме того, метаморфизмом обусловлена такая важная закономерность, как увеличение с глубиной содержания ароматических углеводородов в легких фракциях нефтей (табл. 12), тоже соответствующая тем изменениям, которые должны быть по данным термодинамики и лабораторных экспериментов.

В-третьих, с метаморфизмом связана зависимость состава нефтей от дислоцированности пород, аналогичная зависимостям от возраста и глубины (табл. 13, рис. 10). Причина повышения метаморфизации нефтей с увеличением степени дислоцированности пород заключается, вероятно, во влиянии дополнительного тепла, выделяющегося в результате трения при послойном перераспределении материала в процессе складкообразования: некоторое временное повышение температуры при складкообразовании ускоряет метаморфизм нефтей.

Таким образом, все имеющиеся данные свидетельствуют, что метаморфизм нефтей состоит по преимуществу в перераспределении водорода и в превращении нефтей циклического состава в нефти алифатического состава, сопровождающемся образованием легких фракций и общим снижением плотности. При этом параллельно с преобладающим процессом разукрупнения молекул происходит в подчиненном количестве образование обедненных водородом крупных молекул, постепенно теряющих растворимость в смеси и переходящих в состав пород в виде высокоуглеродистых минералов.

Процесс метаморфизма нефтей может быть иллюстрирован следующей схемой [34]:



Здесь в конечном счете вещество *B* может перейти в газовую фазу (в пределе $m = 0$, т. е. *B* — чистый водород, однако в действительности процесс, по-видимому, не заходит далее образования метана, для которого $m = 1$), вещество *B* — в твердую (в пределе $p = q$, т. е. чистый углерод, графит).

Следовательно, завершением метаморфизма нефтей является прекращение существования жидких нефтей с распадом их на газ (метан) и твердые минералы (графит).

Влияние метаморфизма на состав нефтей очень велико. Поскольку речь идет об углеводородном составе нефтей (и особенно их легких фракций), роль метаморфизма имеет исключительное или во всяком случае весьма важное значение.

Отмеченная выше зависимость изотопного состава углерода нефтей от возраста тоже, по-видимому, является следствием процессов

метаморфизма, в ходе которого происходит фракционирование изотопов С (С. Силверман, устное сообщение).

Вопрос о том, на какой стадии существования нефтей метаморфизм оказывает наибольшее действие — на стадии дисперсного вещества в породах или уже в залежах, остается пока не решенным.

В том, что метаморфизму подвергаются дисперсные органические вещества в осадочных породах (включающие «микротопо нефть»), не приходится сомневаться. В данном случае процесс метаморфизма нефтей представляется как непосредственное продолжение процесса нефтеобразования, с которым он сходен по своей сущности и направленности. По-видимому, нефти при формировании залежей в разных случаях могут находиться на различных этапах превращения и иметь неодинаковый состав.

Однако есть некоторые доказательства того, что метаморфизм нефтей продолжается в значительных масштабах также в залежах. Существенные факты, противоречащие возможности метаморфизма нефтей в залежах, отсутствуют. Сущность метаморфизма до и после образования залежей нефти остается одной и той же.

Метаморфизм нефтей охватывает различные стадии их существования: он начинается до формирования нефтяных залежей и продолжается до времени, когда нефть исчезает, а остаются газ и твердые минералы углерода.

Переход нефтей преимущественно циклических в нефти преимущественно алифатические происходит в зоне существования большинства промышленных нефтяных залежей.

О к и с л е н и е нефтей является процессом, во многом противоположным их метаморфизму. Если метаморфизм нефтей сопровождается погружением и метаморфизм (в широком смысле, т. е. включая катагенез) вмещающих осадочных пород, то окисление нефтей связано с геотектоническими колебательными движениями положительного знака (разумеется, не с любыми, но при достаточной их амплитуде) и сопровождается гипергенными изменениями вмещающих пород; оно входит в число процессов г и п е р г е н е з а.

Если метаморфизм нефтей теоретически должен быть повсеместным, то окисление возможно только при некоторых условиях, при наличии определенных агентов окисления.

Окисление нефтей в природе может происходить либо за счет свободного молекулярного кислорода (аэробное окисление), либо за счет связанного кислорода сульфатов и некоторых других соединений (анаэробное окисление). Аэробное окисление можно подразделить на окисление за счет кислорода воздуха и окисление за счет кислорода, растворенного в подземных водах. Анаэробное окисление можно подразделить, во-первых, по характеру соединения, в котором связан кислород (сульфаты, нитраты и др.), во-вторых, по признаку биохимического или абиохимического характера процесса.

Аэробное окисление нефтей ограничивается зоной, в пределах которой имеется молекулярный кислород. По мере движения вглубь литосферы количество растворенного в водах молекулярного кисло-

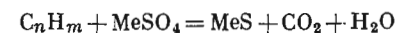
рода уменьшается, и на глубине не более нескольких сотен метров он исчезает полностью, расходуясь на окисление органических веществ, рассеянных в породах и водах, и связываясь различными минералами. Обычно предельные глубины, которых может достигать молекулярный кислород, много меньше указанных максимальных, а вообще они зависят от гидрогеологических и геохимических условий. Промышленная нефтеносность в зоне распространения растворенного кислорода, очевидно, имеет место лишь в очень редких случаях. Поэтому можно считать, что в изменении состава нефтей, наблюдаемых в промышленных скоплениях, аэробное окисление большой роли не играет. Оно действует в основном уже при полном разрушении нефтяных скоплений и образовании из них залежей асфальтов и т. п.

На состав нефтей в промышленных залежах существенно влияет анаэробное окисление.

Условиями анаэробного окисления нефтей являются наличие способных к восстановлению кислородсодержащих веществ, главным образом сульфатов, и существование специфических бактерий. Иногда, преимущественно в горно-складчатых областях, воды могут содержать значительные количества сульфатов на весьма больших глубинах, порядка нескольких километров. При биохимическом анаэробном окислении нефтей существенное значение приобретают факторы температуры, а также солености и химической реакции вод. Пределы развития бактерий по имеющимся данным определяются температурой выше 80—90° С, высокой соленостью (около 200 г/л) и кислой реакцией вод. Вопросы эти еще недостаточно изучены.

Если есть окислители, окисление углеводородов, вообще говоря, энергетически выгодно. При окислении углеводородов, так же как в процессе метаморфизма их в бескислородной среде (см. выше), происходит перераспределение составляющих их элементов; если в процессе метаморфизма углерод и водород выделяются в чистом виде (графит и свободный водород), то при окислении они выделяются в виде соединений с кислородом (углекислота и вода) [5]. В случае недостатка кислорода могут образовываться органические кислородные соединения.

При анаэробном окислении углеводородов за счет растворенных сульфатов по реакции



дополнительное количество энергии должно быть затрачено на высвобождение кислорода из соединения, в котором он находится (иона SO_4^{--}). Величины изменения свободной энергии, происходящего при данной реакции с различными органическими соединениями, показаны (по данным термодинамических расчетов) в табл. 17.

Из данных табл. 17 можно сделать вывод, что окисление нефтяных углеводородов за счет сульфатов термодинамически возможно

ТАБЛИЦА 17

Изменение свободной энергии различных веществ при окислении сульфат-ионом * [6]

Вещество	Изменение свободной энергии	Возможность реакции
Метан	+3,8	Невозможна
Этан	-1,6	Возможна
Бутан	-18,9	»
Декан	-50,9	»
Гексадекан	-79,2	»
Пентакозан	-120,2	»
Этилен	+1,2	Невозможна
Ацетилен	-49,4	Возможна
Циклопентан	-18,5	»
Циклогексан	-29,1	»
Бензол	-85,4	»
Нафталин	-39,5	»
Дифенил	-189,6	»
Пирен	-471,1	»
Фенол	-19,2	»

* При температуре 25° С и давлении 1 ат.

и эта возможность возрастает с увеличением молекулярного веса углеводородов. Однако следует учесть, что данные табл. 17 относятся к полному окислению до CO_2 и H_2O , а при образовании промежуточных продуктов снижение свободной энергии будет значительно меньше величин, приведенных в табл. 17. Поэтому можно ожидать, что при недостатке кислорода энергетически выгодным будет окисление лишь высокомолекулярных углеводородов. Кроме того, энергии активации реакций между углеводородами и сульфатами, по-видимому, довольно значительны (точные данные отсутствуют). Энергии активации могут быть снижены каталитическим действием и при биохимическом характере процесса.

Экспериментальные данные относятся главным образом к окислению молекулярным кислородом [5, 49 и др.]. Для метановых углеводородов, вообще довольно стойких к окислению, характерно преимущественное окисление изомеров по сравнению с нормальными формами. Нафтены при окислении дают в основном кислоты. Для ароматических углеводородов свойственно возрастание окисляемости с увеличением количества и длины боковых цепей, причем цепи дают кислые продукты, а ядра — смолистые вещества. Наибольшей склонностью к окислению обладают гибридные нафтенароматические углеводороды. В смесях голоядерные ароматические углеводороды и гибридные углеводороды тормозят окисление нафтен и алканов, давая продукты уплотнения в виде асфальтенов и подобных образований.

Опыты по аэробному бактериальному окислению углеводородов и нефтей, как и следовало ожидать, дали принципиально ту же картину [50, 52 и др.].

Наибольший интерес представляет экспериментальное изучение анаэробного микробного окисления нефтей. Результаты опытов [7, 35, 46 и др.] показали различия в зависимости от микробиологических условий. По данным [46] в результате анаэробного биохимического окисления происходило увеличение содержания метановых цепей за счет ароматических и нафтеновых колец, а также некоторое изменение состава смол и асфальтенов. По другим данным [7] отмечается некоторое уменьшение плотности нефтей и содержания в них смол (акцизных) и серы.

В общем результаты экспериментального изучения анаэробного биохимического окисления нефтей и их компонентов пока нельзя признать достаточно ясными.

Изучение материалов по геохимии нефтей, а также газов, вод и пород из нефтяных месторождений доставляет немало фактов, доказывающих протекание процессов анаэробного окисления нефтей за счет сульфатов. Однако далеко не ясен вопрос о том, насколько эти процессы влияют на изменения состава нефтей. Недостаточная теоретическая и экспериментальная изученность химизма таких изменений сильно затрудняет интерпретацию фактов, наблюдаемых в нефтяных месторождениях. Это сильно осложняется еще тем, что для высокомолекулярных и неуглеводородных компонентов нефтей, на которых, по всей видимости, окислительные изменения нефтей сказываются весьма значительно (например, образование смолисто-асфальтеновых продуктов уплотнения — см. выше), методика анализа разработана слабо и химическая изученность вообще мала. Так, имеются лишь разрозненные данные [18], касающиеся различий первичных и вторичных смол в нефтях и встречаемости в них смол окислительного происхождения (содержащих группировку $\text{C}=\text{O}$). Дальнейшая разработка этого вопроса имеет первостепенное значение.

Чрезвычайно важный факт влияния окислительных процессов на состав нефтей представляет существование в очень многих залежах у контакта с водами слоя (пленки) очень тяжелой нефти или асфальтоподобного вещества. Распространение химического влияния вод при наличии такого слоя на всю залежь трудно представить.

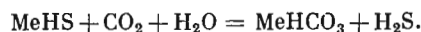
Общее заключение о роли окисления в геохимических процессах изменения и превращения нефтей следует делать с учетом явлений осернения нефтей, также связанных с окислительными процессами.

Значение осернения нефтей должно быть понятным хотя бы из того, что в настоящее время около $\frac{2}{3}$ мировой добычи нефти составляют нефти с содержанием серы выше 0,5%, сернистость которых (по всем данным) обязана вторичным процессам осернения.

Процесс осернения нефтей происходит за счет серы сульфатов и состоит из нескольких звеньев [5, 29]. Первым из этих звеньев является реакция окисления углеводородов кислородом сульфатов

с образованием гидросульфидов, схема которой дана выше (стр. 45). Таким образом, обязательным условием дальнейшего осернения нефтей служит реакция окисления части входящих в их состав углеводов, благодаря чему осернение и относится к комплексу окислительных процессов. Этим и объясняется связь сернистых нефтей с наличием сульфатных пород (гипсов и ангидритов) и с относительно повышенной степенью подвижности подземных вод, отраженная в табл. 14.

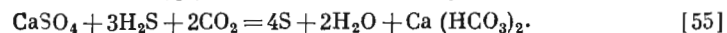
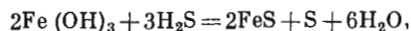
Образующиеся в результате взаимодействия углеводов и сульфатов гидросульфиды MeHS относительно устойчивы в условиях щелочной реакции (при $\text{pH} > 6$), в щелочных водах, и легко разлагаются в условиях кислой реакции, в жестких водах. Гидросульфидная сера, связываемая в щелочной среде с металлами, не участвует в осернении нефтей. В связи с этим общая и относительная осерненность у нефтей, залегающих в пластах с щелочными водами, меньше, чем у тех нефтей, которые контактируют с жесткими водами (рис. 11 и табл. 14). В жестких водах вторым звеном процесса служит разложение гидросульфидов с образованием молекулярно растворенного сероводорода по реакции



Далее следуют собственно процессы осернения нефтей, т. е. внедрение серы в углеводородные и другие молекулы, входящие в состав нефтей, с образованием сернистых соединений. К сожалению, эти процессы изучены пока очень слабо. Реакция непосредственно между сероводородом и нефтяными углеводородами с образованием сернистых соединений в условиях нефтеносных пластов термодинамически невозможна [6]. Однако есть данные, что воздействие сероводорода на некоторые предельные углеводороды с выделением низших гомологов и элементарной серы, например, по реакции



а также воздействие сероводорода на асфальтово-смолистые компоненты являются энергетически выгодными [6]. Образующаяся при этом элементарная сера уже может реагировать с углеводородами с образованием сернистых соединений. Свободная сера может образовываться также за счет окисления сероводорода окисными минералами железа, присутствующими в породах, или же растворенными в водах сульфатами соответственно по схемам



Превращение сероводорода в свободную серу тем или иным путем можно рассматривать в качестве следующего, третьего, звена общего процесса переноса серы из сульфатов в нефть.

Четвертым звеном будет собственно осернение нефтей, реакции между серой и углеводородами, образование органических сернистых компонентов нефтей. Термодинамические данные указывают,

что наиболее вероятно взаимодействие серы с высокомолекулярными углеводородами нефтей [6]. По экспериментальным данным осернение нефтей может протекать и в результате действия элементарной серы на низкомолекулярные углеводороды [16].

Химизм явлений, происходящих при внедрении серы в молекулы компонентов нефтей, еще далеко не ясен. По-видимому, при этом происходят в значительной мере процессы уплотнения, конденсации, повышения температур кипения компонентов нефти, увеличения содержания в нефтях асфальтово-смолистых веществ, содержащих серу. Смолистость сернистых нефтей прямо связана с их сернистостью.

По-видимому, при реакциях между серой и углеводородами нефтей играют роль и бактерии; возможно, их роль заключается в катализе этих процессов. Участие бактерий подтверждается увеличением в нефтях параллельно их степени осерненности содержания ванадиевых порфиринов (см. выше), веществ явно биохимического генезиса. Однако участие бактерий в процессе собственно осернения нефтей практически совершенно не изучено.

Из приведенной выше характеристики окисления и осернения нефтей можно сделать вывод, что влияние на состав нефтей окислительных процессов и особенно связанного с ними процесса осернения велико. Достаточно напомнить, что содержание сернистых соединений (включая серусодержащие смолы) во многих нефтях достигает десятков процентов (см. выше). В отношении малосернистых нефтей критерии степени окисленности недостаточно ясны и не вполне надежны.

Однако по всем данным влияние окисления и осернения на углеводородный состав нефтей, особенно если исключить неуглеводородные сернистые соединения при помощи поправки Каримова (см. выше), не является определяющим. Это видно, например, в табл. 7 и 8, где высокосернистые нефти в основном подчиняются общей закономерности изменения углеводородного состава нефтей в зависимости от возраста. Это следует также из рис. 4, где среди палеозойских нефтей преимущественно метанового состава (т. е. сильно метаморфизованных) имеется много высокосернистых, следовательно, подвергшихся на каком-то этапе окислительным изменениям. В то же время высокосернистые нефти встречаются среди мало метаморфизованных, преимущественно нефтеносных нефтей кайнозойского возраста (например, многие нефти Венесуэлы, Мексики).

Из физических и физико-химических процессов, влияющих на состав нефтей и его изменение, наибольшее значение имеют процессы гравитационной дифференциации нефтей, протекающие как внутри отдельных залежей, так и вне их, при струйной миграции нефтей.

Гравитационная дифференциация (фракционирование) нефтей при вертикальной их миграции приводит либо к более яркому проявлению, либо к нарушению обычных закономерностей изменения фракционного состава и смолистости нефтей с глубиной в пределах

месторождений (см. выше). Важно отметить, что при физической дифференциации меняются фракционный состав нефтей, содержание смол, общие свойства, но не химический состав узких фракций.

Гравитационная дифференциация (расслоение) нефтей внутри залежей представляет совершенно особый процесс. Существование его доказывается следующими фактами: 1) зависимостью степени дифференциации нефти от высоты залежи (см. выше); 2) различным характером изменений нефти внутри залежи и вблизи нефте-водяного контакта (то же); 3) случаями «ступенчатой» дифференциации нефти при сложной форме нефтеносного пласта и др. Подобно разделению (расслоению) газа, нефти и воды в пласте происходит расслоение по плотности и внутри нефтяной залежи. Большая часть смолистых веществ (иногда, по-видимому, и твердых углеводородов) скапливается в низу нефтяной залежи, а большая часть легких фракций — вверху.

Расчеты показывают, что для нефтей, одновременно содержащих много асфальто-смолистых компонентов и много легких компонентов и растворенный газ, следует ожидать заметного влияния силы тяжести [40]. Однако фактические величины градиентов изменения плотности нефтей внутри залежей в ряде случаев заметно превышают расчетные величины. По-видимому, реальные явления дифференциации более сложны и включают какие-то пока неизвестные элементы.

По предположению А. Ф. Добрянского при новообразовании легких метановых углеводородов в процессе термокаталитического метаморфизма нефти происходит коагуляция смолистых веществ с постепенным осаждением их и концентрацией в нижней части залежи, что может приводить к гравиметрическому расслоению нефтей в пластах. Экспериментально показано, что прибавление к нефти синтина (состоящего из метановых углеводородов) приводит к осаждению смол.

Возможно также, что значительную роль играет динамическая дифференциация нефти в процессе формирования залежей.

Основное направление геохимических превращений нефтей лучше всего выявляется по характеру зависимости углеводородного состава нефтей от возраста (см. выше). Из этой зависимости, а также из других данных следует, что главным направлением превращений нефтей в природе является метаморфическое, главным процессом изменения нефтей — их метаморфизм. Окисление, осернение и физическая дифференциация оказывают на состав нефтей главным образом локальные и незакономерные влияния, приводящие в ряде случаев к нарушению основных закономерностей.

Однако следует указать, что описанные выше геохимические закономерности выявляются на базе изучения углеводородного состава лишь жидких нефтей (отчасти газов), образующих залежи промышленного значения. Но известно большое число мелких залежей очень смолистых нефтей, обычно не разрабатываемых, а также много

скопления асфальтов и подобных им образований, химическая характеристика которых еще не полна. При учете состава всех этих веществ должна выявиться другая ветвь геохимических превращений нефтей, реализующаяся в ярко выраженных окислительных условиях (т. е. вне зоны существования огромного большинства промышленных залежей нефтей).

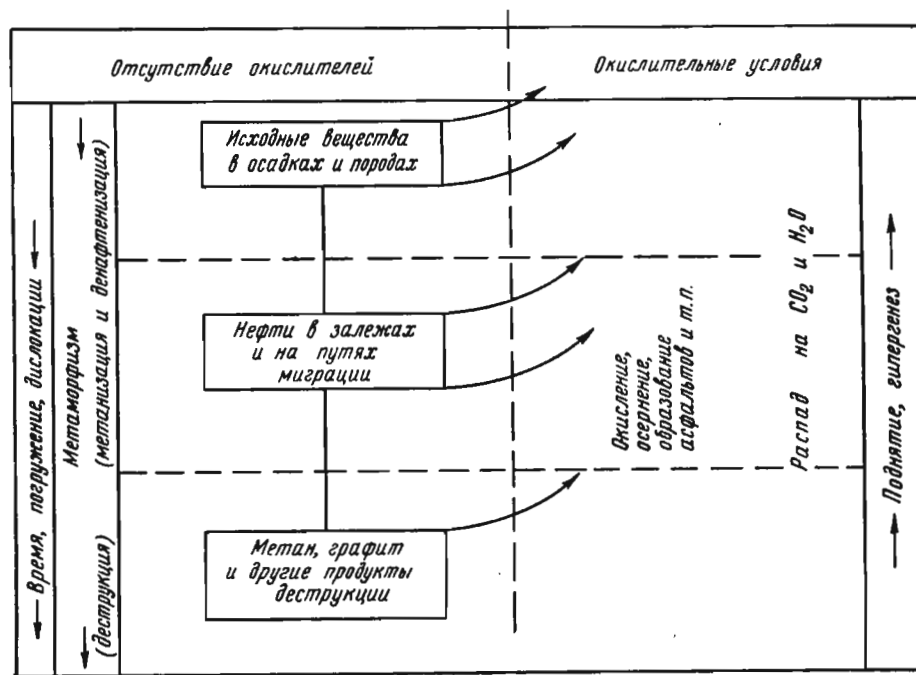


РИС. 19. Общая схема геохимических превращений нефтей.

На рис. 19 показана общая схема геохимических превращений нефтей. На схеме выделено главное направление геохимических превращений нефтей — метаморфическое, которое проходит от до-нефтяной стадии преобразующихся захороненных органических веществ через стадию нефтяных залежей к конечной стадии в виде метана и графита. Там же показано, что при окислительных условиях от этого основного «ствола» превращений на разных стадиях отходят боковые «ветви», приводящие к образованию твердых продуктов окислительных изменений нефтей или к полному разрушению нефтей — до углекислоты и воды. Осернение представляется разновидностью и следствием анаэробных окислительных изменений. Подвергаться окислительным изменениям могут нефти, имеющие разные степени метаморфизации. Существование высокосернистых битумов, сингенетичных пород (например, в доманике, в девоне Волго-Уральской нефтеносной области), указывает на то, что такие

отделе содержание последних не превышает 5% (рис. 21). Таким образом, если изменение углеводородного состава бензинов по разрезу здесь соответствует обычной закономерности, связанной с процессом метаморфизма нефтей (см. выше), то изменение плотности (и фракционного состава) нефтей имеет аномальный характер. Крайне легкие нефтеносные нефти с нефтеносными бензинами (до 78% нефтяных), залегающие в верхних горизонтах продуктивной толщи, можно считать лишь продуктами гравитационной дифференциации при вертикальной миграции исходной нефти вверх. Гораздо более метаморфизованный характер нефтей нижнего отдела (до 55% метановых углеводородов в бензинах против 10—15% и т. п. признаки) указывает на то, что обособление верхних нефтей от нижних произошло сравнительно давно [5, 30].

Таким образом, залегание более тяжелых нефтей с более метаморфизованными бензинами ниже легких нефтей с менее метаморфизованными бензинами указывает на формирование верхних залежей в результате вертикальной миграции.

При формировании залежей в результате длительной боковой миграции разная степень метаморфизации нефтей, залегающих на различных расстояниях от нефтесборного бассейна, может служить критерием длительности формирования залежей. Более метаморфизованные нефти в этом случае должны располагаться ближе к источнику питания. Соответствующие закономерные изменения нефтей по площади пластов сами могут указывать на роль боковой миграции и ее направление. Например, на Самарской Луке в пласте D_{II} содержание легких ароматических углеводородов возрастает к востоку, откуда шла миграция (см. выше).

Геохимические критерии прогнозов качества нефтей и поисков нефтей определенных качеств

Нефти — не один вид полезных ископаемых, а несколько неравноценных видов, связанных постепенными переходами. Одна и та же нефть может использоваться для разных целей.

В последнее время особенно остро ощущается необходимость в различной оценке добываемых нефтей с учетом характера их переработки. Этот вопрос приобрел большую остроту, с одной стороны, ввиду резко возрастающей роли высокосернистых нефтей (см. выше), переработка которых очень затруднена, с другой стороны, в связи с развитием нефтехимии и использования нефтей как химического сырья.

Прогнозы качества нефтей при поисках и разведке могут иметь также вспомогательное значение для проектирования разработки и транспорта в связи со спецификой этих работ для некоторых нефтей (например, высокосмолистых, высокопарафинистых).

Можно выделить в первом приближении следующие нефти, различающиеся по предъявляемым к ним требованиям как к полезным

ископаемым: 1) малосернистые; 2) богатые легкими фракциями; 3) нефти, фракции которых могут быть хорошими моторными топливами (в том числе нефти: а) с высокооктановыми бензинами; б) с высокоцетановыми соляровыми фракциями); 4) богатые веществами, непосредственно используемыми в качестве химического сырья (ксилолы, циклогексан и т. п.). Следует иметь в виду, что некоторые из указанных полезных качеств могут быть совмещены у одной и той же нефти.

Проблема поисков малосернистых нефтей сейчас особенно актуальна. Наиболее вероятные условия нахождения этих нефтей можно наметить, пользуясь помещенной выше табл. 14, методом исключения. Их следует искать в платформенных районах при отсутствии гипсов выше нефтеносных пластов, в складчатых областях при не очень сильном развитии тектонических разрывов и щелочном типе вод. Следует добавить, что нахождению малосернистых нефтей не препятствует тектоническая раздробленность, если трещиноватые зоны были очагами разгрузки глубинных восстановленных вод, а не путями проникновения высокосульфатных инфильтрационных вод (примеры — западная Туркмения, Нижне-Курунская зона).

Химическая характеристика современных моторных топлив очень сложна [39]. Можно говорить лишь о топливах — продуктах прямой гонки, так как продукты крекинга сильно отличаются от исходного сырья (хотя некоторое соответствие все же существует). Для авиационных и автомобильных бензинов основное значение имеет октановая характеристика, для дизельных топлив — цетановая; для воздушно-реактивных топлив (главным образом лигроино-керосиновые фракции) должно быть не очень много ароматических и как можно меньше нормальных метановых углеводородов [39].

Нефти с высокой октановой характеристикой светлых фракций встречаются преимущественно в мезо-кайнозойских отложениях на не очень больших глубинах (примерно до 2 км). Цетановая характеристика фракций, служащих дизельным топливом, тем выше, чем больше метановых углеводородов. Поэтому исключаются кайнозойские отложения на небольших глубинах.

Основные требования, предъявляемые к воздушно-реактивным топливам, в общем совпадают с характером высокооктановых нефтей.

Нефти в качестве химического сырья представляют большое разнообразие. Почти все компоненты нефтей могут быть использованы как химическое сырье. К важнейшим компонентам нефтей, более других и непосредственно используемым для химической переработки, в настоящее время следует отнести: 1) низшие ароматические углеводороды — бензол, толуол, особенно ксилолы (они используются и как добавки к моторным топливам); 2) циклогексан и углеводороды его ряда. Эти углеводороды служат базой для производства ряда мономеров [19 и др].

Нефти, обогащенные низшими ароматическими углеводородами, следует ожидать среди отложений, претерпевших значительный

метаморфизм, на значительных глубинах, в складчатых областях, а также в палеозойских отложениях платформ. Нефти, обогащенные циклогексаном, наоборот, следует ожидать преимущественно в мезо-кайнозойских отложениях на средних (1—2 км) глубинах; на небольших глубинах нефти обычно обеднены соответствующими фракциями.

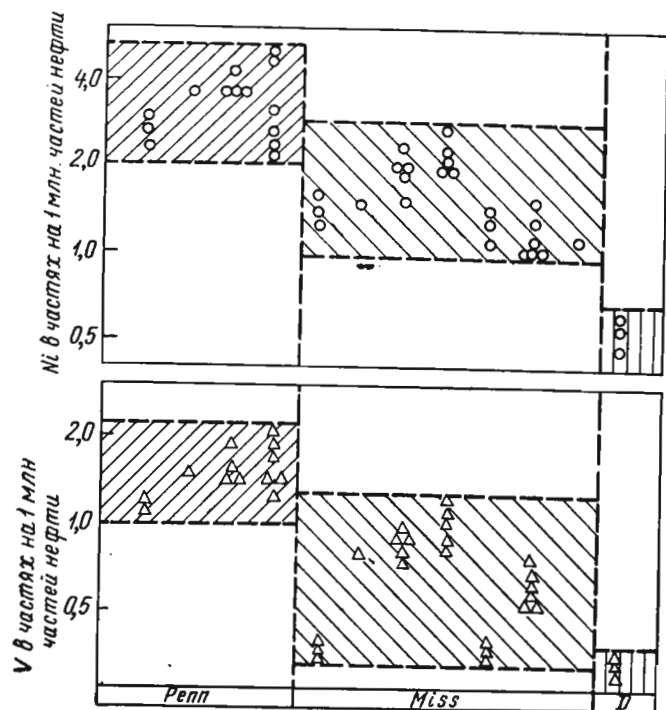


РИС. 22. Схема корреляции нефтеносных горизонтов Иллинойса по содержанию ванадия и никеля в нефтях (по П. Уизерпу с изменениями).

Некоторые нефти, сильно обогащенные твердыми углеводородами, могут служить в основном источником получения парафина и церезина. Такие нефти (с содержанием твердых углеводородов 15—20% и более) следует ожидать на очень больших глубинах, в мезозойских и более древних отложениях, а также в значительно дислоцированных областях.

Высокосернистые нефти, свойства которых обычно рассматриваются как нежелательные, могут быть все же использованы в качестве сырья для получения некоторых сернистых соединений [47]. О нахождении этих нефтей можно судить по описанным выше условиям залегания малосернистых нефтей (табл. 14).

Геохимическая корреляция разрезов по составу и свойствам нефтей

Неоднократно предпринимались попытки использовать геохимические данные по составу и свойствам нефтей для корреляции разрезов и отдельных нефтеносных горизонтов как в пределах отдельных месторождений (внутриплощадная корреляция), так и между соседними месторождениями нефти (межплощадная корреляция). При этом использовались данные по различным свойствам нефтей (плотности, люминесценции и др.), по содержанию зольных элементов и т. п. Необходимо отметить, что подобную корреляцию можно проводить лишь с большой осторожностью, так как свойства нефтей даже внутри отдельных залежей значительно меняются (см. выше). Есть основания полагать, что относительно наиболее устойчивыми коррелятивами в подобных случаях могут быть величины концентраций в нефтях таких металлов, как ванадий, никель и т. п. [62].

Пример геохимической схемы — основы для межплощадной корреляции по содержанию в нефтях ванадия и никеля — приведен на рис. 22.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекперов Р. А., Эфендиев Г. Х. Геохимия, № 6, 1959.
2. Андреев П. Ф. Роль внешних условий и внутренних факторов в процессах образования и изменения нефтей в природе. Труды ВНИГРИ, вып. 95, 1956.
3. Андреев П. Ф. Критерии генетического различия смолистых веществ нефти. Геология нефти, № 4, 1957.
4. Андреев П. Ф. О геохимических превращениях нефти в литосфере. Геохимия, № 10, 1962.
5. Андреев П. Ф., Богомоллов А. И., Добрянский А. Ф., Карцев А. А. Превращения нефти в природе. Гостоптехиздат, 1958.
6. Андреев П. Ф., Иванцова В. В. Роль серы в процессах преобразования нефти в природе. Труды ВНИГРИ, вып. 105, 1957.
7. Андреевский И. Л. Пути использования нефтяной микробиологии в нефтедобывающей промышленности. Труды ВНИГРИ, вып. 131, 1959.
8. Бейкер Э. Образование нефти путем скопления углеводородов осадков. Сб. «Геохимический симпозиум при V всемирном нефтяном конгрессе». Гостоптехиздат, 1960.
9. Богомоллов А. И. Катализ и его значение в генезисе нефти и битумов. Сб. «Происхожд. нефти». Гостоптехиздат, 1955.
10. Богомоллов А. И. Каталитические свойства природных глин. Труды ВНИГРИ, вып. 132, 1959.
11. Брукс Б. Т., Бурд С. Э., Куртц С. С., Шмерлинг Л. и др. Химия углеводородов нефти, т. I (пер. с англ.). Гостоптехиздат, 1958.
12. Ван-Нес К. и Ван-Вестен Х. Состав масляных фракций нефти и их анализ (пер. с англ.). ИЛ, 1954.
13. Вассоевич Н. Б., Амосов Г. А. Изменение нефтей в земной коре. Геологический сборник НТО ВНИГРИ, № 2. Гостоптехиздат, 1953.
14. Вассоевич Н. Б., Карцев А. А., Табасаранский З. А. Материалы к геохимии некоторых кубанских нефтей. Труды МНИ, вып. 19, 1957.
15. Великовский А. С. Методы исследования химического состава нефтей и классификация нефтей. Геология нефти, т. I. Гостоптехиздат, 1960.

16. Великовский А. С., Павлова С. Н. Советские нефти. Гостоптехиздат, 1947.
17. Германов А. И. Геохимические и гидродинамические условия возникновения эпигенетической урановой минерализации в нефтеводоносных горизонтах. Геохимия, № 2, 1961.
18. Глебовская Е. А. Применение метода инфракрасных спектров поглощения в исследованиях по геохимии нефти. Труды ВНИГРИ, вып. 95, 1956.
19. Гольштейн Р. Химическая переработка нефти (пер. с англ.). ИЛ, 1961.
20. Двали М. Ф. Геохимические исследования в связи с поисково-разведочными работами на нефть. Труды ВНИГРИ, вып. 123, 1958.
21. Двали М. Ф. К вопросу об оптической активности нефтей. Труды ВНИГРИ, вып. 123, 1958.
22. Добрянский А. Ф. Геохимия нефти. Гостоптехиздат, 1948.
23. Добрянский А. Ф. Химия нефти. Гостоптехиздат, 1961.
24. Добрянский А. Ф., Андреев П. Ф. Термодинамика процессов образования и изменения нефтей в природе. Изв. АН ЭстССР, № 2, 1954.
25. Добрянский А. Ф., Богомоллов А. И., Шкляр И. Б. Каталитическое влияние пород на изменение состава нефти. ЖПХ, № 10, 1949.
26. Еременко Н. А. Изотопы серы в нефтях и газах СССР. Геология нефти и газа, № 9, 1962.
27. Каримов А. К. Количественное определение содержания сернистых соединений в нефтяных дистиллятах. Труды ВНИГРИ, вып. 105, 1957.
28. Карцев А. А. О геохимической эволюции нефтей. Новости нефт. техн., сер. геол., № 5, 1956.
29. Карцев А. А. Об условиях образования сернистых нефтей в природе. Геология нефти, № 2, 1957.
30. Карцев А. А. Геохимические критерии при изучении формирования нефтяных залежей. Сб. «Проблема миграции нефти и формирования скоплений нефти и газа». Гостоптехиздат, 1959.
31. Карцев А. А. Кайнотипные и палеотипные нефти. Изв. высш. учебн. заведений, сер. «Нефть и газ», № 8, 1959.
32. Карцев А. А. Геохимическая эволюция нефтей. Труды МИНХ и ГП, вып. 27, 1960.
33. Карцев А. А., Сладков А. М. Органический фосфор в нефтях. ДАН СССР, т. 118, № 5, 1958.
34. Карцев А. А., Табасаранский З. А., Суббота М. И., Могилевский Г. А. Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений. Гостоптехиздат, 1954.
35. Колесник З. А., Шмонова Н. И. К изучению изменения нефти в анаэробных условиях под влиянием биогенного фактора. ДАН СССР, т. 115, № 6, 1957.
36. Котина А. К., Чихачева Е. М. Исследование нефтей месторождения Озек-Суат. Труды ВНИГРИ, вып. 174, 1961.
37. Лисицын А. К. Ураноносность окисляющихся нефтей. Геохимия, № 7, 1960.
38. Максимов С. П., Еременко Н. А., Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Ботнева Т. А., Панкина Р. Г. Закономерности изменения состава попутных газов по стратиграфическому разрезу. Геология нефти и газа, № 1, 1959.
39. Моторные топлива, масла и жидкости, т. I. Гостоптехиздат, 1957.
40. Намиот А. Ю. Различия свойств нефти в пределах нефтеносной залежи. Труды ВНИИНефти, вып. 3, 1954.
41. Павлова С. Н., Дриацкая З. В. и др. Нефти восточных районов СССР. Гостоптехиздат, 1958.
42. Радченко О. А. Вопросы геохимии порфиринов нефтей. ДАН СССР, т. 134, № 3, 1960.
43. Россини Ф. Д., Мэйр Б. Дж., Стрейф А. Дж. Углеводороды нефти (пер. с англ.). Гостоптехиздат, 1957.
44. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. Гостоптехиздат, 1961.
45. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. Гостоптехиздат, 1959.
46. Симакова Т. Л., Стригалева Н. В., Колесник З. А., Воронова И. К., Герасюто З. С., Шмонова Н. И. Роль бактерий в преобразовании парафинистых нефтей в анаэробных условиях. Труды ВНИГРИ, вып. 174, 1961.
47. Состав и свойства высокомолекулярной части нефти. Изд. АН СССР, 1958.
48. Хухия В. О содержании галоидов в нефтях и методе их определения. Труды Тбилисского гос. ун-та, т. 54, 1954.
49. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В. Химия минеральных масел. Гостоптехиздат, 1959.
50. Appert J. L., Louis M. Rev. Inst. Franc. Pétrole, v. 10, № 5, 1955.
51. Baker E. G. Distribution of hydrocarbons in petroleum. BAAPG, v. 46, No. 1, 1962.
52. Bennet F., Louis M. Rev. Inst. Franc. Pétrole, v. 10, No. 5, 1955.
53. Brooks B. T. Active-surface catalysts in formation of petroleum. BAAPG, v. 32, No. 2, 1948.
54. Erickson R. L., Myers A. T., a. Horr C. A. Association of uranium and other metals with crude oil, asphalt and petroliferous rock. BAAPG, v. 38, No. 10, 1954.
55. Feely H. W., a. Kulp J. L. Origin of Gulf Coast salt-dome sulphur deposits. BAAPG, v. 41, No. 8, 1957.
56. Gutowsky H. S., Ray B. R., Rutledge R. L., Unterberger R. R. Carbonaceous free radicals in crude petroleum. J. Chem. Phys., v. 28, No. 4, 1958.
57. Mac Nab G. G., Smith P. V., Betts R. L. The evolution of petroleum. Ind. Eng. Chem., v. 44, No. 11, 1952.
58. Ray B. R., Witherspoon P. A. a. Grim R. E. A study of the colloidal characteristics of petroleum using the ultracentrifuge. J. Phys. Chem., v. 61, p. 1296, 1957.
59. Silverman S. R. a. Epstein S. Carbon isotopic compositions of petroleum and other sedimentary organic materials. BAAPG, v. 42, No. 5, 1958.
60. Smith H. M., Dunning H. M., a. oth. Keys to the mystery of crude oil. Proc. Amer. Petrol. Inst., v. 39, p. 433, 1959.
61. Thode H. G., Monster J. a. Dunford H. B. Sulphur isotops in petroleum and associated material. BAAPG, v. 42, No. 11, 1958.
62. Witherspoon P. A. a. Nagashima K. Use of trace metals to identify Illinois crude oils. Illin. Geol. Survey Circ., 239, 1957.

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ
КОМПОНЕНТОВ ПОРОД**

Нефтяные залежи образуются за счет дисперсных органических веществ, находящихся в осадочных породах и насыщающих их водах. При разрушении нефтяных залежей (механическом, физическом и химическом) нефть и ее составляющие частично переходят в более или менее измененном виде в состав дисперсных органических компонентов пород и вод. Изменения нефтей в залежах происходят в значительной мере параллельно изменениям твердых органических компонентов нефтеносных пород.

Сказанное позволяет судить о том значении, которое имеет геохимическое изучение органических компонентов пород при поисках нефти.

Геохимические исследования органических веществ в породах могут проводиться для выявления нефтеносных и нефтепроизводящих пород, а также для косвенного суждения о возможностях сохранения нефтяных залежей в тех или иных толщах пород.

Выявление нефтеносных свит базируется на обнаружении в составе органических компонентов пород веществ нефтяного типа, т. е. подвижных органических веществ, находящихся в состоянии миграции, или продуктов разрушения нефтяных залежей.

Нефтепроизводящие свойства пород могут оцениваться на основе изучения характера органических компонентов пород, взаимоотношений этих веществ с минеральной частью пород, выяснения их истории, стадии их изменения, метаморфизма.

Степень метаморфизма органических компонентов осадочных пород может использоваться также в качестве косвенного показателя условий сохранения нефтяных залежей.

Дисперсное органическое вещество содержится почти во всех осадочных породах. Поэтому наибольшее значение имеют исследования именно дисперсных органических компонентов пород. Макроформы органических минералов встречаются значительно реже, и их изучение играет меньшую роль; оно, однако, все же немало важно, потому что среди макроконцентраций органических веществ большое место занимают продукты природных превращений нефтей (асфальты, асфальтиты и т. п.).

При поисках нефти для решения указанных выше задач имеет значение знание как количественного содержания и распределения

органического вещества в породах, так и качественной характеристики этого вещества. Качественная характеристика может относиться к органическому веществу пород в целом, может выражаться в его фракционном составе. Наконец, существенную роль играет изучение качественной характеристики отдельных фракций дисперсного органического вещества — битумов, связанных битумов, гуминовых кислот, нерастворимой части. Особенное внимание обычно обращается на изучение битумов, как компонентов, наиболее близких по своим свойствам к нефти, и отдельных фракций битумов — масел, смол, асфальтенов. Из состава масляной фракции битумов выделяются и особо изучаются углеводороды.

Помимо геохимического изучения органических компонентов пород, проводится их петрографическое изучение (в шлифах и т. п.).

**Дисперсное органическое
вещество**

Дисперсное органическое вещество содержится почти во всех осадочных породах. Количество дисперсного органического вещества в различных осадочных породах, разумеется, неодинаково. Среднее содержание (кларк) органического углерода ($C_{орг}$) в обычных осадочных породах (т. е. не считая пород, обогащенных органическим веществом, так называемых горячих слан-

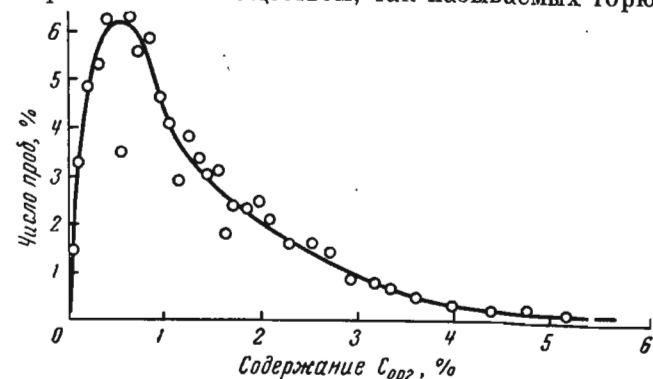


РИС. 23. Частотная кривая распределения органического углерода в осадочных породах (по П. Траску).

цев) по данным [54], основанным на более чем 7000 определений, составляет около 1%.

На рис. 23 приведена вариационная кривая, построенная П. Траском и Г. Пэтнотом по данным для 7052 образцов осадочных пород разного типа [54]. Медиана в этом статистическом распределении равна 1,08%.

Среднее содержание дисперсного органического вещества в целом в обычных осадочных породах по тем же данным [54] составляет 1,7%.

По данным других авторов коэффициент пересчета величины $S_{орг}$ на величину содержания всего органического вещества должен быть меньше 1,7; например, по данным [51], обоснованным специальными детальными исследованиями, этот коэффициент равен всего 1,22. Вообще говоря, величина пересчетного коэффициента зависит от степени метаморфизма органического вещества.

Кларки дисперсного органического вещества для различных типов пород в последнее время определялись Дж. Хантом [51] и Х. Джимэном [50]. По данным более 1000 анализов пород из 200

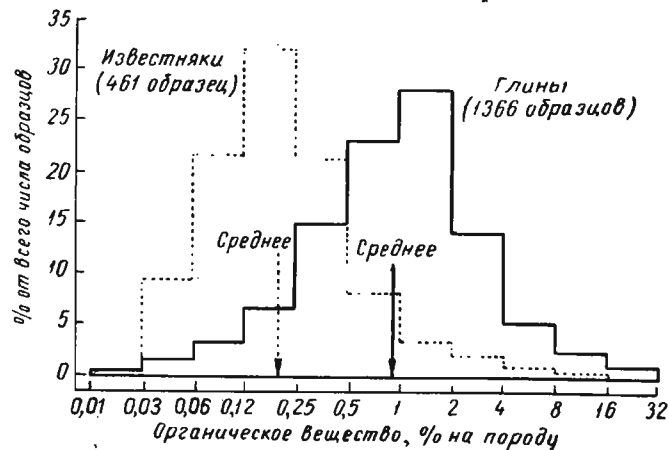


РИС. 24. Гистограмма частот распределения органического вещества глинистых и карбонатных породах (по Х. Джимэну).

формаций 60 осадочных бассейнов среднее арифметическое содержание дисперсного органического вещества в глинах и глинистых сланцах составляет 2,1%, в карбонатных породах 0,3%, в песчаных породах менее 0,05% [51].

Гистограмма логарифмического распределения содержаний органического вещества в глинистых и карбонатных породах по еще большему числу (1827) анализов составлена Х. Джимэном (рис. 24).

По результатам некоторых других исследований, проводившихся на более ограниченном материале и по отдельным районам [45 и др.], кларк дисперсного органического вещества в песчаных породах несколько выше, чем в карбонатных. Отмечается также, что мергели и глинистые известняки богаче органическими компонентами, чем чисто карбонатные породы [45].

В целом устанавливается такая закономерность: среднее содержание дисперсного органического вещества в осадочных породах падает по мере уменьшения в них количества глинистых частиц при снижении роли как песчано-алевритового, так и карбонатного материала [14].

Основным методом определения содержания органического углерода в породах является метод Кюпа. Он состоит в окислении

(«мокром сжигании») органического углерода сернохромовой смесью до углекислого газа, улавливаемого в поглотительных трубках (кали-аппаратах), которые взвешиваются до и после окисления. Предварительно должно быть произведено разложение карбонатов действием серной или соляной кислоты с последующим полным удалением образующегося углекислого газа.

Если органическое вещество сильно метаморфизовано (например, как антрацит), то оно не окисляется указанным путем. Однако, как правило, метод дает удовлетворительные результаты.

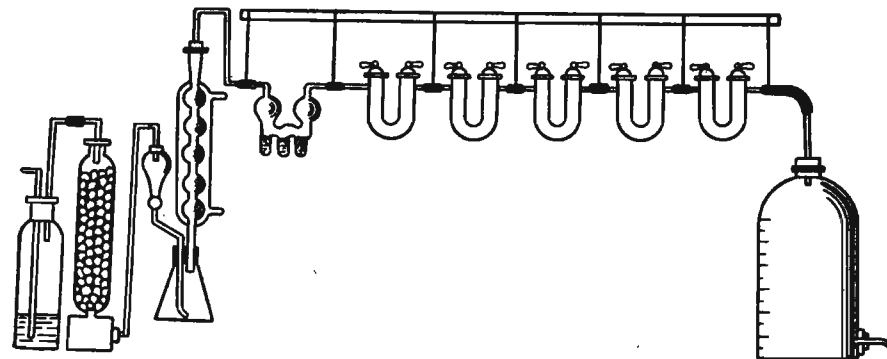


РИС. 25. Прибор для определения углерода в породах.

Анализ ведется в особом приборе (рис. 25). Прибор состоит из колбы, куда помещается навеска измельченной породы (1—10 г), змеевикового или шарикового холодильника, несколько последовательно соединенных U-образных трубок с поглотителями. Окислитель вливают в колбу через капельную воронку: сначала вливают серную кислоту (1 : 1), затем раствор хромового ангидрида (50 г хромового ангидрида на 100 см³ воды). Реакцию ведут 5—10 мин. Далее в течение 1 ч пропускают через прибор воздух, затем трубки отсоединяют и после просушивания взвешивают.

Предложен также ускоренный метод определения органического углерода в породах путем сухого сжигания в трубчатой печи с последующим замером образующегося углекислого газа либо объемным способом, либо при помощи щелочных поглотителей [24, 49]. Схема многотрубчатой установки для определения органического углерода сухим сжиганием с щелочными поглотителями изображена на рис. 26. Этот метод позволяет ускорить аналитическую работу при массовых определениях.

Определение общего количественного содержания дисперсного органического вещества в породах при поисках нефти имеет вспомогательное значение: эти данные необходимы для интерпретации материалов по качественной характеристике дисперсного органического вещества и его компонентов (см. ниже). Непосредственное использование их в нефтепоисковых целях невозможно.

Значительно больший интерес при поисках нефти представляет качество дисперсного органического вещества. Изучение качества дисперсного органического вещества, как отмечено выше, может производиться путем исследования этого вещества в целом и путем разделения его на фракции с последующим анализом фракций.

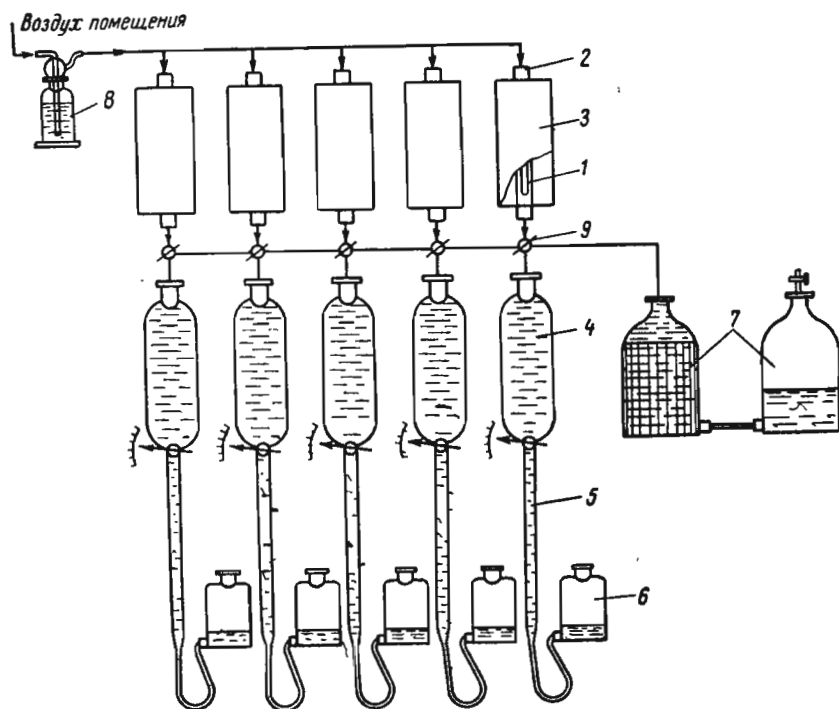


РИС. 26. Схема многотрубчатой установки для определения органического углерода (по А. И. Зиновьеву).

1 — фарфоровая лодочка с навеской анализируемого вещества; 2 — кварцевая трубка; 3 — трубчатая печь Марса (изображена условно); 4 — делительная воронка на 0,5 л; 5 — бюретка на 50 мл; 6 — уравнивательная склянка емкостью 1 л с насыщенным раствором хлористого натрия; 7 — поглотительные склянки с 12—15 %-ным раствором щелочи; 8 — склянка Тищенко; 9 — трехходовой переключатель.

Изучение качественной характеристики дисперсного органического вещества в целом, в его природном состоянии, весьма затруднено нерастворимостью основной части этого вещества и связанной с ней невозможностью полного выделения его из породы. Единственным пригодным способом такого выделения можно считать обработку породы плавиковой кислотой (в смеси с соляной), разрушающей всю минеральную часть породы (за исключением пирита, для удаления которого нужна еще обработка HCl с цинком [47]). Проведенные опыты [34] показали, что плавиковая кислота влияет на органическое вещество несущественно. Однако указанным спосо-

бом имеет смысл изучать остаточную, т. е. нерастворимую, часть дисперсного органического вещества («кероген»)* после выделения фракций битумов и гуминовых кислот.

Некоторым косвенным показателем качества дисперсного органического вещества в целом может служить отношение содержания органического углерода и общего азота в породе. Обычно считается, что общее содержание азота в осадочной породе характеризует органический азот и может являться также мерой количества органического вещества. Величина же отношения органического углерода к азоту ($C_{орг}/N$) может характеризовать качество органического вещества. Установлено, что эта величина с повышением степени метаморфизма пород возрастает, т. е. относительное содержание азота в дисперсном органическом веществе снижается [54]. Однако недавно установлено, что часто очень большая или даже преобладающая доля общего азота в осадочных породах представлена неорганическим (аммонийным) азотом (по всей вероятности, в виде поглощенного аммония) [47].

Общее содержание азота в породах обычно определяется методом Кьельдаля. Сущность метода заключается в разложении азотистых органических соединений серной кислотой с переводом азота в форму сульфата аммония и в последующем оттитровании избытка кислоты щелочью. Определение ведется в особом приборе Кьельдаля. В этот прибор помещается навеска измельченной породы в 5—30 г и затем выполняются следующие операции: 1) разложение органических веществ породы серной кислотой при нагревании; 2) разложение образовавшегося сульфата аммония щелочью; 3) отгонка образовавшегося аммиака с поглощением его серной кислотой (в приемной колбе); 4) титрование щелочью избытка серной кислоты в приемной колбе.

До недавнего времени исследование качественной характеристики дисперсного органического вещества пород в его природном состоянии почти не проводилось из-за отсутствия соответствующей методики. За последние годы были разработаны (в основном П. Ф. Андреевым и сотрудниками) специальные методы исследования органического вещества горных пород: метод «летучего» углерода, метод сравнительной окисляемости и др. Эти методы, направленные на определение состояния углеродного скелета органического вещества и наличия активных функциональных групп, описываются в следующем разделе.

До сих пор качество дисперсного органического вещества изучалось главным образом путем разделения этого вещества на следующие фракции: 1) битумы, растворимые в нейтральных органических растворителях; 2) гуминовые кислоты, извлекаемые водной щелочью; 3) нерастворимое остаточное вещество («кероген»). При этом выход фракции битумов варьирует от долей процента примерно до 10% на все дисперсное органическое вещество обычных осадочных по-

* Единого понимания термина «кероген» нет.

род, выход гуминовых кислот — от долей процента до 50—60% (обычно не более 10%), остаточное органическое вещество составляет

не менее 40%, обычно не менее 80%, иногда почти 100%.

Фракционный состав дисперсного органического вещества может быть изображен в виде диаграмм (рис. 27, 28).

Основное внимание всегда уделялось фракции битумов (см. ниже). Фракции же гуминовых кислот и остаточного органического вещества изучены очень мало.

Гуминовые кислоты. В эту фракцию входят растворимые в водной (обычно 2%-ной) щелочи компоненты дебитуминизированного органического вещества. Помимо собственно гуминовых кислот, представляющих органические кислоты, содержащие сложные

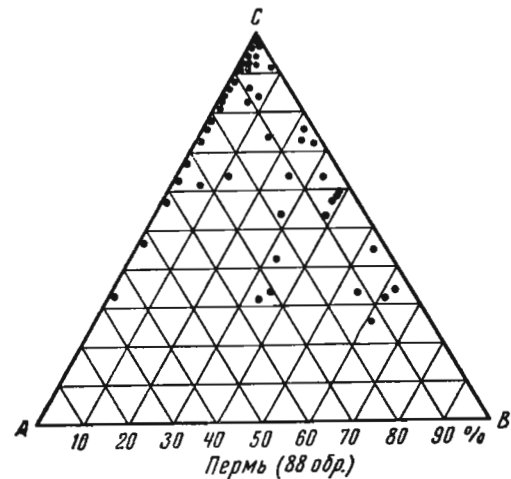


РИС. 27. Групповой состав дисперсного органического вещества пермских отложений Волго-Уральской области (по Ю. Н. Петровой).

A — битум (100%); B — гуминовые кислоты (100%); C — остаточное вещество (100%).

ароматические структуры и различные функциональные группы, в эту фракцию частично попадают и соли этих кислот — гуматы.

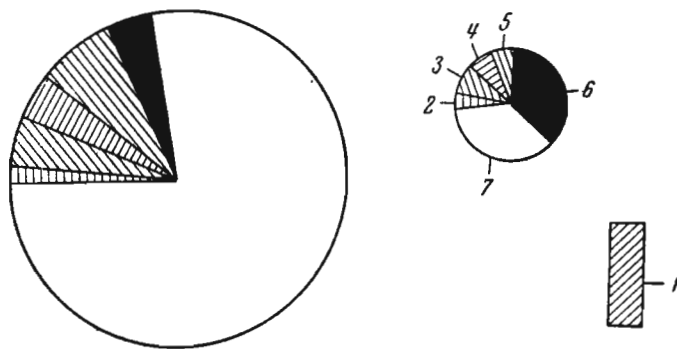


РИС. 28. Групповой состав дисперсного органического вещества эоценовых и палеоценовых отложений Предкавказья (по Э. Д. Гимзелевич).

1 — общее содержание органического вещества в породе; 2 — хлороформенный экстракт свободного битума; 3 — спирто-бензольный экстракт свободного битума; 4 — хлороформенный экстракт связанного битума; 5 — спирто-бензольный экстракт связанного битума; 6 — гуминовые вещества; 7 — нерастворимое органическое вещество.

Поэтому иногда вместо названия «гуминовые кислоты» пользуются названием «гуминовые вещества».

Изучение фракции гуминовых кислот дисперсного органического вещества началось совсем недавно [36, 39]. В составе этой фракции могут быть компоненты, унаследованные от исходного биогенного материала, постепенно исчезающие (теряющие кислотные карбоксильные группы) по мере метаморфизма органического вещества, и компоненты, возникающие в результате вторичного окисления органического вещества при выветривании. При отсутствии вторичных процессов окисления выход фракции гуминовых кислот постепенно сокращается с увеличением возраста и глубины залегания [39, 43].

Для изучения качественной характеристики гуминовых кислот могут быть использованы оптические и некоторые другие показатели [35, 39]. Однако четких критериев для различения гуминовых кислот первичного и вторичного происхождения, что имело бы важное значение для палеогеохимического исследования, пока не выработано.

Очень большой (порядка нескольких десятков процентов) выход фракции гуминовых кислот в случае первичности их, по-видимому, означает слабую метаморфизацию органического вещества и вмещающих пород, предшествующую полной реализации их нефтепроизводящих свойств. Большое содержание гуминовых кислот вторичного происхождения указывает на интенсивное развитие окислительных процессов, что должно было привести к уничтожению нефтяных скоплений, если они тогда уже имелись в этих породах (нельзя судить по образцам из современной коры выветривания)*. Однако для более определенного суждения о возможности использования гуминовых кислот как показателей при оценке перспектив нефтеносности пока еще не накоплено достаточно материалов.

Остаточное вещество («кероген»). Фракция нерастворимого остаточного вещества, составляющая обычно основную, а часто подавляющую часть дисперсного органического вещества пород, наименее изучена. Изучение этой фракции возможно лишь после извлечения ее из пород, а последнее достигается удовлетворительно только путем разрушения минеральной части породы плавиковой кислотой и пр. (см. выше). Выделение таким образом нерастворимое органическое вещество может подвергаться, например, элементарному анализу, определению «летучего» углерода и некоторым другим испытаниям [34, 40, 47]. Однако получаемый этим путем результат не оправдывает затраченных усилий, а определения «летучего» углерода и функциональных групп легче и удобнее проводить для дисперсного органического вещества в его природном состоянии, т. е. для породы в целом без разрушения ее.

* М. Ф. Двали предполагает, что накопление гуминовых кислот в породах может иметь место и в восстановительной обстановке преобразования органических веществ в результате процессов перераспределения кислорода.

**«Летучий» углерод
и функциональные группы
в составе дисперсного
органического вещества пород***

Природные процессы преобразования органического вещества при отсутствии окислителей приводят, с одной стороны, к образованию углеводородов, с другой стороны, к обеднению исходной системы органического вещества водородом и обогащению углеродом [3, 7, 22]. Относительно наибольшие количества углерода в органических молекулах свойственны конденсированным ароматическим системам. Отсюда ясно, что возникновение углеводородов не может не повлечь за собой изменения углеродного скелета остаточного органического вещества в сторону ароматизации, накопления в его составе конденсированных молекул и постепенной потери боковых функциональных групп, в том числе метановых цепей. Очевидно, что при этом уменьшается и содержание в составе органического вещества таких элементов, как кислород, сера и азот, покидающих материнскую систему в виде простейших минеральных молекул — углекислоты, воды, сероводорода, серы, аммиака, азота и др.

Остаточное органическое вещество по составу приближается к графиту, состоящему из углеродных атомов, связанных в гексагональную решетку. Очевидно, что свойства таких веществ, близких к графиту, будут существенно отличаться от свойств молекул исходного органического вещества. Чем больше на пути метаморфизма продвинулось исходное органическое вещество, тем больше оно образовало в течение своей истории подвижных продуктов, в том числе углеводородов, тем больше свойства его будут приближаться к свойствам графита и наоборот.

С углублением метаморфизма органического вещества содержание функциональных групп в нем будет систематически уменьшаться, а его углеродный скелет по своему строению будет все более приближаться к структуре графита.

Графит отличается исключительной устойчивостью к воздействию высоких температур. Потеря в весе графита при прокаливании в бескислородной атмосфере составляет минимальную величину по сравнению с потерей в весе других известных органических соединений. Наиболее летучи молекулы с метановыми углеродными цепями; полиметиленовые и гетероциклические структуры занимают в этом отношении промежуточное положение.

Если подвергнуть органическое вещество действию высоких температур при отсутствии кислорода воздуха, не выделяя его вообще из состава породы, то в зависимости от степени его графитизации большие или меньшие количества углерода перейдут в летучие соединения и покинут в этих условиях исходную систему. Вещество, не потерявшее еще способности к образованию подвижных продук-

тов, в том числе и углеводородов, при такой обработке отдаст в виде летучих органических молекул повышенные количества углерода. Чем дальше пойдет вещество на пути графитизации (метаморфизма), тем меньше углерода будет переходить в летучие соединения. Если вещество прошло стадию образования подвижных веществ, в том числе битумов и углеводородов, но в силу внешних обстоятельств не смогло отдать их в окружающую среду, то, подвергнутое искусственному термическому воздействию, оно образует значительное количество летучих продуктов. Такое вещество не может быть признано ответственным за нефтеобразующие процессы в прошлом. При противоположных данных оценка этой роли будет обратной.

Выход «летучего» углерода определяется следующим образом [8, 9]*. Навеска измельченной породы обрабатывается водным раствором соляной кислоты для удаления карбонатов. После отфильтровывания нерастворимого остатка и высушивания определяется выход не растворимой в соляной кислоте части породы. В отдельной навеске определяется содержание органического углерода обычными методами (см. выше), после чего навеска нерастворимого остатка породы подвергается пиролизу в специальной вертикальной печи с электрообогревом (рис. 29) при температуре 550° С в атмосфере абсолютного азота в течение 30 мин (абсолютный азот получается в специальном приборе — рис. 30). После остывания в атмосфере азота в остатке от пиролиза снова определяется содержание органического углерода.

Количество органического углерода, перешедшего в описанных условиях в летучие продукты, вычисляется по формуле

$$C_{л} = \frac{A_1 \cdot C_1 - A_2 \cdot C_2}{A_1 \cdot C_1} 100\%,$$

где A_1 — навеска нерастворимого остатка породы до пиролиза в г;
 C_1 — содержание органического углерода до пиролиза в процентах;

A_2 — навеска нерастворимого остатка породы после пиролиза в г;

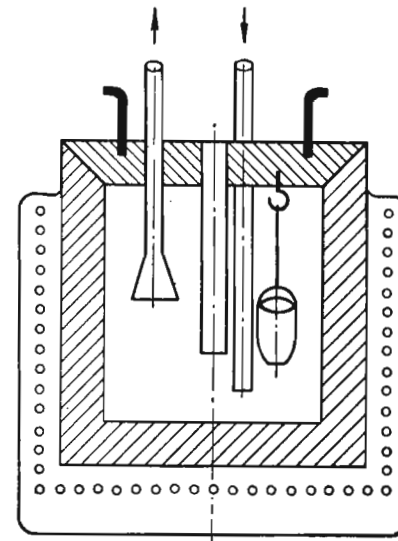


РИС. 29. Аппарат для пиролиза.

* Данный раздел написан П. Ф. Андреевым.

* Описываемый метод, к сожалению, используется пока еще редко.

C_2 — содержание органического углерода после пиролиза в процентах.

Систематическое приложение этого метода к исследованию дисперсного органического вещества может базироваться на прибли-

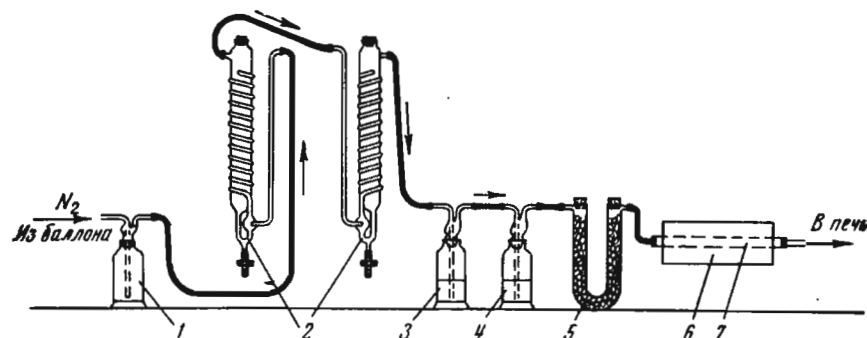


РИС. 30. Схема аппарата для очистки азота.

1 — буферная склянка; 2 — поглотительные приборы, заполненные медными стружками и смесью насыщенного раствора хлористого аммония с 30 %-ным раствором аммиака (1 : 1); 3 — промывная склянка с водой; 4 — промывная склянка с серной кислотой; 5 — трубка с натриевой известью; 6 — электропечь; 7 — трубка с медными стружками.

тельных данных о выходе летучих продуктов при пиролизе, приведенных в табл. 18.

ТАБЛИЦА 18

Выход летучих компонентов для различных горючих ископаемых

Виды горючих ископаемых	Содержание, %		Выход летучих, %
	углерода	водорода	
Торф	58	5,4	70
Бурые угли:			
подмосковные	73	5,0	45—55
украинские	67	5,9	55—60
Каменные угли:			
донецкие марки Д	76—86	5—6	42
То же Г	78—89	5—6	35—44
» ПЖ	84—90	4,0—5,4	26—35
» К	87—92	4,0—5,2	18—26
» ПС	89—94	3,8—4,9	12—18
» Т	90—95	3,4—4,4	17
Антрациты донецкие	95—97,5	1,2—2,7	8
Графит	100	0,0	0
Сапропелиты:			
ачинский	68,7	7,9	70—71
черемховский	81,1	8,3	75
кукерсит	77,0	9,2	85
шунгит	97,3	0,8	1

Как показали исследования [8, 9], величина выхода «летучего» углерода для различных типов пород изменяется в зависимости от степени их метаморфизма и некоторых других факторов в довольно широких пределах: от 25—30% до 2—3%. Особенно важное значение имеют степень дисперсности органического вещества и его содержание в породе. С увеличением степени дисперсности и снижения содержания в породе органического вещества выход «летучего» углерода сильно уменьшается. Гумусовые разности органического вещества при прочих равных условиях имеют меньшие значения этого показателя по сравнению с сапропелитовыми.

Сведения об общем содержании функциональных групп на периферии макромолекул дисперсного органического вещества можно получить на основании определения сравнительной окисляемости [9, 10].

Сущность метода * заключается в том, что действие окислителей направляется в первую очередь на периферийные части органической макромолекулы, где обычно сосредоточено большинство имеющих активных функциональных групп. Чем больше таких групп в составе макромолекулы, тем больше расход окислителя в расчете на единицу веса органического вещества.

По мере метаморфизации органического вещества все большая часть гетероатомов сосредоточивается на периферии макромолекул и в последующем отщепляется в виде простейших минеральных соединений (углекислоты, воды, сероводорода и т. п.). Очевидно, что и величина окисляемости в расчете на единицу веса углерода не остается постоянной; она непрерывно снижается в соответствии с уменьшением содержания функциональных групп в макромолекуле.

Для определения окисляемости дисперсного органического вещества навеска не растворимого в соляной кислоте остатка породы обрабатывается при размешивании и кипячении в течение 1 ч раствором перманганата в щелочной среде (10 мл однонормального раствора едкого натра, 20 мл однонормального раствора перманганата, 50 мл воды). Реакционная смесь отфильтровывается на стеклянном фильтре от частиц породы, фильтрат доводится водой до 0,5 л и аликвотные части титруются раствором щавелевой кислоты. Расход окислителя удобно выражать в расчете на 1 г органического углерода.

Было установлено [7], что расход окислителя зависит от содержания органического вещества в породе и может быть выражен следующим эмпирическим уравнением:

$$y = 18 \cdot x^{0,16},$$

где y — расход окислителя в мл 1N $KMnO_4$;

x — содержание органического углерода в процентах.

Сводные данные по сравнительной окисляемости для пород различного возраста и состава приведены в табл. 19.

* См. сноску на стр. 69.

ТАБЛИЦА 19

Сравнительная окисляемость дисперсного органического вещества для осадочных пород различного возраста и состава (по П. Ф. Андрееву)

Породы	Силур	Девон	Юра и мел	Палеоген-неоген			
				в сред-нем	май-коп	хадум	тор-тон
Глины	130	170	190	250	243	245	260
Карбонатные породы	130	77	83	222	220	—	222
Алевролиты	—	80	125	70	65	—	70
Число образцов	10	10	27	—	18	20	65

С увеличением возраста пород, особенно глин, окисляемость заключенного в них органического вещества, как можно видеть из табл. 19, систематически падает. Было установлено, что между окисляемостью дисперсного органического вещества и выходом гуминовых кислот имеется определенный параллелизм [3]. Этого, конечно, и следовало ожидать, так как, надо полагать, «гуминовые вещества» являются частью сложной макромолекулы, обогащенной гетероатомами, в частности кислородом. Чем больше таких группировок содержится в составе органического вещества, тем больше его окисляемость.

Таким образом, величина сравнительной окисляемости органического вещества в расчете на 1 г заключенного в нем углерода является удобной интегральной характеристикой, дающей информацию о состоянии функциональных групп макромолекулы. Вполне определенный физический смысл величины сравнительной окисляемости органического вещества тесно связан со степенью метаморфизма этого вещества и может служить показателем степени метаморфизма. Рассматривая данную величину совместно с величиной выхода «летучего» углерода, можно получить сведения как о строении углеродного скелета, так и о состоянии периферийных функциональных групп макромолекул органического вещества. Так, например, повышенные значения выхода «летучего» углерода в сочетании с высокими значениями сравнительной окисляемости свидетельствуют о малой измененности органического вещества. В то же время высокие значения выхода «летучего» углерода вместе с низкими величинами сравнительной окисляемости говорят о значительном содержании в составе органического вещества углеводородных компонентов. Такое органическое вещество далеко зашло на пути своего превращения, но в силу локальных причин не потеряло образовавшиеся обогащенные водородом соединения или части макромолекул. Малый выход «летучего» углерода в сочетании с низкими значениями сравнительной окисляемости свидетельствует о глубокой метаморфизации органического вещества — такое вещество потеряло свои гетероатомы в виде воды, углекислоты, углеводородов и других

соединений, а избыток углерода перешел в состояние конденсированных полициклических систем, близких по свойствам к графиту.

Сравнительная простота экспериментального определения этих характеристик органического вещества, четкий физический смысл их и возможность однозначной интерпретации позволяет рекомендовать описанные методы для изучения дисперсного органического вещества пород и выявления его генетических связей с нефтями.

Значительный интерес для решения ряда генетических вопросов могут представить не только общие интегральные характеристики органического вещества, но и отдельные детали его строения. В частности, очень важно проследить пути переходов атомов кислорода и водорода. Если в молекулах исходного вещества эти элементы расположены более или менее равномерно по отдельным структурным звеньям, то в ходе превращений они в конце концов покидают систему в виде воды и углекислоты (для кислорода), воды и углеводородов, сероводорода и аммиака (для водорода). Очевидно, что эти процессы проходят через ряд промежуточных этапов, когда в составе макромолекул органического вещества исчезают отдельные структурные звенья и на их месте образуются другие.

Общая направленность рассматриваемых процессов и порядок возникновения новых структурных звеньев сложных органических молекул в ходе превращений описаны в работах [3, 7, 22]. Здесь надо лишь указать, что структурные предшественники отщепляющейся воды — это гидроксильные группы (ОН), углекислоты — карбоксилы (СООН), сероводорода — группы SH, аммиака — группы первичного амина NH₂, углеводородов — группы $\text{>C} - \text{CH}_3$. В зависимости от особенностей строения исходных макромолекул и внешних условий их преобразования в толще осадочных пород на определенных этапах метаморфизма возникают перечисленные группировки, а в последующем — закономерно исчезают, отщепляясь в виде простых индивидуальных молекул. На первых этапах превращений возникают преимущественно гидроксилы и карбоксилы — структурные предшественники молекул соответственно воды и углекислоты. После исчерпания возможностей макромолекул органических веществ к образованию этих соединений наступает очередь возникновения группировок C — CH₃, служащих предшественниками углеводородных молекул.

Этапы образования и существования гидроксидов и карбоксидов сравнительно быстротечны, и вскоре на смену им появляются в массовом количестве и занимают преобладающее положение структурные предшественники углеводородов — группировки, содержащие метильные группы, связанные с атомами углерода, C — CH₃. Эти группы существуют более длительное время благодаря меньшей энергетической эффективности их возникновения и образования из них углеводородов [3, 7].

В виду этого были разработаны специальные методы определения содержания в составе органического вещества пород метиль-

ных групп, связанных с атомами углерода [2, 4]*, а также методы определения содержания карбоксиллов [5, 6]*.

К навеске не растворимого в соляной кислоте остатка породы (или необработанной породы), содержащей по расчету 0,2 г органического углерода, доливают 25 мл окислительной смеси и кипятят с обратным холодильником в течение полутора часов. После охлаждения к реакционной смеси добавляют 18 г сернокислого магния для уменьшения растворимости образовавшейся уксусной кислоты. Колбу с реакционной смесью соединяют с парообразователем (рис.

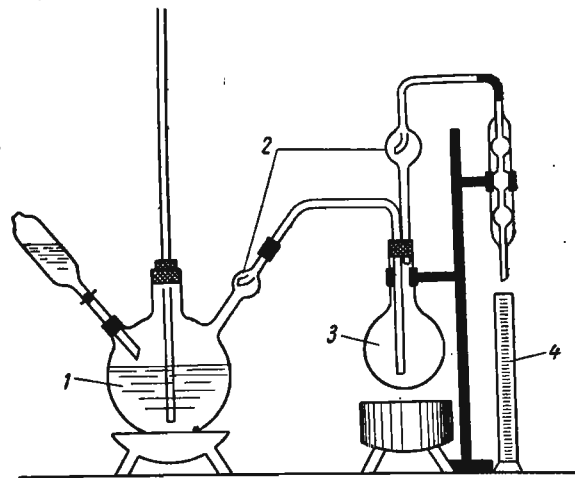


РИС. 31. Схема прибора для количественного определения содержания метильных групп в дисперсном органическом веществе пород.

1 — парообразователь; 2 — брызгоуловитель; 3 — реакционная колба; 4 — цилиндр для дистиллята.

31) и образовавшуюся уксусную кислоту отгоняют с водяным паром. Дистиллят собирают порциями по 100 мл тотчас же оттитровывают сантинормальным раствором гидрата окиси бария в присутствии фенолфталеина. Опыт считается законченным, когда на титрование последней порции дистиллята расходуется такое же количество щелочи, как и на холостой опыт.

Окислительную смесь готовят путем растворения 22,33 г хромового ангидрида в 166 мл дистиллированной воды. Через сутки раствор отфильтровывают через стеклянный фильтр и после охлаждения льдом смешивают с 42 мл серной кислоты. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 16 ч, после чего отгоняют с паром 350 мл воды, сохраняя постоянный объем жидкости в перегонной колбе. Чистоту окислительной смеси контролируют холостым опытом. К 25 мл приготовленной окислительной смеси добавляют 18 г

сернокислого магния и полученную смесь отгоняют с паром. Смесь считается пригодной, если на титрование первых 100 мл отгона расходуется не более 0,4 мл сантинормального раствора гидрата окиси бария. При проведении количественных опытов вводят соответствующие поправки.

Количество углерода, заключенного в метильных группах, вычисляют по формуле

$$X = \frac{0,00012 nK}{C} 100\%,$$

где X — количество углерода в метильных группах в процентах от общего содержания органического углерода в породе;

n — количество сантинормального раствора едкого бария, пошедшее на титрование образующейся уксусной кислоты;

K — поправочный коэффициент к титру раствора едкого бария;

C — общее содержание органического углерода в навеске породы в г.

Как показало применение этого метода к многочисленным образцам пород разного возраста, состава, с различной обогащенностью органическим веществом, содержание углерода в метильных группах изменяется в пределах 0,2—6,0% и более от всего органического углерода.

По описанному методу определяют метильные группы, присоединенные к метановым цепям и нафтеновым кольцам. Метильные же группы, соединенные с ароматическими кольцами, окисляются до карбоксильных групп и поэтому не дают уксусной кислоты. Таким образом, определенное в процессе анализа содержание углерода метильных групп фактически соответствует удвоенному количеству углерода неароматического характера. В то же время в метильной группе каждый атом углерода соответствует соединенным с ним трем атомам водорода или на один весовой процент углерода приходится 0,25% водорода. Отсюда, зная содержание углерода, приходится на метильные группы, нетрудно получить представление о концентрации водорода на периферии сложной молекулы.

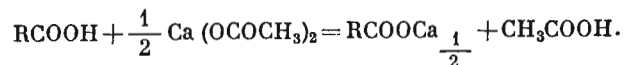
Наряду с процессами диспропорционирования водорода, приводящими к возникновению метильных групп, существенный интерес в ряде случаев могут представить данные о процессах диспропорционирования кислорода, приводящие к появлению среди других группировок карбоксильных групп. Ожидать образования карбоксильных групп можно также при процессах окисления органического вещества. Поэтому при некоторых условиях по содержанию карбоксильных групп можно судить о степени окисленности органического вещества.

Как показывают экспериментальные данные, процессы окисления органических соединений обычно сопровождаются возникновением в составе сложных молекул наиболее окисленных центров — карбоксильных групп — независимо от того, происходит биогенное или абиогенное окисление. Поэтому для решения вопроса о наличии

* См. сноску на стр. 69.

в геохимической истории данного органического вещества окислительных процессов имеет значение установление наличия или отсутствия в его составе карбоксильных групп. Если последних нет, имеются все основания отрицать наличие окислительных процессов по крайней мере в недалеком прошлом.

Разработаны два независимых метода определения содержания карбоксильных групп в составе органических молекул природных веществ [5, 6]. Первый из этих методов заключается в действии на органическое вещество ацетата кальция в водной среде. В присутствии карбоксильных групп при этом выделяется свободная уксусная кислота в соответствии с уравнением



Свободная уксусная кислота оттитровывается едким барием. Хорошо совпадающие при параллельных определениях данные получают следующим методом.

Навеску в 1 г не растворимого в соляной кислоте тонко измельченного остатка породы помещают в стеклянную трубку диаметром 10—15 мм, длиной 200—250 мм, запаивая с одного конца. В трубку заливают 50 мл раствора уксуснокислого кальция (50 г сухой соли на 1 л). Трубку запаивают и помещают на 6 ч в кипящую водяную баню. В течение опыта ампулу несколько раз встряхивают. После охлаждения в бане в течение ночи ампулу вскрывают, пипеткой отбирают 25 мл отстоявшегося раствора и титруют по фенолфталеину стандартным раствором едкого бария.

Содержание карбоксильной групп, выраженное в процентах «карбоксильного» углерода от всего органического углерода, вычисляют по формуле

$$X = \frac{nK \cdot 1,2 \cdot 10^{-4}}{P} 100\%,$$

где X — содержание «карбоксильного» углерода в процентах от всего органического углерода навески;

n — количество раствора едкого бария, пошедшее на титрование, в мл;

K — титр раствора едкого бария;

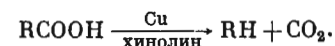
P — содержание органического углерода в навеске в г.

Массовые определения содержания карбоксильных групп в дисперсном органическом веществе третичных, пермских и каменноугольных отложений показали, что в свежесвернутом кернах миоценовых пород карбоксильных групп не имеется вообще, в то время как в породах перми и карбона, отобранных в естественных обнажениях, содержание карбоксильного углерода изменяется в пределах 0,11—7,10% (от всего органического углерода). При этом гумусовые разности органического вещества содержат относительно больше кар-

боксильных групп, чем органическое вещество сапропелевого характера.

Недостатком описанного метода определения карбоксильных групп является возможность ошибок за счет взаимодействия реагента с породой и неполноты реакции в силу гидрофобных свойств органического вещества. Наиболее существенные ошибки получаются ввиду того, что по описанному методу возможно определение лишь таких карбоксильных групп, константа диссоциации которых больше константы диссоциации уксусной кислоты. Кислотные группы с меньшей константой не могут, очевидно, вытеснить уксусную кислоту из ее солей и при этой методике останутся за пределами определения.

Указанные недостатки метода, вполне приемлемые, если рассматривать его только как сравнительный метод, становятся нетерпимыми для абсолютного определения содержания карбоксильных групп. В этом случае на помощь приходит микрометод определения абсолютного содержания карбоксильных групп [6]. Сущность последнего заключается в том, что содержание карбоксилосов определяется не по их кислотным свойствам, а по количеству образовавшейся в процессе декарбоксилирования углекислоты:



Известно, что карбоксильные группы в сложных органических соединениях являются непрочными, причем с возрастанием молекулярного веса соединения и нарастанием степени ароматизации его углеродного скелета прочность карбоксильных групп снижается. В определенных условиях, при повышенной температуре и в присутствии катализаторов, происходит отщепление углекислоты, которая может быть определена с достаточной точностью известными методами. В составе пород после разложения карбонатов соляной кислотой не имеется других соединений, помимо органических веществ, способных в условиях реакции выделять углекислоту.

Навеску не растворимого в соляной кислоте остатка породы, содержащую определенное количество органического углерода, помещают в реакционный сосуд, в котором находится очищенный хинолин. Прибор наполняют воздухом, свободным от углекислоты, реакционную смесь нагревают до начала кипения хинолина и вводят через специальное приспособление — катализатор. В качестве катализатора применяют основную углекислую соль меди, получаемую при взаимодействии сульфата меди с углекислым натрием [28]. Реакционную смесь нагревают с катализатором в легком токе воздуха. Выделяющуюся углекислоту улавливают титрованным раствором едкого бария. По окончании реакции избыток едкого бария оттитровывают соляной кислотой. По количеству израсходованного едкого бария судят о количестве выделившейся углекислоты и после соответствующих расчетов определяют содержание карбоксильных групп в исследуемом веществе в расчете на введенный в реакцию

органический углерод. Предварительно холостым опытом в условиях реакции определяют количество углекислоты, вводимой с катализатором, и это количество вычитают из полученной величины уловленной углекислоты.

Сравнение описанного метода с ацетатным показало, что для одного и того же вещества метод декарбоксилирования дает результаты, повышенные на 5—15%.

Дисперсные битумы

При геохимических исследованиях органических компонентов пород «битумами» называют извлекаемые нейтральными органическими растворителями части органического вещества. Это химико-аналитическое определение понятия «битумы» не вполне совпадает с генетическим определением, согласно которому к «битумам» относятся вещества, генетически связанные с нефтью (нафтиды); в практике геохимических исследований преимущественно используется первое, т. е. химико-аналитическое, определение*.

В состав битумов входят в основном нейтральные органические соединения с не очень большими молекулярными весами, высокой степенью восстановленности, небольшим содержанием полярных групп (гидроксильных, карбоксильных и т. п.). Именно эти вещества растворимы в нейтральных (неполярных) органических жидкостях — по правилу «подобное растворяется в подобном».

В число растворителей битумов входят петролейный эфир, бензол, хлороформ, ацетон, этиловый эфир, спиртобензол, четыреххлористый углерод, сероуглерод и некоторые другие. Для того чтобы вещество относилось к битумам, достаточно его растворимости в какой-либо одной из этих жидкостей.

Спирты не входят в число нейтральных растворителей; они растворяют такие вещества, как гематомелановая кислота, относящаяся не к битумам, а к гуминовым кислотам, растворяющимся в щелочах. Тем более не являются нейтральными растворителями органические основания (пиридин, хинолин и т. п.), растворяющая способность которых очень велика. Спиртобензол (смесь этилового спирта и бензола в отношении 1 : 1) стоит на границе нейтральности: он растворяет вещества переходного типа, например смоляные кислоты, условно относимые к битумам.

Битумы, извлекаемые одним растворителем, количественно и качественно отличаются от битумов, извлекаемых другими растворителями. Кроме того, имеет значение температура, при которой проводится экстракция: результаты экстракции при температуре кипения растворителя могут значительно отличаться от результатов экстракции на холоде. Стандартной методики, к сожалению, пока

* Некоторые авторы предлагают термин «битумы» в химико-аналитическом смысле заменить терминами «битумогены» [17] или «битумоиды» [14].

нет. Поэтому необходимо указывать условия экстракции битумов. Правильнее также говорить не о «содержании» битумов в породе или органическом веществе, а о выходе битумов при тех или иных условиях или даже о выходе того или иного (хлороформенного, спиртобензольного и т. п.) экстракта.

При исследовании пород в СССР в качестве растворителей чаще всего применяются хлороформ и спиртобензол*. Так как спиртобензол извлекает наиболее кислые компоненты («кислые битумы»), то основное, эталонное, значение имеют хлороформенные экстракты. Поэтому ниже речь будет о битумах, извлекаемых хлороформом.

Выход битумов определяется весовым или оптическими методами. Весовое определение выхода битума производится обычно при помощи экстракционного прибора Сокслета. Этот прибор состоит из трех стеклянных основных частей: плоскостной колбы, экстрактора и шарикового обратного холодильника, собранных на шлифах (рис. 32).

Определение ведется следующим образом. Навеску породы (10—50 г) в бумажном патроне помещают в экстрактор, в колбу наливают растворитель. Нижний отвод холодильника соединяют с источником воды, верхний — с водосбросом. Колбу нагревают на водяной бане. Пары растворителя конденсируются в холодильнике; растворитель стекает оттуда в экстрактор, экстрагируя битум из породы, а затем через сифон в колбу. Экстракцию ведут до тех пор, пока стекающий из экстрактора растворитель не перестанет люминесцировать в ультрафиолетовом свете. Экстракт переливают в другую колбу, растворитель выпаривают на водяной бане, а затем из фарфоровой чашки в сушильном шкафу. Остаток от выпаривания — битум — взвешивают. Продолжительность определения — от нескольких часов до нескольких дней.

Экстракцию можно вести любым растворителем. Можно вести последовательную экстракцию, например, сначала петролейным эфиром, затем хлороформом. Таким путем удается получить и качественную характеристику битума.

Прибор Зайченко** (рис. 33), в котором экстрактор значительно приближен к источнику нагрева, позволяет сократить длительность определения до 1—2 ч.

Прибор Мовсисяна** [30] рассчитан на исследование крупных (до 7 кг) образцов; экстрагирование в нем проходит в 7 раз быстрее, чем в приборе Сокслета.

Недавно предложен ультразвуковой метод экстрагирования [52].

Весовой метод определения выхода битумов имеет два основных недостатка. Первый недостаток состоит в относительной сложности и длительности аналитических операций. Второй недостаток заключается в том, что не учитывается самая легкая часть битумов,

* Американские геохимики используют смесь из 70% бензола, 15% ацетона и 15% метанола.

** Эти приборы не получили широкого применения.

улетающая вместе с растворителем при его выпаривании. Хотя количественное значение этих потерь невелико, они очень существенны: ускользают характерные для нефти легкие фракции, которые могут быть ценным признаком нефтеносности.

Оптические методы позволяют упростить и ускорить определения битумов в породах. В настоящее время оптические методы определения битумов применяются в виде люминесцентного анализа [46 и др.].

Приборы люминесцентного анализа состоят из источников

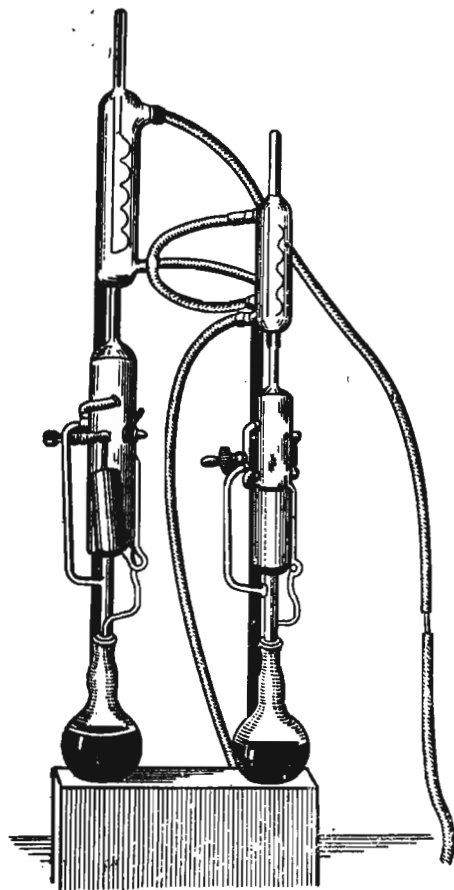


РИС. 32. Экстракционный прибор Сокслета.

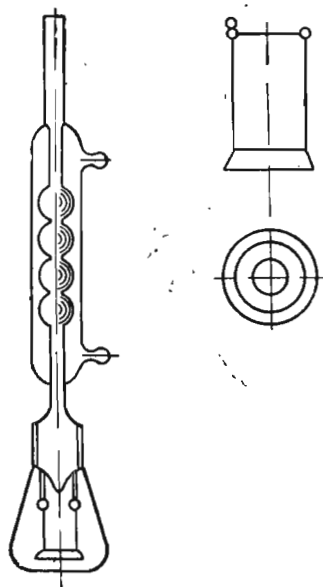


РИС. 33. Экстракционный прибор Зайченко.

возбуждения свечения и светофильтров. Источники ультрафиолетовой радиации могут быть естественные (солнце) и искусственные (кварцево-ртутные горелки, искровые разрядники и др.). Для отделения ультрафиолетовых лучей от других частей спектра применяются светофильтры из никелевого стекла (стекла Вуда и т. п.), кварцевые монохроматоры.

Существуют полевые (портативные) и стационарные приборы. Примером первых может служить портативный люминескоп Г. Г. Григорьева и В. Н. Семенченко [21]. Он представляет собой переносный прибор, позволяющий проводить наблюдения без затемнения, но

нуждающийся в питании электроэнергией; источником ультрафиолетовых лучей служит кварцево-ртутная горелка.

Стационарным прибором является аналитическая лампа (аппарат флуоресцентного анализа), состоящая из светонепроницаемой камеры, кварцево-ртутной горелки и светофильтров Вуда (рис. 34). Работа с лампой проводится в затемненном помещении. Этот прибор, выпускаемый в первую очередь для определения витаминов, можно заменять и обыкновенной медицинской лампой Баха.

Особая конструкция аналитической ртутно-кварцевой лампы с воздушным охлаждением специально для определений битумов была разработана С. П. Боровским [11] (рис. 35).

В стационарных условиях применяется также прибор ГОИ, в котором источником ультрафиолетовых лучей является искровой разрядник, а вместо светофильтра употребляется кварцевый монохроматор. Этот прибор позволяет выделять длинные и короткие ультрафиолетовые лучи.

Колориметрическое люминесцентное определение выхода битумов обычно производится путем холодной экстракции битумов из пород и последующего сравнения яркости люминесценции экстрактов с эталонами. Анализ проводится при точных соотношениях навески измельченной породы и объема растворителя. Эталоны готовятся из нефти или дисперсного битума. Эталонная шкала должна охватывать интервал выхода битумов от 10^{-1} до 10^{-4} % (что примерно соответствует 15 эталонам из нефти, приготовленным последовательными разбавлениями вдвое). В общем случае надо иметь несколько эталонных шкал (из разных веществ).

Яркость люминесценции определяется либо визуально, либо фотометрически.

Колориметрирование можно проводить и методом разбавления в колориметре Дюбоска.

Чувствительность методики достигает 10^{-5} % битумов в породе, т. е. вполне достаточна для определения порядка концентрации. Осложнения вызываются различиями цвета люминесценции образца и эталона, а также концентрационным тушением (при концентрации более 0,1%). Для устранения осложнений необходимо подбирать

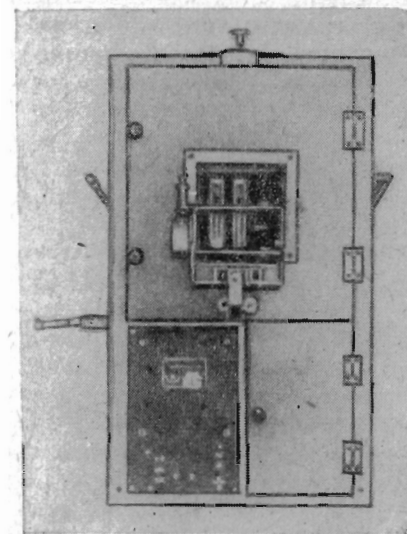


РИС. 34. Аналитическая люминесцентная лампа Л-80.

подходящие по окраске эталоны и в некоторых случаях разбавлять исследуемые экстракты. Необходима также чистота растворителя, потому что при загрязнении он сам может люминесцировать.

Так как экстракция для люминесцентного анализа проводится на холоде, то по сравнению с весовым методом он дает заниженные значения выхода битумов. Неточность методики позволяет рекомендовать ее главным образом для предварительных ориентировочных определений. Простота методики дает возможность проводить люминесцентные анализы в массовом масштабе.

В связи с тем, что применяются разные методы определения величин выхода («содержания») битумов, вопрос о средних величинах

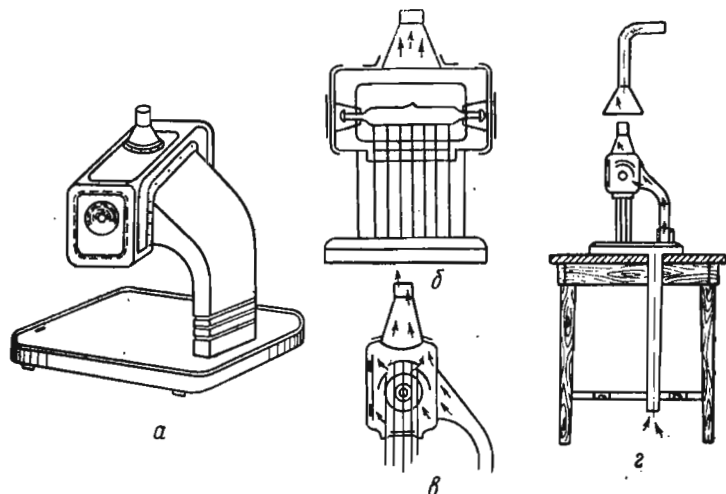


РИС. 35. Аналитическая ртутно-кварцевая лампа Боравского.

а — общий вид; б — вертикальный продольный разрез (вид спереди); в — вертикальный боковой разрез; г — схема воздушного охлаждения лампы.

выхода битумов для разных типов пород и осадочных пород в целом не так прост.

Н. Б. Вассоевич [16] считает возможным принять средний выход хлороформного экстракта из пород для всей стратиферы равным 0,02—0,03%. Следовательно, выход битумов на дисперсное органическое вещество составляет в среднем около 1%.

Тот же автор формулирует три следующие закономерности [16]: 1) выход битумов на породу увеличивается с увеличением содержания в породе органического вещества; 2) выход битумов на дисперсное органическое вещество уменьшается с увеличением содержания этого вещества в породе; 3) выход битума на дисперсное органическое вещество увеличивается с увеличением содержания в породе тонких глинистых фракций и карбонатного материала. Отмечается и немало отклонений от этих закономерностей.

Данных о средних (кларковых) величинах выхода битумов для различных типов осадочных пород имеется пока еще недостаточно.

По данным изучения около 1000 образцов из 60 бассейнов [48] кларк битума («углеводороды» + «асфальт») для глинистых пород составляет 0,09%, для карбонатных — 0,074%*.

Имеющиеся материалы по отдельным регионам частично противоречивы, и, по-видимому, не вполне представительны. Можно привести некоторые из них.

В табл. 20 помещены данные В. А. Успенского по среднему выходу битумов для различных типов пород, содержащих несколько повышенные количества органического вещества (из нефтеносных районов).

ТАБЛИЦА 20

Средние величины выхода битумов для различных типов осадочных пород [45]

Породы	Число образцов	Содержание органического вещества, %	Выход битумов на породу, %	Выход битумов на органическое вещество, %
Глины и глинистые сланцы	50	3,3	0,1	3,0
Мергели и глинистые известняки	20	2,9	0,1	2,7
Песчаники и алевролиты	20	1,7	0,07	4,1
Известняки и доломиты	120	0,55	0,03	6,1

Данные табл. 20 позволяют сделать некоторые выводы. Во-первых, выход битумов на породу для глин выше, чем для алевролитов и песчаников, а для последних выше, чем для известняков и доломитов. Во-вторых, выход битума на органическое вещество (битуминозность органического вещества) максимальный в карбонатных породах, меньший в песчано-алевритовых и минимальный в глинистых.

В табл. 21 приведены медианные значения величин выхода битумов для палеозойского разреза Волго-Уральской нефтегазосной области, основанные на анализах около 400 образцов.

Данные табл. 21 показывают, что битуминозность карбонатных палеозойских пород довольно разнообразна, а закономерные различия для этих пород почти не выявляются. Все же можно отметить, что максимальные величины выхода битумов на органическое вещество для всех систем, за исключением девона (терригенная толща), принадлежат известнякам, у которых битуминозность органического вещества в несколько раз больше, чем у глинистых пород, и, как правило, значительно выше, чем у мергелей и доломитов.

Количественные значения общего выхода битумов на породу и на органическое вещество при некоторых условиях могут быть использованы в качестве показателя в нефтепоисковых целях. Основной путь при этом — выявление среди дисперсных битумов вторичных (эпигенетических) образований, появившихся в результате

* Следует иметь в виду отмеченное выше различие методов экстракции, применяемой в СССР и США.

миграции. Такие дисперсные битумы миграционного происхождения можно рассматривать как следы процессов нефтеобразования, миграции нефти, а также разрушения нефтяных залежей. Они характерны для нефтеносных свит и, по-видимому, для нефтепроизводящих свит [32]. Следовательно, их наличие можно использовать для диагностики как возможно нефтеносных, так и нефтепроизводящих свит. Кроме того, в некоторых случаях эти битумы могут быть следами вертикальной миграции, сопутствующей разрушению залежей нефти.

М. В. Абрамович и Ш. Ф. Мехтиев [1] предложили использовать «показатель накопления» битумов — отношение числа образцов,

ТАБЛИЦА 21

Медианные значения величин выхода битумов для палеозойского разреза Волго-Уральской нефтегазоносной области [35]

Породы	Выход битума на породу, %				Выход битума на органическое вещество, %			
	P	C ₂	C ₁	D	P	C ₂	C ₁	D
Глина и аргиллит . . .	—	0,009	0,038	0,018	—	1,8	0,9	2,9
Мергель	0,007	0,027	0,028	0,028	4,4	6,4	2,5	7,8
Известняк	0,010	0,006	0,017	0,028	10,7	6,5	7,5	3,7
Доломит	0,007	0,011	0,014	0,072	6,9	2,2	2,8	7,7
Гипс и ангидрит . . .	0,008	—	—	—	10,1	—	—	—

содержащих 0,1% битумов и более (в которых наблюдается накопление), к числу образцов с выходом битумов менее 0,05% (в которых, по их мнению, накопление совершенно не проявляется). По данным этих авторов [1] величины «показателя накопления» битумов более 0,1 наблюдаются для пород-коллекторов в тех районах, где распространены скопления нефти, там же, где величины «показателя накопления» ниже, залежи нефти отсутствуют. Надо иметь в виду, что эти закономерности, выявленные для песчано-глинистых толщ Азербайджана, вряд ли можно без поправок переносить на другие регионы.

Имеются немалые возможности использования в качестве показателя и степени битуминозности органического вещества. Н. Б. Вассович предлагает брать отношение количества углерода, заключенного в битумах, ко всему органическому углероду в породе и умножать на 100. Эту величину можно называть «битумным коэффициентом» и обозначать буквой β [14]. Для глин одной и той же свиты между содержанием органического углерода и величиной «битумного коэффициента» устанавливается обратная связь. Пример такой зависимости приведен на рис. 36. По Н. Б. Вассовичу вправо и вверх от показанной на рис. 36 «предельной границы» могут попадать лишь образцы, содержащие вторичные битумы миграционного происхождения. Таким образом, используя зависимость между общим содер-

жением и степенью битуминозности дисперсного органического вещества, можно выявлять наличие битумов миграционного происхождения, т. е. следы процесса миграции нефти.

По-видимому, в глинах констатация вторичных битумов свидетельствует о миграции по трещинам (как первичной, так и вторичной).

Весьма ценным методом выявления дисперсных битумов миграционного происхождения является петрографический (или микроскопический) метод [29, 46].

Судить о нефтепроизводящих свойствах пород по величинам выхода битумов на породу или на органическое вещество весьма трудно. В общем случае повышенные величины выхода битумов на породу и осо-

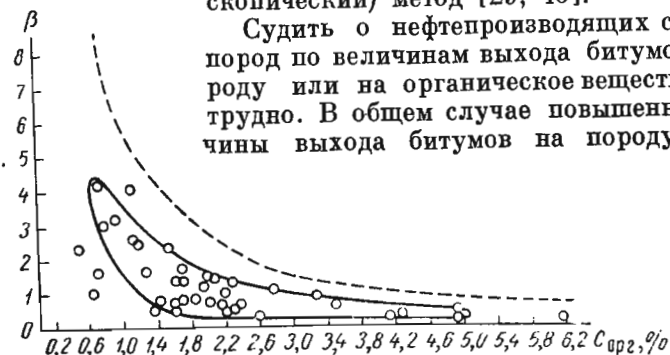


РИС. 36. Изменение «битумного коэффициента» в зависимости от содержания органического углерода в глинах в караганско-чокракских отложениях р. Алистанджи, Черные горы, Северный Кавказ (по Н. Б. Вассовичу).

бенно на органическое вещество способствуют повышению нефтепроизводящей способности. Однако при отсутствии условий, необходимых для эмиграции нефтеобразующих веществ из пород, высокая абсолютная и относительная битуминозность этих пород останется нереализованной для нефтеобразования. Поэтому высокие величины выхода битумов на породу и на органическое вещество могут служить показателями лишь потенциальных нефтепроизводящих способностей пород и, по-видимому, не при любом качестве битумов (см. ниже).

Низкие величины выхода битумов могут свидетельствовать лишь об относительно небольших потенциальных нефтепроизводящих возможностях пород в настоящее время. Это, по всей вероятности, является следствием того, что нефтепроизводящие способности данных пород были уже реализованы в прошлом и значительная часть ранее имевшихся битумов была ранее израсходована на процессы нефтеобразования.

Недавно С. Г. Неручев [32] предложил методику диагностики нефтепроизводящих свит и фиксации следов первичной миграции (эмиграции) нефти на основе частотных графиков степени битуминозности органического вещества и битуминозности пород. К нефтепроизводящим по С. Г. Неручеву относятся те свиты (или участки распространения свит), для которых характерна значительная частота встречаемости величин битуминозности органического вещества

и битуминозности пород, превышающих фоновые значения битуминозности (рис. 37). Эти повышенные величины принимаются за наличие аллохтонных битумов — следов эмиграции нефти из пород — в отличие от автохтонных битумов, дающих фоновые величины. При наличии только или почти только фоновых значений битуминозности считается, что свита не продуцировала нефти (рис. 38).

С. Г. Неручева как автохтонные и аллохтонные, показало, что действительно между ними есть существенные различия. Выделенные аллохтонные битумы по элементарному и групповому (см. ниже) составу близки к нефтям*.

Применяя методику С. Г. Неручева, следует учитывать, что возможны значительные различия в величинах автохтонной битуминозности; иногда в

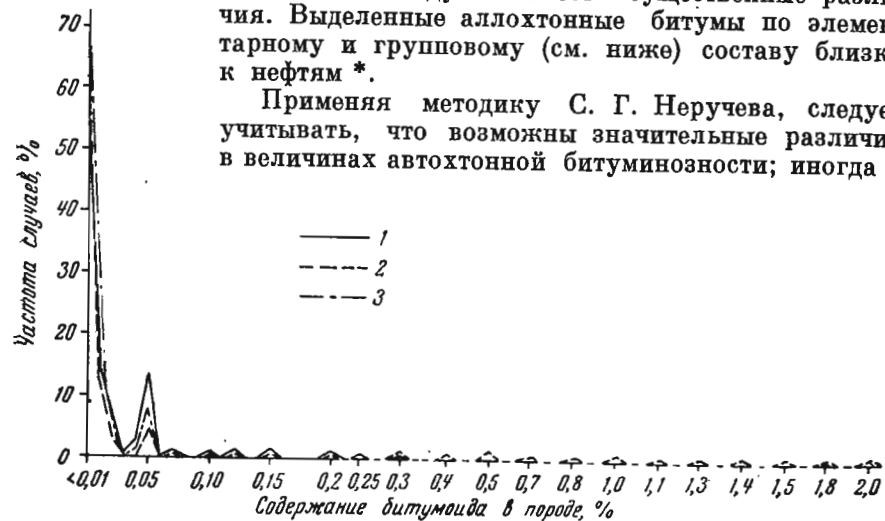


РИС. 37. Частотный график битуминозности пород нижнемеловых отложений Предкавказья (1575 анализов) (по С. Г. Неручеву).

1 — глины; 2 — песчаники и алевролиты; 3 — карбонатные породы.

одной свите встречаются прослой, резко обогащенные, и прослой, обедненные органическими компонентами разного состава.

Из предыдущего изложения видно, насколько необходимо изучение качества битумов. Изучение качественной характеристики дисперсных битумов проводится обычно путем разделения битумов на фракции.

Прежде всего представляет интерес различие между свободными и связанными битумами. Свободные битумы извлекаются непосредственно органическими растворителями, связанные — лишь после обработки породы кислотой. Обычно применяется такая последовательность: сначала из породы экстрагируются растворителями свободные битумы, затем порода обрабаты-

* С. Г. Неручев на основе установленных им закономерностей предложил также геохимический метод определения прогнозных запасов нефти [32]. Однако этот метод пока еще нельзя считать достаточно обоснованным и разработанным.

вается кислотой (обычно соляной), после чего теми же растворителями извлекается дополнительное количество вещества. В песчано-глинистых породах в огромном большинстве случаев выход связанных битумов во много раз меньше, чем свободных. Другое наблюдается в карбонатных породах: в них связанные формы часто преобладают.

Связанные битумы частично представляют собой кальциевые и магниевые соли органических кислот. Образуются они при взаимодействии кислых компонентов битумов (в том числе нефтей) с поглощенными катионами пород. Кроме того, связанные битумы могут быть представлены частицами битумов, находящимися внутри кристаллов неорганических минералов, например кальцита.

Разделение битумов на фракции основано на избирательном (селективном) растворении и избирательной адсорбции. Как уже указывалось, спиртобензол растворяет вещества кислого характера («смоляные кислоты» и т. п.), не растворимые в хлороформе и других собственно нейтральных растворителях. Поэтому иногда путем последовательной экстракции — сначала хлороформом, затем спирто-бензолом — выделяют «хлороформенный битум» и кислый «спиртобензолный битум». Имеются данные, что по мере метаморфизации пород и содержащегося в них органического вещества количественное отношение между первым и вторым уменьшается [43]. Иногда проводят параллельную экстракцию хлороформом и спиртобензолом.

Согласно классической схеме Маркуссона битумы разделяют на следующие главные фракции.

1. Масла — часть битума, растворимая в петролейном эфире и не адсорбируемая силикагелем. Состоят в значительной мере из углеводородов, содержат также некоторые другие, преимущественно нейтральные, органические соединения.

2. Смолы — часть битума, растворимая в петролейном эфире и адсорбируемая силикагелем. Состоят в основном из соединений, содержащих, кроме углерода и водорода, кислород, серу и азот.

Смолы обычно разделяют еще на нейтральные «бензолные» смолы, вымываемые из адсорбента бензолом, и кислые «спиртобензолные», вымываемые спиртобензолом. При последовательном отмыве во

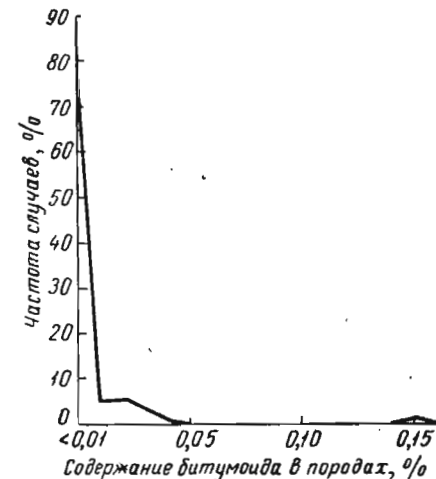


РИС. 38. Частотный график битуминозности глинистых пород акчагыльского яруса Предкавказья (117 анализов) (по С. Г. Неручеву).

фракцию «бензольных» смол переходят вещества нейтрального характера, а в спиртобензольную фракцию — главным образом кислоты («смоляные кислоты»).

3. Асфальтены — часть битума, не растворимая в петролейном эфире, но растворяющаяся в хлороформе. По составу асфальтены сходны со смолами, но отличаются от них большим молекулярным весом.

4. Карбены — часть битума, растворимая только в сероуглероде. Состоят из наиболее высокомолекулярных соединений, входящих в состав битумов.

В ряду масла — смолы — асфальтены — карбены — карбоиды увеличиваются молекулярный вес и величина С/Н.

Карбоиды не растворимы ни в каких органических нейтральных жидкостях и, следовательно, не относятся к битумам.

Если битум занимает в составе органического вещества пространственно обособленный участок, то он в целом представляет собой сложную систему, в которой частицы более высокомолекулярных веществ коллоидно растворены в относительно низкомолекулярных.

Простейшая схема фракционирования битума состоит в следующем. Хлороформенный экстракт, отфильтровав, выпаривают; остаток обрабатывают петролейным эфиром, затем петролейно — эфирный экстракт отфильтровывают. В осадке остаются асфальтены. Далее к петролейноэфирному экстракту, содержащему масла и смолы, прибавляют силикагель, после длительного воздействия экстракт отфильтровывают. Далее силикагель обрабатывают хлороформом (бензолом), хлороформенный (бензольный) экстракт отфильтровывают, силикагель обрабатывают спиртобензолом, экстракт тоже отфильтровывают. Таким образом получают осадок асфальтенов и отдельные растворы масел (в петролейном эфире) и смол (в хлороформе или бензоле и в спиртобензоле). Затем определяют количества фракций весовым путем (при достаточных навесках) или люминесцентно-колориметрическим методом. В первом случае взвешивают осадок асфальтенов, а имеющиеся экстракты выпаривают и получившиеся осадки также взвешивают (см. выше). Во втором случае, наоборот, осадок асфальтенов растворяют в хлороформе, затем все экстракты колориметрируют при помощи отдельных эталонных шкал. Результаты люминесцентно-колориметрических определений для отдельных фракций битумов обычно получаются более точными, чем для битумов в целом.

Фракционный («компонентный») состав битумов можно изображать тригонограммой (рис. 39).

Общая качественная характеристика битумов иногда дается на основе определения «спектра растворимости» битума при помощи параллельной экстракции серией растворителей [26, 27], но эта характеристика может иметь лишь ориентировочное значение. Такое же значение имеет определение общего элементарного состава битумов. Элементарный состав определяется также для отдельных фракций — асфальтенов, смол, масел.

Накопленный к настоящему времени материал по фракционному и элементарному составу дисперсных битумов не позволяет выявить достаточно определенные закономерности, связывающие эти показатели с возрастом и составом вмещающих пород и с нефтеносностью. Можно лишь отметить, что очень высокое (85—90%) содержание фракции масел и незначительное содержание или отсутствие «спиртобензольных» смол служат признаками наличия битумов миграционного происхождения, но не однозначными. Высокое содержание

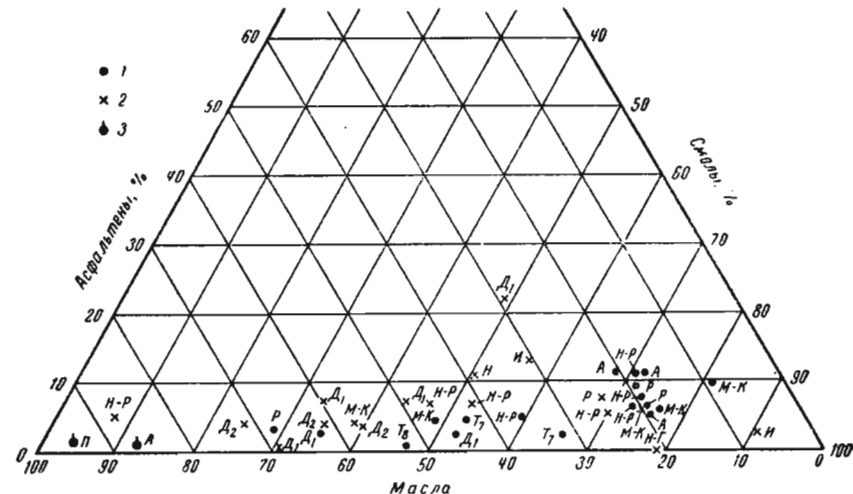


РИС. 39. Фракционный состав битума (хлороформенного экстракта) майкопских отложений Предкавказья (по Э. Д. Гимпелевич).

1 — дисперсные битумы верхнего майкопа; 2 — дисперсные битумы среднего и нижнего майкопа; 3 — нефть. Буквы указывают на отдельные районы.

кислорода должно указывать на незначительную роль или полное отсутствие подвижных битумов (он преимущественно содержится в «спиртобензольных» смолах).

Качественная характеристика отдельных фракций битумов может быть дана путем определения элементарного состава, а также методом инфракрасных спектров поглощения. Наибольший интерес представляет изучение масляной фракции. Имеются данные, что для глини нефтеносных районов фракция масел дисперсных битумов характеризуется относительной концентрацией структур с ароматической двойной связью (констатируется спектральным методом), а для глини не нефтеносных районов — концентрацией алифатических эфирных группировок $C=O$ и $C-O-C$ [13, 20]. Однако еще не установлено, насколько эти особенности имеют общее значение.

Дисперсные углеводороды

В последнее время большое внимание уделяется изучению углеводородов, находящихся в составе дисперсных битумов осадочных пород, так как химически эти вещества наиболее близки к нефтям.

Углеводороды попадают преимущественно в масляную фракцию битумов, в составе которой они преимущественно и определялись. Ввиду того, что до сих пор определения углеводородов в дисперсном органическом веществе пород проводились в сравнительно ограниченном числе случаев, методика их определения не стандартизирована.

Один из предложенных вариантов методики определения дисперсных углеводородов [41, 45] состоит в следующем. Масляная фракция дисперсных битумов подвергается омылению, затем в неомыляемой части производится ацелирование спиртов, после чего остающаяся, преимущественно углеводородная, неомыляемая часть очищается от смолистых примесей силикагелем.

Другой вариант методики [33 и др.] состоит в хроматографировании непосредственно масляной фракции битумов или даже непосредственно битумов [48], позволяющем отделить углеводороды от неуглеводородных компонентов масел, а затем и разделить углеводородную часть на фракции.

Второй (хроматографический) вариант методики точнее, но первый имеет перед ним то преимущество, что позволяет выделить некоторые классы неуглеводородных соединений (кислоты, спирты и т. п.), которые можно в этом случае также химически охарактеризовать.

В работе Н. Б. Вассоевича [15] приведена сводка данных по содержанию дисперсных углеводородов в породах различного возраста разных стран мира (35 определений). По этим данным содержание углеводородов на породу составляет 0,001—0,2%, а на дисперсный битум 2—52% (исключены нефтенасыщенные образцы из нефтяных залежей, а также угли и горючие сланцы, для которых получены большие величины).

Для 20 образцов пород третичных отложений Северного Кавказа медианное содержание углеводородов в породе определено равным 0,02%, в масляной фракции дисперсных битумов — 75% [19]. Содержание углеводородов в дисперсном органическом веществе тех же отложений составляет 0,1—2,7% [43].

По данным Дж. Ханта [48], основанным более чем на 1000 определениях, среднее арифметическое содержание углеводородов в глинистых и карбонатных породах составляет около 0,03%, а медианное — около 0,01%, причем между разными типами пород существенных различий не отмечается. Гистограмма логарифмического распределения углеводородов в глинистых и карбонатных породах по данным названного автора помещена на рис. 40.

Таким образом, в среднем содержание углеводородов, по-видимому, составляет в осадочных породах сотые доли процента, в дис-

персном органическом веществе — десятые доли процента или несколько процентов, в дисперсных битумах — десятки процентов, в масляной фракции битумов — основную часть.

Приведенные выше величины содержания дисперсных углеводородов в породах, полученные советскими учеными, по сравнению с данными американских исследователей несколько занижены, так как первыми учитывались лишь углеводороды в составе масляной фракции битумов, а между тем некоторое количество углеводородов при фракционировании битумов попадает во фракции смол: имеются

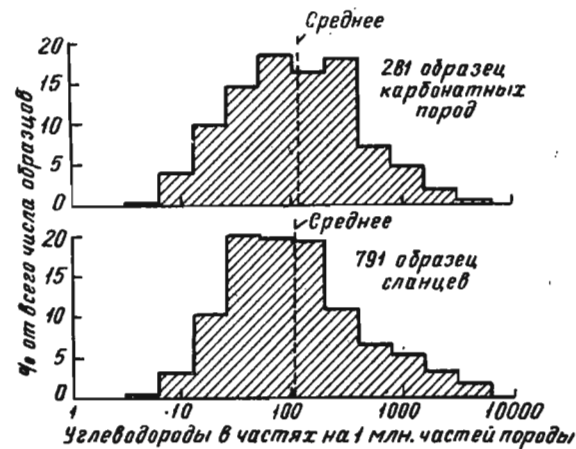


РИС. 40. Содержание углеводородов в осадочных породах (по Дж. Ханту).

данные [41], что во фракции «смола» дисперсных битумов содержится до 23% углеводородов.

Углеводороды, выделенные из масел дисперсных битумов хроматографическим методом, разделялись на метано-нафтеновую и ароматическую фракции с выделением иногда и твердых углеводородов [33, 35 и др.]. Согласно полученным данным [19, 35, 43] метано-нафтеновые углеводороды (включая твердые) составляют обычно 60—80% всех дисперсных углеводородов, остальное приходится на ароматическую фракцию, включающую также гибридные углеводороды и некоторую примесь неуглеводородных соединений*. Таким образом, групповой состав дисперсных углеводородов в общем весьма близок к составу углеводородной части нефтей. В составе нафтено-метановой фракции, помимо твердых углеводородов преимущественно предельного характера, преобладают нафтены, по-видимому, главным образом двухкольчатого строения [19, 35].

В последнее время появился ряд работ по более детальному изучению дисперсных углеводородов, с попытками выделения даже

* По данным американских авторов [12], выделявших углеводороды непосредственным хроматографированием экстракта, содержащего весь битум, относительная доля ароматических углеводородов получается, естественно, выше.

индивидуальных соединений [12, 23, 25, 38 и др.]. Так, например, по спектрам люминесценции в ультрафиолетовых лучах в третичных отложениях Северного Кавказа обнаружен в значительных концентрациях (до $n \cdot 10^{-4}\%$ на породу и до $n\%$ на битум) пятиядерный ароматический углеводород перилен $C_{20}H_{12}$ [23, 25]. По спектрам люминесценции нефтено-ароматических фракций дисперсных битумов глини установлено, что с возрастом увеличивается цикличность ароматических углеводородов: если для третичных отложений характерен перилен (5 колец), то для палеозойских типичен коронен (7 колец) и более высшие (террилен) [23]. Это явление объясняется как результат медленно протекающего термokatалитического метаморфизма углеводородов с диспропорционированием водорода, в результате чего в породах постепенно накапливаются все более высококарбонизированные вещества.

При помощи анализа углеводородных фракций дисперсных битумов методом $n-d-M$ (см. гл. 1) в составе этих фракций выявляется большое число разнообразных гибридных полициклических углеводородов, имеющих и в составе нефтей [38].

Из изложенного должна быть ясна необходимость изучения дисперсных углеводородов для выяснения общих вопросов нефтеобразования. Однако практического использования результатов такого изучения в нефтепоисковых целях почти не было.

Г. Филиппи предложил использовать общее содержание углеводородов в породе для оценки потенциальных нефтепроизводящих свойств пород [53]. Оценка дается следующим образом: очень бедные породы («некоммерческие») — содержание сингенетичных дисперсных углеводородов $0 \div 0,005\%$, бедные («крайние коммерческие») — $0,005 \div 0,015\%$, благоприятные — $0,015 \div 0,050\%$, хорошие — $0,050 \div 0,150\%$, очень хорошие — $0,150 \div 0,500\%$, превосходные — свыше $0,500\%$.

Следует отметить, что такая оценка потенциальных нефтепроизводящих свойств пород в сущности мало обоснована, так как совершенно не учитываются возможность эмиграции углеводородов, вероятно, далеко не одинаковая для разных типов пород, а также возможность образования углеводородов в коллекторах за счет неуглеводородных соединений. Кроме того, даже правильная оценка потенциальных нефтепроизводящих способностей недостаточна для суждения о том, имела или не имела место реализация этих способностей. Поэтому между оценкой по приведенной выше схеме и выводами непосредственно поискового характера должно быть еще несколько звеньев.

Геохимическое изучение макроконцентраций органиков

Органики* — минералы органического углерода и их сочетания. К числу органиков относятся и нефти.

* Термин предложен В. Н. Муратовым [31].

Помимо дисперсного органического вещества, в породах встречаются и макроконцентрации органического вещества в виде жил и прожилок, пластов и пропластков, гнезд, включений, примазок и т. п. Геохимическое изучение этих образований также представляет некоторый интерес при поисках нефти, так как одни из них находятся с нефтями в разного рода генетическом родстве, другие такого родства не имеют.

Некоторые макроконцентрации органических веществ в породах по своему происхождению принадлежат к **нафтидам** [18], другие — к **нафтоидам**, третьи — к углям разного рода.

Нафтиды — вещества нефтяного происхождения, к которым относятся сами нефти, а также продукты их изменений и превращений и некоторые сопутствующие образования — мальты, асфальты, асфальтиты, киры, озокериты, часть карбонидных минералов (керитов и антраксолитов) и т. п.

Нафтоиды — продукты природного пиролиза органического вещества осадочных пород в условиях контактового метаморфизма [44].

Понятие «ископаемые угли», разумеется, не требует особых пояснений.

Так как условия образования углей и нафтоидов коренным образом отличаются от условий нефтеобразования, то наличие первых двух типов органиков не имеет особого значения для выяснения нефтеносности (если не считать того, что следы пиролиза, имевшего место после формирования нефтяных залежей, являются неблагоприятным признаком, не исключающим, однако, возможности промышленной нефтеносности).

Наличие нафтидов любого рода свидетельствует о нефтеносности, существующей сейчас или существовавшей в прошлом. Формы нахождения нафтидов и формы взаимоотношений их с окружающими породами по данным геологических и петрографических наблюдений могут указывать, является (являлась) ли нефтеносность данного комплекса пород постоянной или спорадической, сингенетичной или эпигенетичной, результатом боковой или вертикальной миграции и т. п.

Наличие нафтидов, являющихся высокометаморфизованными продуктами превращений и распада нефтей — керитов и антраксолитов, можно расценивать как след прошлой нефтеносности данной толщи пород, а именно, нефтеносности, разрушенной метаморфическими процессами. Поэтому присутствие нафтидов высоких степеней метаморфизации следует считать неблагоприятным признаком при оценке перспектив нефтеносности, хотя оно не исключает полностью положительной оценки, так как в некоторых случаях возможно проникновение в данную толщу пород нефти позднейшей генерации.

Определять степень метаморфизации и тип нафтидов можно на основе их геохимического изучения. Надо иметь в виду, что наличие других продуктов превращений и изменений нефтей, не являющихся результатом весьма высоких степеней метаморфизма, например

таких, как оксикериты — продукты субаэрального выветривания и т. п., не может служить отрицательным показателем нефтеносности.

Некоторые диагностические геохимические признаки разных нефтидов приведены в табл. 22.

ТАБЛИЦА 22

Примерные соотношения в составе и свойствах нефтидов разных типов [44]

Типы нефтидов	Элементарный состав, %			Фракционный состав, %				Выход кокса, %
	С	Н	O+S+N	масла	смолы	ас-фальтены	карбониды	
Нефти	84—86	12,5—14,5	0,5—4,0	65—100	0—30	0—5	0	0—5
Мальты	80—87	10,5—11,7	3—7	45—65	30—40	5—15	0	5—10
Асфальты	78—87	9—11	5—10	25—45	30—50	15—40	0	10—20
Асфальтиты	76—86	7,5—9,5	5—10	5—25	5—50	30—90	0—10	15—50
Окси- и гуминокериты	65—80							
Кериты		4,5—7,5	10—30	0—5	0—5	0—80	10—100	40—60
Кериты	80—90	4—9	5—10	1—20	5—20	1—50	10—95	20—90
Антракосолиты	90—99	0,2—4	0,5—5	—	—	—	95—100	90—100

Как видно из этой таблицы, высшие продукты метаморфизма нефтидов — антракосолиты — отличаются почти полным отсутствием растворимых фракций (отсутствием выхода битумов), предельно высоким содержанием углерода и предельно низким содержанием водорода. Кериты в большинстве случаев тоже можно диагностировать, хотя по ряду показателей они сходны с относительно слабо метаморфизованными и окисленными нефтидами.

Сложность заключается в том, что большинство известных нефтидов по своему составу мало отличается или совсем не отличается от таких нефтидов, как асфальтиты, кериты, антракосолиты. Каменные угли и антрациты тоже частично совпадают по составу с нефтидами высших степеней карбонизации. Поэтому геохимическая диагностика в тех случаях, когда надо определить, имеется ли нефтид или нефтиод либо нефтид или уголь, при современном уровне знаний недостаточна. В этих случаях необходимы визуальные геологические и минералого-петрографические наблюдения; но и они не всегда дают возможность ответить на поставленные вопросы.

Если в сферу геохимических исследований при поисках нефти вовлекаются угли, то можно использовать такой давно известный показатель, как «углеродный коэффициент». Этот коэффициент представляет отношение нелетучего углерода ко всем органическим составным частям угля (см. выше метод «летучего» углерода) и является характеристикой степени метаморфизма угля, а следовательно, и предполагаемых возможно нефтеносных вмещающих пород. Имеются данные, что при величинах «углеродного коэффициента» выше 65—70% можно рассчитывать на промышленные залежи газа,

но не нефти, так как при такой степени метаморфизма пород нефтяные залежи разрушаются. Пример недавнего использования этого показателя в Восточной Сибири можно найти в книге В. С. Вышемирского «Метаморфизм угля и нефти» (Саратовское книжное издательство, 1964).

При использовании «углеродного коэффициента» следует учитывать то, что было сказано выше о значении наличия в породах высокометаморфизованных нефтидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамович М. В., Мехтиев Ш. Ф. Некоторые результаты исследования битумов в осадочных породах Азербайджана. Ученые записки АзГУ, № 5, 1959.
2. Андреев П. Ф. Метильные группы в составе молекул рассеянного органического вещества осадочных пород. Труды ВНИГРИ, вып. 123, 1958.
3. Андреев П. Ф. Свойства рассеянного органического вещества и проблема региональной нефтеносности. Гостоптехиздат, 1959.
4. Андреев П. Ф., Биккенина В. В. Содержание метильных групп как новая характеристика рассеянного органического вещества осадочных пород. Новости нефт. техн., сер. геол., № 6, 1956.
5. Андреев П. Ф., Биккенина В. В. О критерии окисленности органического вещества осадочных пород. Новости нефт. техн., сер. геол., № 4, 1958.
6. Андреев П. Ф., Биккенина В. В. Прямой микрометод определения содержания карбоксильных групп в битумах и смолистых веществах. Новости нефт. техн., сер. геол., № 2, 1962.
7. Андреев П. Ф., Богомолов А. И., Добрянский А. Ф., Карцев А. А. Превращения нефти в природе. Гостоптехиздат, 1958.
8. Андреев П. Ф., Двали М. Ф., Силина Н. П. Новый метод исследования рассеянного органического вещества горных пород. Труды ВНИГРИ, вып. 123, 1958.
9. Андреев П. Ф., Иванцова В. В., Полякова Н. Н., Силина Н. П. Свойства и строение рассеянного органического вещества осадочных пород. Труды ВНИГРИ, вып. 83, 1955.
10. Андреев П. Ф., Силина Н. П. Сравнительная окисляемость как одна из характеристик рассеянного органического вещества осадочных пород. Новости нефт. техн., сер. геол., № 7, 1958.
11. Боровский С. П. Аналитическая ртутно-кварцевая лампа с воздушным охлаждением. Сб. «Геохимические методы поисков нефти и газа», № 1, Гостоптехиздат, 1953.
12. Бреннеман М. К., Смит П. В. Химическое родство нефтей и органического вещества материнских пород. Сб. «Распространение нефти» (пер. с англ.). Гостоптехиздат, 1961.
13. Вассоевич Н. Б. О происхождении нефти. Труды ВНИГРИ, вып. 83, 1955.
14. Вассоевич Н. Б. Образование нефти в терригенных отложениях. Труды ВНИГРИ, вып. 128, 1958.
15. Вассоевич Н. Б. Микронефть. Труды ВНИГРИ, вып. 132, 1959.
16. Вассоевич Н. Б. Дисперсные битумы в осадочных горных породах. Геология нефти, т. 1. Гостоптехиздат, 1960.
17. Вассоевич Н. Б. По поводу терминов «битумы», «битуминогенные» и «битумоиды». Труды ВНИГРИ, вып. 163, 1960.
18. Вассоевич Н. Б., Муратов В. Н. К вопросу о классификации и терминологии «каустобиолитов». Труды ВНИГРИ, вып. 83, 1955.
19. Гимпелевич Э. Д. Химический состав битумов и углеводороды рассеянного органического вещества третичных отложений Центрального и северо-восточного Предкавказья. Труды ВНИГРИ, вып. 17, 1959.

20. Глебовская Е. А. Применение метода инфракрасных спектров поглощения в исследованиях по геохимии нефти. Труды ВНИГРИ, вып. 95, 1956.
21. Григорьев Г. Г. Полевой портативный люминескоп. Полевая и промысловая геохимия, вып. 1. Гостоптехиздат, 1953.
22. Двали М. Ф., Андреев П. Ф. Основные положения гипотез о происхождении нефти. Сб. «Происхождение нефти». Гостоптехиздат, 1955.
23. Еременко Н. А., Гимпелевич Э. Д., Ильина А. А. Некоторые общие закономерности изменения рассеянного органического вещества в зависимости от геологического возраста. Геология нефти и газа, № 11, 1961.
24. Зиновьев А. И. Многотрубчатая установка для определения органического углерода. Труды ВНИГРИ, вып. 174, 1961.
25. Ильина А. А. Обнаружение полициклического ароматического углеводорода — перилена — в третичных отложениях. Труды ВНИГРИ, вып. 17, 1959.
26. Ильинская В. В., Галактионова Н. М. Методика люминесцентно-битуминологического анализа с использованием пяти растворителей. Труды ВНИГРИ, вып. 11, 1958.
27. Карцев А. А., Табасаранский З. А., Суббота М. И., Могилевский Г. А. Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений. Гостоптехиздат, 1954.
28. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955.
29. Колпенский Г. П. Опыт применения ультрафиолетового микроскопа для изучения битумов в горных породах. Труды ВНИГРИ, вып. 11, 1958.
30. Мовсесян С. Г. Опыт экспрессного экстрагирования битуминозных пород. Азерб. нефт. хоз., № 1—2, 1947.
31. Муратов В. Н. Опыт построения генетической классификации органических минералов. Вестник Ленинградского ун-та, № 18, 1961.
32. Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Гостоптехиздат, 1962.
33. Петрова Ю. Н., Карпова И. П. О химическом составе углеводородов рассеянного органического вещества осадочных пород. ДАН СССР, т. 96, № 2, 1954.
34. Петрова Ю. Н., Касаткина Н. Ф. К методике изучения остаточного органического вещества. Труды ВНИГРИ, вып. 105, 1957.
35. Петрова Ю. Н., Карпова И. П., Касаткина Н. Ф. Органическое вещество пород верхнего палеозоя Волго-Уральской области. Труды ВНИГРИ, вып. 117, 1958.
36. Петрова Ю. Н., Касаткина Н. Ф. О гуминовых кислотах рассеянного органического вещества пород. Труды ВНИГРИ, вып. 155, 1960.
37. Родионова К. Ф. Изучение органического вещества, рассеянного в осадочных породах. Методы изучения осадочных пород, т. 2, Гостеол-издат, 1957.
38. Родионова К. Ф., Корчагина Ю. И., Ильинская В. В. О составе нефтено-ароматических фракций масел рассеянных битуминозных веществ и некоторых сырых нефтей. Геология нефти и газа, № 1, 1963.
39. Родионова К. Ф., Старовойтова А. Ф. К изучению гуминовых кислот майкопских отложений Центрального Предкавказья. Труды ВНИИНефти, вып. 11, 1957.
40. Родионова К. Ф., Четверякова О. П. К изучению остаточного органического вещества осадочных пород. Труды ВНИГРИ, вып. 33, 1962.
41. Родионова К. Ф., Шिशенина Е. П., Канакина М. А. К изучению химического состава смол рассеянного органического вещества. Труды ВНИГРИ, вып. 33, 1962.
42. Успенский В. А., Инденбом Ф. Б., Чернышева А. С. Опыт химического исследования углеводородной части битумов. Труды ВНИГРИ, вып. 105, 1957.
43. Успенский В. А., Инденбом Ф. Б., Чернышева А. С., Сенникова В. Н. К разработке генетической классификации рассеянного органического вещества. Труды ВНИГРИ, вып. 128, 1958.
44. Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А. и др. Основные пути преобразования битумов в природе и вопросы их классификации. Гостоптехиздат, 1961.
45. Успенский В. А., Чернышева А. С., Мандрыкина Ю. А. О рассеянной форме нахождения углеводородов в различных осадочных породах. Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 1949.
46. Флоровская В. Н. Люминесцентно-битуминологический метод в нефтяной геологии. Изд. МГУ, 1957.
47. Форсман Дж. П., Хант Дж. М. Нерастворимое органическое вещество в осадочных породах морского происхождения. Сб. «Распространение нефти» (пер. с англ.). Гостоптехиздат, 1961.
48. Хант Дж. М. Распределение углеводородов в осадочных породах. Симпозиум по химическим подходам к опознаванию материнских пород нефти (пер. с англ.). Гостоптехиздат, 1962.
49. Юрганов Н. Н., Зиновьев А. И. Установка для определения органического углерода в горных породах методом сжигания в печах Марса. Труды ВНИГРИ, вып. 123, 1958.
50. Gehman H. M. Organic matter in limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 26, p. 885, 1962.
51. Hunt J. M. Geochemical data on organic matter in sediments. *Proceed. Internat. Scient. Oil. Confer., Budapest, 1962—1963.*
52. McIver R. D. Ultrasonics — a rapid method for removing soluble organic matter from segments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 26, p. 343, 1962.
53. Philippi G. S. Identification of oil source beds by chemical means. *XX Geol. Internat. Congress, session III, p. 25. Mexico, 1957.*
54. Trask P. A. a. Patnode H. B. Source beds of petroleum. *AAPG, Tulsa, Okla., 1942.*

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОД

Процессы нефтегазообразования, нефтегазонакопления и рассеяния нефти и газа происходят в среде, существенным элементом которой являются подземные воды. Роль последних как фактора, созидающего и разрушающего нефтегазовые месторождения, чрезвычайно велика и в некоторых случаях может считаться решающей.

Нефть и газ до и после своего существования в виде залежей (т. е. до формирования залежей и после их разрушения), по-видимому, в значительной части находятся в растворенном состоянии в подземных водах, входя в их химический состав. Частично растворены в водах и те органические вещества, из которых образуются углеводородные газы, нефтяные углеводороды и другие соединения, входящие в состав нефтей. Сам процесс превращения этих исходных веществ в нефть и газа в значительной мере происходит в водном растворе. Продукты разрушения нефтегазовых залежей снова становятся частью подземных вод.

Из сказанного должно быть ясно значение геохимических исследований вод при поисках нефти и газа: ввиду теснейшей связи между водами, нефтями и газами такие исследования дают ценные материалы для суждения об условиях формирования и разрушения нефтегазовых месторождений, о наличии и условиях существования нефти и газа.

Ранее геохимические исследования вод при поисках нефти и газа имели в известном смысле самостоятельное значение [22]. Но сейчас, хотя роль их еще более возросла в связи с очень сильным (можно сказать, бурным) развитием гидрогеологии нефтяных и газовых месторождений, они являются по существу составной частью нефтегазопоисковой гидрогеологии и рассматриваются как один из аспектов гидрогеологических исследований. В своем большинстве гидрохимические показатели, используемые при поисках нефти и газа, служат только показателями гидрогеологических условий и самостоятельного значения не имеют. В полной мере эти вопросы освещаются в руководствах по гидрогеологии [20].

В данной главе рассматриваются в краткой форме лишь некоторые геохимические аспекты нефтегазопоисковых исследований вод. При этом главное внимание уделяется исследованиям, которые можно считать преимущественно геохимическими и в меньшей мере гид-

рогеологическими. К ним прежде всего относится изучение органических компонентов природных вод. Изучение минеральных компонентов вод в нефтегазопоисковых целях описывается очень кратко. Общие вопросы геохимического изучения вод, освещенные в руководствах по гидрогеологии, совершенно не затрагиваются.

Нефтегазопоисковые геохимические исследования вод можно разделить на изучение растворенных газов, изучение растворенных органических веществ, изучение растворенных минеральных ионов и солей. Исследования газов, растворенных в подземных водах, описаны в главе 5. Изучение растворенных органических соединений, имеющих среди других компонентов подземных вод наиболее близкое отношение к нефти, рассматривается в данной главе. Исследования минеральных компонентов вод освещаются ниже лишь в специальном аспекте гидрохимических показателей, используемых при поисках нефти и газа.

Органические вещества в водах

В природных водах, в частности в подземных, встречается очень много самых разнообразных органических соединений. Часть их находится в растворе в ионной, часть в молекулярной, часть в коллоидной форме.

В целом распространение и состав органических веществ, растворенных в природных водах, еще слабо изучены; изучение этих веществ сопряжено с очень большими аналитическими затруднениями, так как содержание их, как правило, весьма мало, а состав сложен.

Между тем исследование растворенных в подземных водах органических веществ представляет очень большой интерес. Значение их для познания процессов нефтеобразования и нефтенакопления весьма велико. С этим отчасти связано и их нефтепоисковое значение.

В последнее время содержание, распространение и состав органических компонентов подземных вод подвергались усиленному изучению рядом исследователей, применявших, к сожалению, различную методику анализа.

Общее количество растворенных органических веществ можно определять по содержанию в водах органического углерода ($C_{орг}$). Систематические определения общего содержания органических веществ и органического углерода в природных водах не проводятся. Наибольшее число данных (несколько сотен определений) по общему содержанию органического углерода в подземных водах получено сотрудниками ВСЕГИНГЕО [1—4]. По этим данным содержание органического углерода в подземных водах, если не считать вод из скважин, дающих нефть, как правило, не превышает 100 мг/л, а среднезвешенная величина (737 определений) составляет всего 10,5 мг/л. Эти определения проводились путем сжигания при температуре около 1000° С в огнеупорном кварцевом приборе с

применением в качестве окислителя окиси меди или путем окисления селитрой при температуре около 450° С [17]. При такой методике ускользают вещества, летучие с водяным паром. В работах ВНИГНИ [30—32] учитывались и эти летучие вещества.

По имеющимся данным [30—32] в водах нефтяных месторождений содержание органических веществ нередко превышает 500 мг/л, достигая иногда 2 г/л. Известны и такие величины: до 5 г/л в нефтяном месторождении Норюк в Грузии, до 10 г/л в продуктивной толще Апшеронского полуострова и т. д. Указанные самые большие (более 2—3 г/л) содержания органических веществ, приуроченные к щелочным водам нефтяных месторождений, являются, однако, большой редкостью и, по-видимому, связаны с интенсивным разрушением нефтяных залежей.

Состав растворенных органических веществ изучен недостаточно. Основную часть этих веществ составляют анионы и соли (мыла) различных органических кислот, но присутствует и ряд других соединений, в том числе углеводороды.

Путем извлечения органического вещества из больших объемов воды активированным углем* с последующей десорбцией и хроматографическим разделением в двух фракциях — ацетоновой и щелочной — сотрудниками ВСЕГИНГЕО были определены в составе органических веществ, растворенных в подземных водах, следующие типы химических соединений [1, 2 и др.]: смоляные кислоты, жирные кислоты, вещества, образующие после гидролиза смолоподобные продукты, — в количестве десятков мг/л; нафтеновые кислоты, порфирины — в количестве единиц мг/л; фенолы, фульвокислоты, аминокислоты (гликоколь, лизин, аспарагин, β-аланин, глутаминовые кислоты), сахара и уроновые кислоты — в количестве сотых долей мг/л; углеводороды с числом атомов углерода 17 и выше, терпены, тимол, пуриновые и пиримидиновые основания — в количестве тысячных долей мг/л.

По другим данным [26, 30, 32 и др.] содержание жирных и нафтеновых кислот и их солей (мыл) может достигать нескольких г/л. Содержание фенолов также может доходить до десятков мг/л [10].

Были сообщения о наличии в водах нефтяных месторождений органических азотсодержащих кислот в количестве до 1,6 г/л [20]. По некоторым данным [33] в водах нефтяных месторождений встречаются и вещества, содержащие хинолиновые и пиридиновые кольца, сернистые органические соединения [18]. По новейшим данным [31] среди азотистых соединений, растворенных в водах нефтяных месторождений, около 50% азота приходится на аммонийные соединения, около 30% — на органические основания, около 20% — на соединения типа аминокислот. Главную часть растворенных органических веществ, не содержащих азота, составляют кислоты, кроме них, присутствуют альдегиды и спирты.

* Таким путем извлекаются далеко не все растворенные органические вещества [41].

Указанные выше максимальные количества различных классов органических соединений встречаются в водах нефтяных месторождений, где, как отмечено, наблюдаются и наибольшие общие концентрации органических веществ в подземных водах.

Наблюдаются также некоторые качественные особенности органических компонентов вод нефтяных месторождений. Например, по данным Е. А. Барс [7, 8 и др.] воды нефтяных месторождений характеризуются относительно большими величинами соотношений содержаний органического углерода и органического азота $C_{орг}/N_{орг}$ (в частности, по сравнению с водами газовых месторождений), повышенным содержанием фенолов по сравнению с водами родников и грязевых вулканов (на Кубани) и некоторыми другими показателями состава растворенных органических веществ.

Преимущественно в водах нефтяных месторождений встречаются также нафтеновые кислоты, их ионы (нафтенат-ионы) и мыла (нафтенаты), хотя по некоторым данным [2, 4] они в небольших количествах иногда присутствуют и в областях питания артезианских бассейнов. Обычно в водах нефтяных месторождений определяли именно «нафтеновые кислоты», под которыми понимают ряд органических анионов, лишь частично представленных нафтенат-ионами. Аналитические методы определения нафтенат-ионов и других анионов органических кислот в водах в последние годы разрабатывались многими [15, 27, 30 и др.]. Однако методика количественного определения и разделения различных органических анионов в водах еще несовершенна.

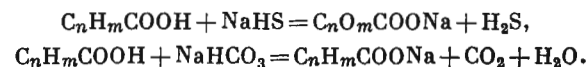
По имеющимся старым данным [16, 28] нафтеновые кислоты, выделенные из вод бакинских и грозненских нефтяных месторождений, имели кислотные числа преимущественно от 250 до 330, что указывает на наличие в них 10—15 атомов углерода. Эти нафтеновые кислоты характеризуются формулами $C_9H_{17}COOH$ — $C_{14}H_{27}COOH$ (общая формула $C_nH_{2n-1}COOH$). По-видимому, среди кислот с 14 и 15 атомами углерода есть и бициклические нафтеновые кислоты (с общей формулой $C_nH_{2n-3}COOH$). Было установлено также наличие в водах ионов более низкомолекулярных нафтеновых кислот, характеризующихся кислотными числами 340—430 и имеющих формулы от $C_8H_{11}COOH$ до $C_8H_{16}COOH$. Их ионы встречаются в водах, по-видимому, значительно реже.

Другие кислоты в составе растворенных органических веществ в подземных водах в последнее время изучались Н. Т. Шабаровой [30—32]. Она разделяла все органические кислоты на две части: летучие с водяным паром и нелетучие с водяным паром. Первые представляют собой одноосновные органические кислоты предельного ряда с открытой углеродной цепью, т. е. жирные кислоты с общей формулой $C_nH_{2n+1}COOH$. Ко вторым относятся высокомолекулярные кислоты и циклические кислоты, в том числе нафтеновые.

По данным названного автора (а также других исследователей) [3] в водах нефтяных месторождений преобладают одноосновные

жирные кислоты молекулярного веса 40—320 (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, каприновая), содержание которых больше в щелочных водах, чем в жестких хлоридных. Количество же высших кислот обычно значительно меньше.

Наибольшее содержание анионов органических кислот наблюдается в щелочных водах. В этих водах органические кислоты образуют щелочные соли (мыла) по реакциям



В жестких водах анионы органических кислот могут образовывать соли как с щелочными, так и с щелочноземельными металлами. При этом растворимость солей органических кислот зависит от молекулярного веса кислот. Обычно соли высокомолекулярных кислот и щелочноземельных металлов мало растворимы в воде. Поэтому в жестких водах содержание органических солей меньше, чем в щелочных водах, и органические кислоты, образующие соли в жестких водах, характеризуются низким или средним молекулярным весом.

Среди органических веществ, распространенных в подземных водах, имеются многие компоненты нефтей. Правда, главные компоненты растворенных органических веществ, а именно, кислоты и их мыла, являются в нефтях второстепенными и третьестепенными, тогда как углеводороды, преобладающие в нефтях, представлены в водах, по-видимому, очень малыми количествами. Однако преобладающие в водах органические кислоты в своей значительной части могут быть генетически связанными с нефтяными углеводородами, являясь частично источником образования, частично продуктом окисления последних. Как известно, карбоновые кислоты при декарбоксилировании дают углеводороды. В то же время очевидно, что наибольшие скопления органических кислот и их солей в подземных водах образуются при окислении нефтей.

Данных по содержанию в подземных водах растворенных нефтяных углеводородов крайне мало.

При современной изученности органических компонентов подземных вод использование материалов по этим веществам в нефтепоисковых целях весьма затруднено. Из новейших попыток такого использования следует указать на работы Е. А. Барс [5—10, 13, 14 и др.] и М. Е. Альтовского [3 и др.].

Е. А. Барс предложены некоторые общие характеристики растворенных органических веществ, которые могут иметь нефтепоисковое значение. Эти характеристики основаны на экстракции растворенных в водах органических компонентов органическими растворителями и на окисляемости органических веществ разными окислителями — перманганатом (относительно более слабый окислитель), йодатом (относительно более сильный окислитель). Предложено использовать соотношения $C_{орг}/O_{перм}$, $C_{орг}/O_{йод}$, $O_{йод}/O_{перм}$. Здесь $O_{йод}$ и $O_{перм}$ означают количества окислителей в пересчете на кислород, идущие на полное окисление единицы объема воды;

под $C_{орг}$ понимается не весь органический углерод, а только его часть, извлекаемая нейтральными растворителями (хлороформом и др.).

По данным Е. А. Барс выявляются следующие показатели, характерные для органического вещества вод, связанных с нефтью:

1) повышенное относительно фона содержание $C_{орг}$ и $N_{орг}$, возрастающее по мере приближения к залежи;

2) высокие значения отношения $C_{орг}/N_{орг}$ (обычно десятки единиц) и йодатной окисляемости (десятки — сотни мг/л);

3) пониженные значения отношения $C_{орг}/O_{йод}$ (0,28—0,20 и менее); часто довольно высокое отношение $O_{йод}/O_{перм}$ [8—25].

Получены также данные, показывающие, что содержание органического азота находится в обратной зависимости от удельного веса нефтей и содержания в них смол (это связано с большей растворимостью азотистых компонентов легких нефтей). Воды, контактирующие с нефтяными залежами, отличаются от вод, контактирующих с газовыми залежами, большим содержанием экстрагируемого органического азота и органического азота, большей величиной $C_{орг}/O_{йод}$ и меньшей величиной $O_{йод}/O_{перм}$, что указывает на более сложный состав и большую устойчивость по отношению к окислению растворенного органического вещества этих вод (очевидно, несвязанного с самими газовыми залежами).

Следует иметь в виду, что эти закономерности, связывающие растворенные органические вещества непосредственно с залежами нефти, в других условиях, при наличии лишь дисперсной нефти, могут, вероятно, усложняться. Кроме того, необходимо отметить эмпиричность многих упомянутых выше показателей.

Заслуживает внимания возможное нефтепоисковое значение растворенных в водах фенолов и их производных (фенолятов). В нефтяных месторождениях северо-западного Кавказа содержание фенолов в водах в большинстве случаев превышает 1 мг/л, а нередко и 10 мг/л, в то время как в водах родников и грязевых вулканов этих же районов оно всегда ниже 1 мг/л [10].

Кроме того, наблюдается связь между содержанием фенолов в водах и удельным весом нефтей, контактирующих с этими водами. Данная связь имеет обратный характер: чем тяжелее нефть, тем меньше фенолов (и в самой нефти и в сопутствующей воде). Это явление как будто указывает на то, что фенолы в воды поступают непосредственно из нефтяной залежи, однако вряд ли можно считать, что так бывает всегда.

Минеральные гидрохимические показатели наличия и условий сохранения (разрушения) нефти и газа

К гидрохимическим показателям нефти и газа (нефтегазонасности) относятся геохимические особенности вод, возникающие при взаимодействии нефти и газа, а именно, присутствие в водах компонентов,

генетически связанных с нефтями и газами, а также отсутствие некоторых компонентов, вызванное воздействием нефтей и газов.

Из числа особенностей неорганической части растворенных в водах компонентов к показателям наличия нефти и газа следует отнести высокие концентрации аммония, йода, наличие гидросульфидов, недонасыщение вод сульфатами и некоторые другие.

Накопление в водах аммония, йода, гидросульфидов и некоторых других веществ связано с нефтегазоносностью в самом широком понимании. Нефтегазообразование и нефтегазоносность — гораздо шире распространенные явления, чем формирование залежей нефти и газа; нефтегазоносность и связанные с ней гидрохимические признаки остаются и после разрушения залежей. Поэтому гидрохимические показатели в отношении залежей нефти и газа следует использовать только как предположительные; именно при таком подходе и в комплексе с другими данными их использование может быть эффективным.

А м м о н и й. Содержание аммония в водах нефтегазоносных отложений часто превышает 100 мг/л, иногда достигает 500 мг/л и даже более. При отсутствии нефти и газа такие концентрации не встречаются.

Наибольшие концентрации аммония наблюдаются в рассолах. Его относительное содержание, по-видимому, не превышает 0,5%-экв. В хлоридных водах он должен присутствовать в виде хлорида, в щелочных водах — в виде гидрокарбоната.

Почти весь аммоний в природных водах имеет биогенное происхождение. В водах нефтяных месторождений он частично генетически связан с нефтями, но в других подземных водах накапливается при преобразовании захороненных азотсодержащих органических веществ, не обязательно сопровождающемся нефтеобразованием.

Так как нефтеобразование сопровождается накоплением в водах аммония, то высокие концентрации его в водах могут служить положительным признаком наличия нефти.

Йод. Йод в водах содержится в виде иона I^- . Распространен он в них очень неравномерно. Обычно йод считается одним из характерных компонентов вод нефтяных месторождений. Однако значительные количества его содержатся в водах далеко не всех нефтяных месторождений. Иногда большие концентрации йода наблюдаются в водах районов, не являющихся нефтеносными (например, в минеральных источниках Савойи — до 100 мг/л).

По данным статистических подсчетов [33] в 90% случаев содержание йода в водах нефтяных месторождений составляет менее 46 мг/л и в 50% случаев — менее 10 мг/л (всего 150 анализов).

Относительное содержание йода в подземных водах — по отношению к общей минерализации и содержанию хлора — тоже сильно колеблется. Согласно подсчетам по тем же данным [33] для 55% вод нефтяных месторождений величина J/Cl находится в пределах $0,05—1,0 \cdot 10^{-3}$ (т. е. меньше 10^{-3}), для 91% — в пределах $0,05—$

$10 \cdot 10^{-2}$ (т. е. менее 10^{-2}). Такие же величины известны для нефтеносных районов.

Максимальные концентрации йода в подземных водах известны в нефтяных месторождениях, например в Белувел на Яве — 140 мг/л (J/Cl равно $7,27 \cdot 10^{-3}$).

В пресных водах содержание йода составляет $10^{-5}—10^{-3}$ мг/л, в морской воде — $5 \cdot 10^{-2}$ мг/л, в соленых подземных водах — обычно $10^{-1}—10^0$ мг/л.

Между типом вод и содержанием в них йода не улавливается четких связей. Большинство высоких абсолютных концентраций йода приурочено к жестким водам и рассолам, хотя часто последние содержат его в очень малом количестве. Иногда йод присутствует в очень больших концентрациях в щелочных водах — до 100 мг/л, что при невысокой общей минерализации щелочных вод дает крайне высокий процент (почти до 1%-экв) йода в ионно-солевом составе.

Повсеместно характерны также сильные колебания концентраций йода на небольших расстояниях.

Йод в водах является преимущественно биогенным элементом. Он концентрируется в некоторых морских водорослях, а также в губках и кораллах в количествах, в тысячи раз превышающих его содержание в морской воде. При отмирании этих морских организмов их остатки переходят в осадки и седиментационные воды. Йод, большая часть которого содержится в организмах в водорастворимой форме, в основном переходит в седиментационные воды, отчасти остается в составе органических веществ. Так как часть последних участвует в нефтеобразовании, происходящем в среде седиментационных вод, то йод часто (но далеко не всегда) ассоциируется с нефтью.

В результате большие концентрации йода в подземных водах и рассолах могут сопутствовать нефтяным залежам, но могут возникать и там, где последних нет. Йодонакопление может совмещаться с нефтенакоплением, но может происходить и тогда, когда для последнего не создается условий. В других случаях нефтеобразование может, вероятно, происходить за счет веществ, содержащих мало йода. Наконец, концентрации йода могут со временем рассеяться, а нефтяные залежи сохраниться и наоборот.

Большие концентрации йода в подземных водах являются положительным (но не однозначным) признаком наличия нефти.

Гидросульфиды и другие восстановленные формы серы. Восстановленные формы серы (гидросульфиды, молекулярно растворенный сероводород, а также тиосульфаты, сульфиты и т. п.) в водах генетически связаны с процессом анаэробного окисления углеводов и поэтому могут служить признаками наличия, но в то же время и разрушения нефти и газа.

Образование этих веществ связано с восстановлением в водах сульфатов, происходящим за счет углеводов.

Часть восстановленной серы в водах, находящаяся в виде гидросульфид-иона HS^- , количественно относительно возрастает с повышением щелочности вод; другая часть представлена сероводородом, относящимся к газовому составу воды.

Некоторые скопления восстановленных форм серы в подземных водах находятся там, где некогда существовали нефтяные и газовые месторождения, впоследствии уничтоженные окислительными процессами.

Следует учитывать, что образование гидросульфидов и сероводорода развито также в торфяниках и угольных пластах.

Со́да в хлоридных и содовых подземных водах. Сода является продуктом реакций между углеводородами и сульфатом натрия и поэтому может считаться спутником нефти и газа. Но это только один из путей накопления соды в природных водах. Гидрокарбонат натрия накапливается в водах также при выветривании натриевых полевых шпатов с участием углекислоты. В данном случае в катионном составе вод преобладает обычно кальций. В хлоридных водах и в гидрокарбонатных подземных водах с преобладанием натрия сода в основном является продуктом реакций восстановления сульфатов углеводородами.

Нефтегазопроисхождение соды в тех случаях, когда она является продуктом взаимодействия углеводородов и сульфатов натрия, сходно со значением других продуктов тех же реакций — гидросульфидов, сероводорода и т. п.

Недонасыщение вод сульфатами. В результате восстановления сульфатов нефтяными углеводородами воды полностью десульфатируются или сохраняют лишь незначительное количество сульфатов. Однако бессульфатность и малая сульфатность вод некоторых типов могут быть обусловлены малой растворимостью в них сульфатов. Ниже рассматриваются не бессульфатность или низкая сульфатность вод, а недонасыщенность их сульфатами при данном химическом составе и данных термодинамических условиях. Такая недонасыщенность может быть связана только с восстановлением сульфатов углеводородами, а следовательно, с наличием нефти и газа.

Примеры определения степени насыщенности вод сульфатами даны в работах А. Шеллера [33, 34]. Для того чтобы определить степень насыщенности воды сульфатами, необходимо знать содержание в воде сульфат-иона и иона кальция*, ионную силу раствора, температуру. Ионная сила раствора (μ) в огромном большинстве минеральных вод и рассолов зависит главнейшим образом от содержания хлорида натрия, поэтому величину μ можно определить по

* Достаточно учитывать только сульфат кальция, так как сульфаты натрия и магния обладают слишком большой растворимостью, и поэтому трудно говорить о полном насыщении вод этими солями.

вычисленному содержанию хлорида натрия. Зная содержание сульфата кальция и хлорида натрия и пользуясь таблицами зависимости предельной растворимости сульфата кальция от содержания хлорида натрия и соответствующей ионной силы раствора [33, 34], можно определить, насыщена или недонасыщена вода сульфатом, а если недонасыщена, то насколько.

А. Шеллер предлагает также пользоваться особым логарифмическим графиком, позволяющим определять соотношение произведения растворимости ионов Ca^{++} и SO_4^{--} в воде и ионной силы данного раствора μ (рис. 41). Зная это соотношение, можно затем по специальным таблицам определить степень насыщенности воды сульфатами.

Бессульфатность вод сама по себе не может служить показателем наличия нефти и газа, но может быть использована в качестве критерия условий сохранения нефти и газа. Бессульфатность вод является показателем благоприятных химических условий сохранности нефти и газа.

Высокая сульфатность вод является неблагоприятным показателем как наличия, так и условий сохранения нефти и газа. Для более определенной интерпретации этого показателя в аспекте условий сохранения залежей нефти и газа необходимо знать скорость движения вод, длительность существования современных гидрогеологических условий (инфильтрационного этапа) и т. п., т. е. необходимы не только гидрохимические, но и гидрогеологические данные, относящиеся к компетенции гидрогеологии [20].

Отсутствие в водах ванадия, никеля и некоторых других тяжелых металлов. По данным ряда авторов [19, 23 и др.] в водах нефтегазонасыщенных отложений отсутствуют некоторые редкие и рассеянные металлы, которые концентрируются в больших количествах в самих нефтях. В то же время они встречаются в водах отложений, не содержащих нефти. К таким металлам относятся в первую очередь ванадий и никель, затем хром, кобальт, цирконий и некоторые другие. По С. М. Катченкову [23] эти элементы переходят из вод в нефти благодаря различию собственных им окислительно-восстановительных потенциалов.

Отсутствие в водах указанных элементов, особенно ванадия и никеля, можно, по-видимому, исходя из приведенных выше данных, считать положительным, а присутствие их в значительных количествах, наоборот, отрицательным показателем нефтеносности.

К гидрохимическим показателям условий сохранения залежей нефти и газа, помимо бессульфатности вод (см. выше), можно отнести значительную и высокую общую минерализацию вод при отсутствии соляных пластов и штоков, высокую относительную хлоридность вод, особенно хлоридно-кальциевый тип воды, высокое содержание брома и низкие величины хлор-бромного коэффициента. Небольшая часть брома в подземных водах подобно йоду имеет биогенный характер. Очень низкие величины коэффициента

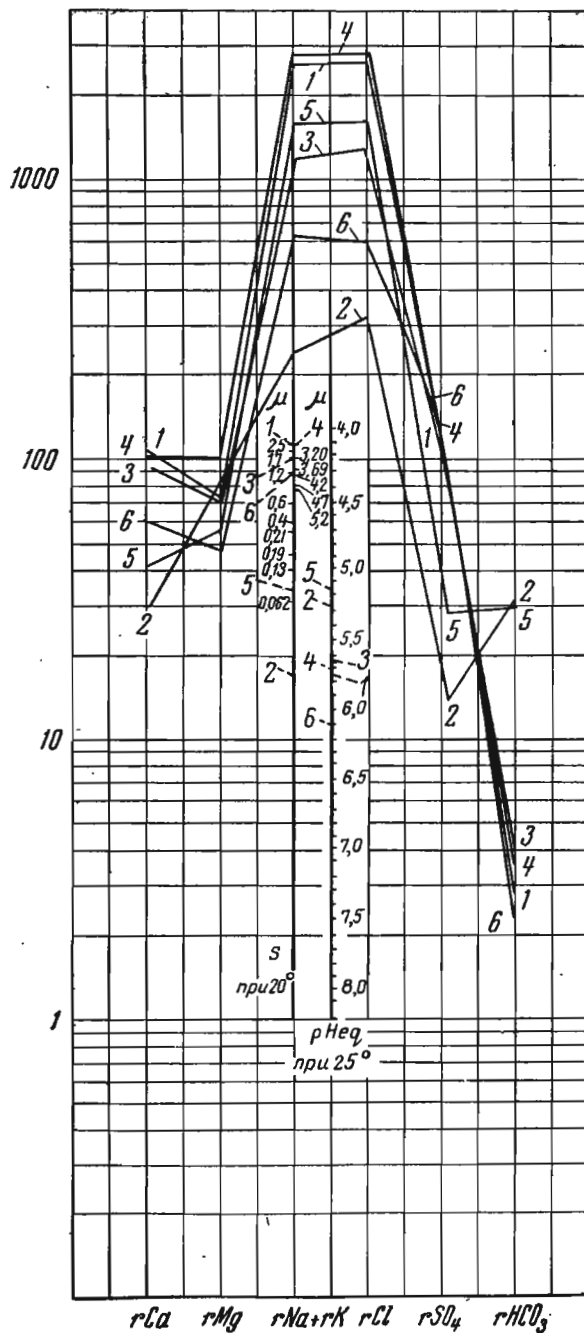


РИС. 41. Полулогарифмическая диаграмма ионо-солевого состава вод по А. Шеллеру.

S — масштаб для приведения растворимости (SO_4) (Ca) при разных величинах ионной силы раствора μ при 20°C . 1—6 — кривые, соответствующие составу шести различных образцов вод; ρHCO_3 — параметр для определения растворимости CaCO_3 .

Cl/Br (менее 50), обусловленные значительной примесью биогенного брома, связанного с нефтегазообразованием, могут служить положительными признаками наличия нефти и газа. Но такие случаи очень редки.

Все названные показатели являются косвенными признаками благоприятных условий сохранения залежей от механического разрушения водами. Таким образом, они представляют собой лишь некоторый суррогат прямых гидродинамических показателей. Не могут они служить и показателями условий сохранения углеводородов от химического разрушения, как сульфатность (бессульфатность) вод. Не все и не всегда эти признаки обязательны. Числовые величины их могут быть различными в зависимости от геолого-геохимических условий. Важно, что все эти показатели косвенно характеризуют степень подвижности и древности вод.

Гидрохимические аномалии в верхних водах

Гидрохимические аномалии в верхних горизонтах, расположенных выше нефтегазоносных, могут косвенно свидетельствовать о местоположении ловушек нефти и газа.

Гидрохимические аномалии в верхних водах — от вод в непосредственно покрывающих нефтегазоносные пласты горизонтах до образуются в результате подпора верхних вод нижезалегающими, подпитывания верхних водоносных горизонтов нижними и приращивания к верхним водам нижних вод. Обязательным условием всего этого служит превышение пьезометрического уровня нижнего водоносного горизонта над пьезометрическим уровнем верхних артезианских горизонтов и (или) уровнем грунтовых вод в данном районе. Разгрузка нижнего водоносного комплекса происходит через водоупор и порассекающим этот водоупор трещинам, наиболее обильным в местах расположения антиклиналей, куполов, флексур и т. п. Схема образования гидрохимической аномалии в верхних горизонтах над очагом разгрузки нижних горизонтов показана на рис. 42.

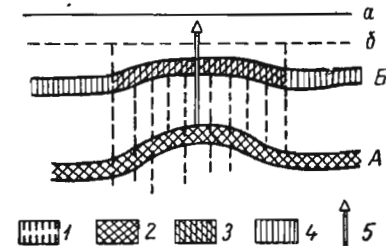


РИС. 42. Схема образования гидрохимической аномалии в верхнем водоносном горизонте (Б) при скрытой разгрузке в него нижнего водоносного горизонта (А).

1 — зоны повышенной трещиноватости пород; 2 — воды высокой минерализации и метаморфизации; 3 — воды средней минерализации и метаморфизации (зона гидрохимической аномалии); 4 — воды низкой минерализации и метаморфизации; 5 — направление разгрузки горизонта А; а — пьезометрический уровень горизонта А; б — пьезометрический уровень горизонта Б.

В общем случае гидрохимическая аномалия проявляется в приближении состава верхних вод к составу нижних вод. При нормаль-

ном характере гидрохимического разреза аномалия будет выражаться в повышении общей минерализации, хлоридности и уменьшении сульфатности вод. Наиболее отчетливо гидрохимические аномалии обычно проявляются в водах артезианских горизонтов, тогда как в грунтовых и поверхностных водах они часто маскируются различными гипергенными факторами.

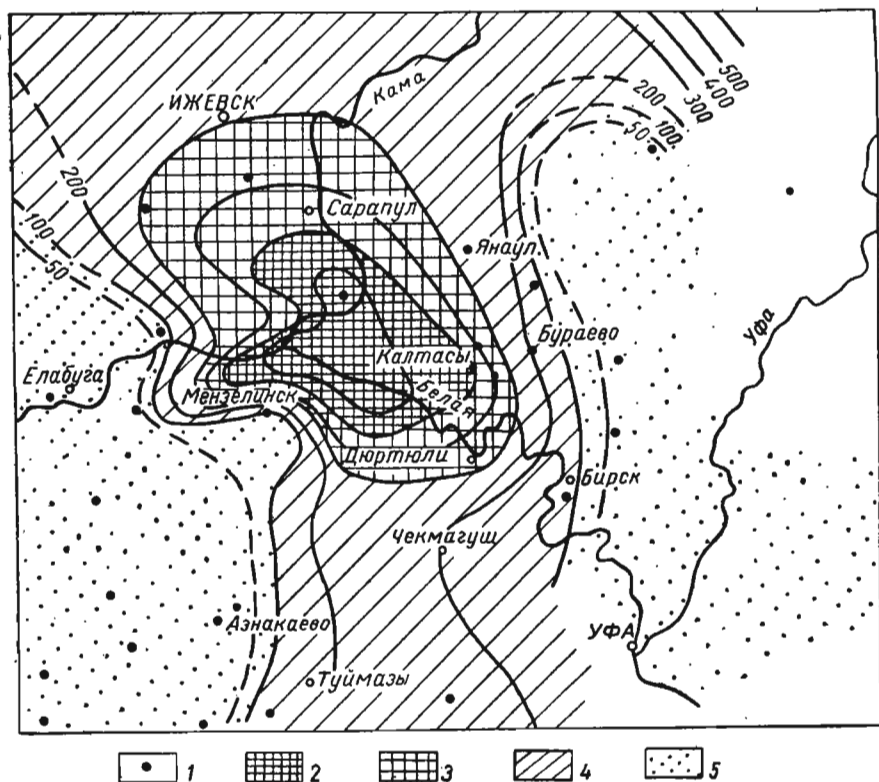


РИС. 43. Гидрохимическая аномалия в нижнепермских отложениях в низовье р. Белой (по В. А. Кротовой).

1 — скважины; величина минерализации вод (в мг-экв на 100 г): 2 — 500, 3 — 500—300, 4 — 300—100, 5 — < 100.

По имеющимся данным [24] на участках гидрохимических аномалий в пределах Волго-Уральской нефтегазоносной области воды верхних горизонтов (пермь) обогащаются хлором и бромом и обедняются сульфатами.

Пример первого вида гидрохимических аномалий — «глубинных» — изображен на рис. 43 [24]. В пределах аномалии, показанной на рис. 43, открыт ряд залежей нефти в отложениях нижнего карбона на Вятской, Арланской и Дюртюлинской площадях.

При инверсионном гидрохимическом разрезе характер гидрохимических аномалий может быть иным и даже противоположным.

«Глубинные» гидрохимические аномалии могут выявляться при неглубоком, в частности при структурном, бурении.

Гидрохимические аномалии в грунтовых и поверхностных водах выявляются гидрохимической съемкой. Для этого предварительно должен быть установлен гидрохимический фон, т. е. состав грунтовых и поверхностных вод, характерный для данного района.

В качестве гидрохимических показателей, по которым составляются карты и профили и выявляются фон и аномалии, используются многие: общая минерализация вод, хлоридность и сульфатность вод и ряд других. Общая минерализация грунтовых вод под влиянием подтока глубинных вод, как правило, должна возрастать. Однако в областях поверхностного засоления выявить такое возрастание минерализации не всегда можно.

Более надежными показателями являются величины коэффициентов $\frac{SO_4}{Cl}$ и $\frac{rCl - rNa}{rMg}$. Относительная сульфатность под влиянием глубинных вод должна убывать и в областях поверхностного засоления, так как последнее обычно бывает сульфатным. Но при этом могут быть исключения.

Величина $\frac{rCl - rNa}{rMg}$ как показатель метаморфизации воды под влиянием подтока глубинных вод должна возрастать.

Во всех случаях важны не столько абсолютные величины, сколько их отклонения от величин, составляющих фон. Гидрохимический фон зависит главным образом от климата и рельефа. С возрастанием сухости климата растет соленость вод. Внутри однородных климатических зон минерализация и состав грунтовых вод регулируются рельефом: наибольшая минерализация связана с бессточными впадинами.

На сухих бессточных участках, где происходит поверхностное соленакпление, в то же время может наиболее ярко проявиться влияние глубинных рассолов, могут быть и наиболее четкие гидрохимические аномалии. На более влажных участках при наличии стока, где происходит рассоление, гидрохимические аномалии не могут быть выражены очень ярко: воды разбавляются, соли уносятся.

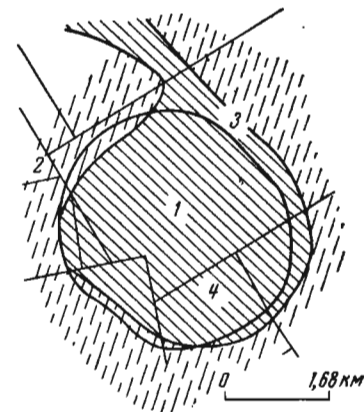


РИС. 44. Гидрохимическая аномалия в грунтовых водах, обусловленная влиянием более глубоких горизонтов (по А. И. Леворсену).

1 — купол Барберс-Хилл; 2 — щелочные воды; 3 — жесткие воды; 4 — контур соляного штока.

Помимо климата и рельефа, на характер гидрохимических аномалий оказывает влияние состав коренных пород. Погребенные соляные купола влияют в принципе так же, как и очаги разгрузки глубинных рассолоносных горизонтов, но влияние их обычно более сильное. Совершенно особый случай имеет место там, где недалеко от земной поверхности залегают гипсы и ангидриты: там могут наблюдаться против обычного высокосульфатные гидрохимические аномалии.

Наряду с аномалийными и фоновыми величинами немаловажную роль играет форма аномалийных участков. Форма может зависеть от тектоники, от рельефа. При прямом рельефе форма гидрохимической аномалии может быть кольцевой; это объясняется оттоком вод в пониженные места.

При резком несовпадении планов различных тектонических этажей гидрохимические аномалии могут отражать очаги разгрузки горизонтов верхнего этажа; если при этом нефтегазоносны породы лишь нижнего тектонического этажа, гидрохимические аномалии невозможно интерпретировать в целях поисков нефти и газа [6, 7].

Некоторое значение при изучении гидрохимических аномалий имеют и такие показатели, как большие концентрации аммония и нитратов (продуктов окисления аммония при наличии кислорода). Они могут считаться предположительными признаками наличия нефти и газа в нижележащих водоносных комплексах [7].

Пример гидрохимической аномалии в грунтовых водах показан на рис. 44 [25].

Для выявления гидрохимических аномалий по грунтовым и поверхностным водам проводятся гидрохимические съемки. Гидрохимические съемки по грунтовым водам целесообразны не при любых условиях: они неэффективны при влажном климате, очень глубоком врезе речной сети, несовпадении тектонических планов верхнего, неперспективного, этажа и нижнего, перспективного [7].

Гидрохимические показатели происхождения и движения подземных вод

В нефтепоисковых гидрогеологических и палеогидрогеологических исследованиях большое место занимает выяснение происхождения и направления движения подземных вод. При этом используются различные гидрохимические показатели — натрий-хлорный и хлор-бромный коэффициенты, изотопный состав вод и некоторые другие параметры.

Если натрий-хлорный коэффициент $r_{Na/Cl}$ выше 0,87, то воды являются либо малометаморфизованными инфильтрационными (возможно, с некоторой примесью седиментационных и эндогенных), либо седиментационными опресненных внутренних водоемов (например, типа Каспия). Соленость бассейна седиментации мож-

но определять палеонтологическими и палеогеохимическими методами. При нормальной морской солености бассейна седиментации значения натрий-хлорного коэффициента выше 0,87 однозначно указывают на инфильтрационное происхождение вод.

Для относительно древних — палеозойских и мезозойских — коллекторов натрий-хлорный коэффициент более 0,87 свидетельствует, не только об инфильтрационном происхождении вод, но и об относительно недавнем — кайнозойском — времени их инфильтрации; в ином случае процессы метаморфизма вод повысили бы хлоридность пресных вод выше уровня океанической.

Осложняющее влияние на величину натрий-хлорного коэффициента могут оказывать соленосные породы. В этом случае значение коэффициента аномально повышается.

Величина хлор-бромного коэффициента Cl/Br , приблизительно равная 300, имеет значение, в общем аналогичное величине натрий-хлорного коэффициента 0,87. Различие заключается в том, что хлор-бромный коэффициент иногда может аномально понижаться под влиянием поступления в воды биогенного брома из органических веществ (в том числе из нефти).

Изотопный состав подземных вод исследован еще слабо и почти не использовался для изучения происхождения вод. Но в этом направлении есть некоторые перспективы. Исходя из того, что при испарении вода относительно обогащается тяжелыми молекулами (D_2O), а конденсация дает, наоборот, обедненную тяжелыми молекулами воду, следует полагать, что «свежая» инфильтрационная вода будет иметь невысокое уплотнение, а седиментационная и метаморфизованная — высокое.

Если в коллекторах относительно древнего возраста находится вода с низким уплотнением, то такую воду следует считать инфильтрационной, относя время ее инфильтрации к сравнительно недавнему периоду. Такой же вывод может быть сделан в том случае, если воды с пониженным уплотнением залегают ниже по разрезу, чем воды с повышенным уплотнением. Следует учитывать, что пониженным уплотнением могут обладать и обнаруживаемые в последнее время глубинные конденсационные воды [29].

Количественные показатели изотопного состава подземных вод для изучения их происхождения и истории еще должны быть установлены.

Очень большое значение имеют изменения химического состава вод по площади водоносных горизонтов.

Если по погружению водоносного горизонта происходит увеличение общей минерализации вод и содержания хлоридов, уменьшение содержания сульфатов, уменьшение натрий-хлорного и хлор-бромного коэффициентов вод, то следует считать, что воды на этом участке по происхождению являются инфильтрационными; постепенно метаморфизуются по мере своего движения от области питания по погружению пластов; седиментационное происхождение

в таком случае могут иметь только воды с максимальными показателями метаморфизации. Направление движения вод по пласту соответствует направлению роста признаков их метаморфизации (уменьшение коэффициентов rNa/rCl и Cl/Br и т. п.).

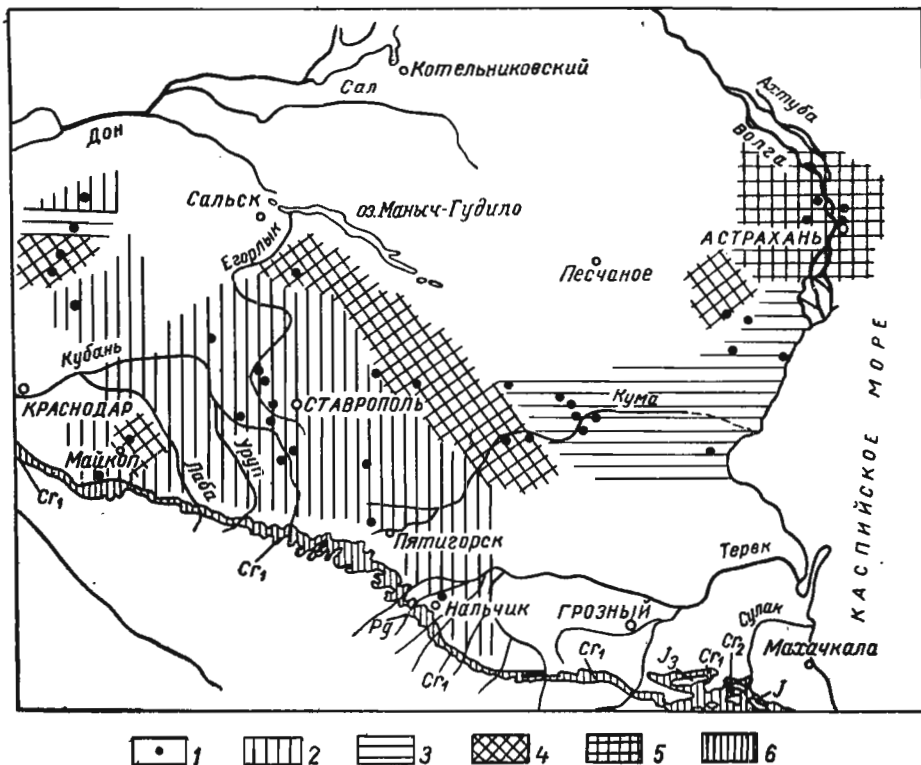


РИС. 45. Схематическая карта изменения натрий-хлорных и хлор-бромных коэффициентов в водах нижнемеловых отложений Предкавказья и северо-западного Прикаспия.

1 — скважины; 2 — зоны с величинами $rNa/rCl > 0,87$ и $Cl/Br > 300$; 3 — зоны с величинами $rNa/rCl > 0,87$ и $Cl/Br < 300$; 4 — зоны несоответствия показателей; 5 — зоны с аномально повышенными величинами rNa/rCl и Cl/Br ; 6 — выходы нижнемеловых пород на дневную поверхность.

Большой и еще слабо используемый резерв гидрогеохимических показателей происхождения подземных вод представляет изучение отпрессованных их пород «горных растворов».

Пример использования натрий-хлорного и хлор-бромного коэффициентов для определения генезиса и направления движения подземных вод может быть иллюстрирован схематической картой (рис. 45) [21]. Наличие обширных зон с величинами коэффициентов rNa/rCl и Cl/Br , соответственно превышающими 0,87 и 300, примыкающих к области современных выходов нижнемеловых отложений в пределах Большого Кавказа, указывает на то, что основная часть нижне-

меловых коллекторов Западного и Центрального Предкавказья заполнена слабо метаморфизованными инфильтрационными водами современного гидрогеологического цикла, движение которых направлено на северо-запад, север и северо-восток. Древние воды, включая седиментационные, можно ожидать лишь в Восточном Предкавказье, что видно из значений гидрохимических коэффициентов [21].

Изложенные схемы интерпретации осложняются тем, что процессы обмена ионами и молекулами между водами различного генезиса, возраста и состава, находящимися в смежных коллекторах и водоупорах, могут приводить к прекращению раздельного существования этих вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтовский М. Е. Органическое вещество и микрофлора подземных вод и их значение для оценки нефтегазоносности. Сб. «Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений». Изд. АН СССР, 1959.
2. Альтовский М. Е. Органические вещества и микрофлора подземных вод некоторых районов СССР. Сб. «Проблемы гидрогеологии». Госгеолтехиздат, 1960.
3. Альтовский М. Е., Быкова Е. Л., Кузнецова З. И., Швец В. М. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтегазообразования. Госгеолтехиздат, 1962.
4. Альтовский М. Е., Кузнецова З. И., Швец В. М. Образование нефти и формирование ее залежей. Госгеолтехиздат, 1958.
5. Барс Е. А. Гидрохимические показатели нефтеносности и гидрохимические методы поисков нефтяных залежей. Геология нефти, № 8, 1957.
6. Барс Е. А. Гидрохимические исследования при поисках нефтяных месторождений. Труды Института нефти АН СССР, вып. 9, 1958.
7. Барс Е. А. Гидрогеохимические исследования при поисках нефти и газа. Сб. «Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений». Изд. АН СССР, 1959.
8. Барс Е. А. Воды нефтяных месторождений. Геология нефти, т. 1. Госгеолтехиздат, 1960.
9. Барс Е. А., Александрова Т. И. Воднорастворенное органическое вещество пластовых вод нефтяных месторождений Кубани. Новости нефт. техн., сер. геол., № 10, 1958.
10. Барс Е. А., Александрова Т. И. Фенолы в пластовых водах нефтяных месторождений Краснодарского края. Новости нефт. техн., сер. геол., № 10, 1960.
11. Барс Е. А., Когон С. С. Об органическом веществе пластовых вод, извлекаемом растворителями и накапливаемом на сорбентах. Новости нефт. и газ. техн., сер. геол., № 12, 1961.
12. Барс Е. А., Когон С. С. Некоторые закономерности изменения характера растворенного органического вещества в пластовых водах нефтеносных районов Поволжья. Сб. «Геохимия нефти и нефтяных месторождений». Изд. АН СССР, 1962.
13. Барс Е. А., Носова Л. Н. Растворенное органическое вещество пластовых вод Западно-Сибирской низменности. Новости нефт. и газ. техн., сер. геол., № 8, 1961.
14. Барс Е. А., Носова Л. Н. К вопросу о растворенном органическом веществе в водах меловых и юрских отложений средней части Обь-Иртышского бассейна. Сб. «Геохимия нефти и нефтяных месторождений». Изд. АН СССР, 1962.
15. Барс Е. А., Фихман А. Н. О методике определения нефтяных кислот в природных водах. Новости нефт. техн., сер. геол., № 7, 1958.

16. Б у т о р и н Н. И., Б у к с З. П. Нафтенные кислоты в пластовых водах Старо- и Новогрозненского районов. Грозненский нефтяник, № 5—6, 1935.
17. Б ы к о в а Е. Л. К вопросу изучения органического вещества в подземных водах. Сб. «Проблемы гидрогеологии». Госгеолтехиздат, 1960.
18. Г а ю н К. Г., Л е в ч е н к о Т. Ф. Условия формирования химического состава воды «Нафтуся» на курорте Трускавец. Гидрохимические материалы, т. 27. Изд. АН СССР, 1957.
19. Г у р е в и ч М. С. Гидрогеохимические и гидрогеологические показатели нефтегазоносности. Материалы ВСЕГЕИ, т. 46, вып. 2, 1961.
20. К а р ц е в А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. Гостоптехиздат, 1963.
21. К а р ц е в А. А., В а г и н С. Б. Палеогидрогеологические исследования при изучении формирования и разрушения нефтегазовых скоплений. Советская геология, № 8, 1962.
22. К а р ц е в А. А., Т а б а с а р а н с к и й З. А. и др. Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений. Гостоптехиздат, 1954.
23. К а т ч е н к о в С. М. К вопросу о накоплении зольных элементов в нефтях. Труды ВНИГРИ, вып. 83, 1955.
24. К р о т о в а В. А. Гидрогеологические критерии нефтеносности. Гостоптехиздат, 1960.
25. Л е в о р с е н А. И. Геология нефти (пер. с англ.). Гостоптехиздат, 1958.
26. М а л ы ш е к В. Т. Геохимические признаки промышленных залежей нефти. Труды XVII сессии Межд. геол. конгр., т. 4. Гостоптехиздат, 1940.
27. Р е з н и к о в А. А., М у л и к о в с к а я Е. П. Методы анализа природных вод. Госгеолтехиздат, 1954.
28. Р е й с н е р В. Обследование буровых вод на содержание нафтенных кислот. Азерб. нефт. хоз., № 11—12, 1931.
29. С у л т а н о в Б. И. Глубинные конденсационные воды и условия их образования. ДАН АзССР, № 12, 1961.
30. Ш а б а р о в а Н. Т. О химическом составе органического вещества в водах некоторых нефтяных месторождений. Труды ВНИГРИ, вып. 27, 1960.
31. Ш а б а р о в а Н. Т. Распределение органического вещества в подземных водах. Советская геология, № 8, 1961.
32. Ш а б а р о в а Н. Т., Т у н я к А. П., Н е к т а р о в а М. Б. Изучение органических кислот в подземных водах. Геология нефти и газа, № 11, 1961.
33. S c h o e l l e r H. Géochimie des eaux souterraines. Société des éditions technic., Paris, 1956.
34. S c h o e l l e r H. Les eaux souterraines. Masson, Paris, 1962.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОРОД

Геохимическое изучение минеральной части осадочных пород (наряду с минералогическим, петрографическим и т. д.) проводится при поисках нефти и газа, вообще говоря, в связи с тем, что нефть и газ находятся в осадочных породах. С геохимической стороны особенно важно то, что образование и превращение нефтей и газов происходят в осадочных породах.

Среди геохимических исследований минеральной части осадочных пород, проводимых в связи с поисками нефти и газа, можно выделить три различных направления. Первое из них связано с изучением следов воздействия нефтей и углеводородных газов на минеральные компоненты пород. Эти следы расцениваются в качестве особых («литохимических») показателей нефтегазоносности. Второе направление можно назвать фациально-геохимическим или палеогеохимическим; его цель — выявление фациально-геохимических (палеогеохимических) признаков пород, в первую очередь нефтепроизводящих. Наконец, третье направление исследований ставит своей задачей выявление и использование геохимических показателей для стратиграфической корреляции разрезов осадочных пород.

В настоящее время геохимические исследования минеральных компонентов пород при поисках нефти и газа имеют пока в основном теоретическое значение, за исключением геохимической корреляции разрезов, имеющей непосредственно практическое вспомогательное значение.

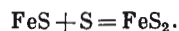
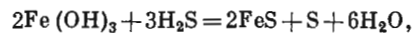
Геохимические изменения минеральной части пород, связанные с нефтегазоносностью

Геохимическое воздействие нефтей и углеводородных газов наблюдается и среди минеральных компонентов пород. Эти твердые неорганические новообразования нефтегазоносных пород изучены относительно слабо [8].

Из неорганических веществ, парагенных углеводородам, наиболее распространены восстановленные формы серы и железа. Из серу-

содержащих веществ необходимо указать свободную серу и сульфиды. Важнейшими сульфидами являются сульфиды железа.

Свободная сера и сульфиды железа образуются в качестве побочных продуктов взаимодействия между углеводородами и сульфатами и в сопутствующих процессах. Непосредственно при взаимодействии углеводородов и сульфатов образуется сероводород. Он может вступать в реакцию с окисью железа, давая сульфиды железа по схеме [26]:



Новообразования сульфидов железа не раз отмечались в нефтяных залежах. Так, в месторождении Кала в пределах нефтяной залежи наблюдалось высокое содержание пирита, а вне залежи — отсутствие пирита [14].

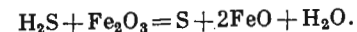
В. А. Сулин [18] отмечал, что широкое распространение пирита в породах, особенно морского происхождения, весьма затрудняет оценку нахождения в породах пирита, связанного с нефтью. Однако он указывал, что «явное обогащение пиритом песчаных коллекторов в водонефтяной зоне явно говорит о фиксации сероводорода породами» ([18], стр. 71).

Имеются данные [19], что в западно-кубанских месторождениях крупные кристаллы вторичного пирита особенно часто встречаются в зоне водонефтяного контакта.

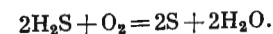
По В. А. Сулину [18] образование сульфидов в кластических и в карбонатных породах происходит в различных масштабах: сульфиды накапливаются преимущественно в первых, особенно обогащенных глинистым материалом, содержащих больше железа, а в карбонатных породах накапливается сероводород. Однако этот вопрос довольно сложен. Как указывалось [9], различия в содержании общего железа здесь не могут играть роли; различие между содержаниями несиликатного железа в песчаных и карбонатных породах не установлено. Акад. Н. М. Страхов и другие [16] приводят числа, показывающие, что между карбонатностью осадков и общим содержанием в них железа нет четкой зависимости. По данным этих же авторов в раннефранских породах Приуралья в известняках содержится 1,2% общего железа, в глинистых известняках — 2,1%, в песчаниках — только 0,6%. Если даже общее содержание железа в песчаниках в ряде случаев не превышает количества его в известняках, то это тем более должно относиться к железу, находящемуся в виде свободных окислов (которое только и может участвовать в реакции).

По некоторым данным [3] с нефтью связано также образование сульфидов полиметаллов, в том числе промышленных скоплений соответствующих руд.

При избытке окисного железа сероводород может окисляться до свободной серы:



Эта реакция приводит к образованию серы в минералогических количествах. Месторождения серы могут образоваться при наличии молекулярного кислорода по реакции

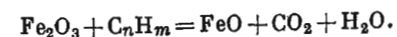


Наличие молекулярного кислорода связано с притоком водноинфильтрационного происхождения. При особенно интенсивном развитии процесса могут возникнуть промышленные месторождения элементарной серы. В таких случаях сера представляет собой «шляпу» нефтяного месторождения. К этому типу относятся многие крупные и крупнейшие серные месторождения: Голф-Кост (США), Сицилия, в СССР — Шорсу, Гаурдак и т. д. Приуроченность отложений серы к зонам смешивания кислородсодержащих инфильтрационных вод с сероводородными показана недавно на примере Шорсу [24].

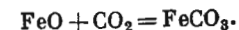
Большинство залежей серы связано с трещиноватыми и каверновыми известняками. А. С. Уклонский [21], детально изучивший этот вопрос, установил, что для осернения пород благоприятным фактором является наличие трещин и разломов.

При окислении серы может образовываться вторичный гипс. Этот гипс по изотопному составу серы отличается от обычного, что объясняется биохимическим фракционированием изотопов серы при описанных выше процессах [26].

Помимо элементарной серы и сульфидов железа, к характерным для нефтеносных пород минеральным образованиям относится закисное железо. Оно может быть в составе магнетита, глауконита, шамозита, сидерита. Некоторые из возможных реакций, ведущих к образованию закиси железа, приведены выше. Кроме того, переход окиси железа в закись по акад. Н. М. Страхову и Э. С. Залманзон [17] может происходить непосредственно под влиянием органических соединений, очевидно, в первую очередь углеводородов. Такой процесс отображается следующей схемой:



Взаимодействие закиси железа и углекислоты может дать сидерит:



Скопления новообразований сидерита были обнаружены, например, в майкопских нефтеносных песках восточной Кубани.

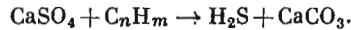
При переходе окисного железа в закисное и сульфидное железо происходит смена окраски пород: красноватые и бурные оттенки сменяются зеленоватыми и серыми. Уже давно описаны изменения цвета песков продуктивной толщи Апшеронского полуострова возле скоплений нефти и на некотором расстоянии от них. В одном и том же

же пласте песок в части, пропитанной нефтью, и поблизости от нее имеет светло-серый или синевато-серый цвет (цвет песка, пропитанного нефтью, определяется после освобождения его от нефти бензином); в части же, удаленной от залежи, песок того же пласта нередко имеет цвет бурый ржавого оттенка. Глины бурого цвета часто переходят в контакте с нефтеносными породами в синевато-серые.

На некоторых площадях Куйбышевского Заволжья на сводах поднятий преобладают сероцветные породы, а на периферии поднятий — темноокрашенные (буроцветные). При этом сероцветность приурочена не к одному какому-либо горизонту, а счет ряд горизонтов в зоне поднятий.

По-видимому, для образования сульфидов, серы, закиси железа под влиянием углеводородов не обязательно наличие промышленных залежей нефти и газа, а достаточно дисперсных проявлений нефтеносности и газоносности (в частности, в угленосных отложениях). Но зоны водонефтяных контактов значительных залежей по имеющимся данным концентрируют наибольшие количества упомянутых минеральных новообразований.

К минеральным новообразованиям в нефтегазоносных породах могут относиться и карбонаты кальция, возникающие в результате взаимодействия углеводородов с сульфатами кальция (как кристаллическими, так и растворенными), по схеме



Такие карбонаты, углерод которых нефтяного происхождения, можно распознавать по изотопному составу. Например, изучение изотопного состава углерода [26] показало, что по соотношению между C^{12} и C^{13} кальцит кэпроков солянокупольных нефтяных месторождений резко отличается от обычных карбонатов и очень близок к нефтям (рис. 46).

По некоторым данным [12] при благоприятных условиях подобные процессы протекают столь интенсивно, что вторичные карбонаты кальция могут цементировать полностью или частично поры коллектора, образуя вокруг нефтяной залежи непроницаемую или плохо проницаемую оторочку. Существование таких оторочек, оказывающих влияние на разработку залежей, в ряде случаев не вызывает сомнений. Однако снижение проницаемости пород в зоне водонефтяного контакта, по-видимому, может быть вызвано также цементацией пород асфальтоподобными веществами, образующимися в результате окислительного преобразования нефтей.

Там, где с нефтью контактируют кислородсодержащие воды (и где, следовательно, нефть подвергается аэробному окислению), иногда наблюдается обогащение пород ураном (до $10^{-3}\%$ и выше), который выпадал из раствора в воде под влиянием снижения окислительно-восстановительного потенциала в нефтеносной зоне [4].

Наряду с образованием одних веществ под влиянием углеводородов происходит разрушение других. Как следует из изложенного выше, к числу разрушающихся веществ относятся минералы, содер-

жащие окись железа. Сульфаты (ангидрит, гипс), если их содержание не очень велико, вблизи нефтяных залежей могут исчезать. В продуктивной толще Апшеронского полуострова уже давно была отмечена обратная зависимость между нефтеносностью и загипсованностью пород.

Основными показателями геохимических изменений минеральных компонентов пород под действием углеводородов, как следует из сказанного выше, могут служить аномальные накопления восстановленных форм серы и железа.

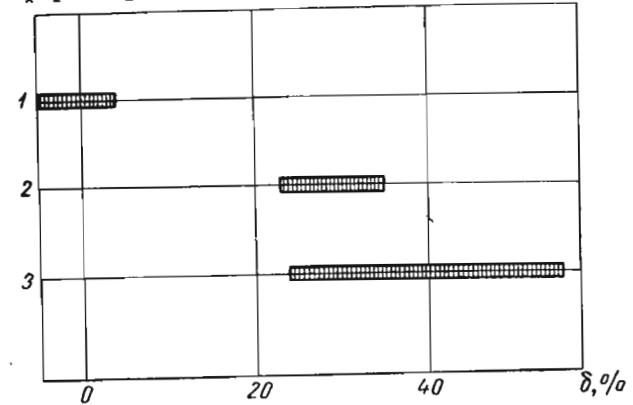


РИС. 46. Диаграмма сопоставления изотопного состава углерода кальция из кэпроков нефтеносных солянокуполов (3), углерода нефтей (2) и углерода карбонатов обычных карбонатных пород (1) (по Г. Фили и Дж. Калпу с изменениями).

Содержание в породах суммы восстановленных форм серы (сульфидной, свободной и органической) можно определять по разности между общим содержанием серы (определяемым при сплавлении навески породы со смесью соды и окиси цинка) и содержанием сульфатной серы (в солянокислотной вытяжке). Органическая сера, за исключением пород, резко обогащенных органическим веществом (горючие сланцы), содержится в относительно ничтожных количествах, которыми вполне можно пренебречь. Но если необходимо учесть органическую серу, можно поступить следующим образом: сначала в солянокислотной вытяжке нужно определить сульфатную серу, а затем остаток от экстракции подвергнуть обработке азотной кислотой — в азотнокислотную вытяжку перейдет свободная и сульфидная сера, органическая же сера в основном останется в породе [13, 27].

Сульфидное железо определяется по сульфидной сере. Закисное железо, связанное с карбонатами и аутигенными силикатами, определяется в солянокислотной вытяжке с параллельным определением карбонатного CO_2 , что нужно для расчета долей железа, приходящихся на карбонаты и силикаты (лептохлориты).

Однако определения общего содержания восстановленных форм серы и железа в породе для выявления геохимического влияния на

породу нефти и газа еще недостаточно; помимо минеральных новообразований, возникающих в породах под влиянием углеводородов, восстановленные формы серы и железа могут присутствовать в породе в составе сингенетических (или возникших при раннем диагенезе осадков) минералов.

Основными критериями для того, чтобы отличить эпигенетические формы от сингенетических, могут служить пространственные соотношения (по площади и по разрезу) между зонами распространения соответствующих веществ и границами нефтяных залежей (особенно скопления сульфидов в зоне водонефтяного контакта), а также такие минералогические критерии, как хорошая сохранность минералов (особенно пирита), псевдоморфозы по другим минералам и т. п.

Рассмотренные геохимические особенности минеральных компонентов пород, обусловленные воздействием нефтей и газов, в настоящее время непосредственно еще не используются в нефтегазопроисловых целях, что связано отчасти с трудоемкостью их определения.

И. А. Юркевичем [22] предложен обобщенный показатель восстановленности минеральной части пород — восстановительная емкость (ВЕ) пород, который ввиду сравнительной простоты его определения может фиксироваться по шламу, в процессе бурения поисковых скважин и, следовательно, иметь непосредственное практическое значение при отбивке нефтеносных пород. Восстановительная емкость пород по И. А. Юркевичу [23] определяется так: сначала порода обрабатывается смесью раствора хромового ангидрида и серной кислоты при 130° С для окисления всех восстановленных компонентов, как минеральных, так и органических; затем из другой навески удаляются все минеральные восстановленные вещества при помощи смеси азотной и азотистой кислот; наконец, тем же способом, что вначале, окисляются оставшиеся органические вещества. Величина восстановительной емкости породы вычисляется по разности расходов кислорода на окисление породы до и после обработки ее смесью азотной и азотистой кислот и выражается в миллиграммах O_2 , израсходованного на окисление 100 мг породы. Принимается небольшая поправка на разрушение смесью азотной и азотистой кислот части органических веществ, которая по данным автора методики [23] незначительна. Исследования показали, что основная часть величины восстановительной емкости пород представлена сульфидами железа.

Палеогеохимические показатели при изучении нефтепроизводящих и других осадочных пород

Палеогеохимические исследования осадочных образований, проводимые в связи с поисками нефти и газа, имеют своей первоочередной задачей выявление минеральных фацциально-геохимических при-

знаков нефтепроизводящих отложений. Но так как эти признаки далеко не ясны, то палеогеохимическим изучением приходится охватывать более широкий комплекс пород, что имеет значение и для более общих палеогеографических построений, косвенно способствующих нефтегазопроисловым работам.

Согласно господствующим представлениям о процессах нефтегазообразования наибольшее значение придается тем минеральным палеогеохимическим признакам нефтепроизводящих отложений, которые указывают на окислительно-восстановительные условия и газовый режим среды их седиментации. К таким признакам относится прежде всего содержание восстановленных форм серы и железа. Второстепенное значение имеют признаки щелочно-кислотных условий седиментационной серы, а также солености родоначальных водоемов.

Основываясь на том, что процессу нефтеобразования способствует восстановительная обстановка, бескислородная среда, можно считать, что чем больше в породе содержится восстановленных минеральных компонентов, тем больше при прочих равных условиях нефтепроизводящая способность такой породы.

Наиболее простым и удобным минеральным палеогеохимическим показателем окислительно-восстановительных условий может служить рассмотренный в предыдущем разделе показатель — восстановительная емкость породы [23]. И. А. Юркевичем убедительно показаны его преимущества по сравнению с применявшимися в тех же целях величинами отношений между содержаниями в породах восстановленных и окисленных форм серы и соответственно железа. Частичным показателем восстановительной емкости породы может служить общее содержание сульфидной (пиритной) серы в породе [6].

В данном разделе показатели восстановленности пород рассматриваются в фацциальном аспекте, а не в аспекте эпигенетических ореолов (как в предыдущем разделе).

В какой мере такие показатели, как восстановительная емкость пород и содержание в породе сульфидной серы, характеризуют окислительно-восстановительные условия среды седиментации? Ответ на этот вопрос дан акад. Н. М. Страховым [13], который, критикуя предложенные разными авторами [6, 20 и др.] схемы геохимических фацци и обстановок, показал, что поскольку речь идет о наддонной воде древних водоемов, то судить об окислительно-восстановительном режиме по геохимическим признакам отложений можно лишь в самой общей форме, а если речь идет об осадках, то судить можно более уверенно, но пока без конкретных числовых величин.

На вопрос о том, как можно использовать количественную характеристику восстановленности минеральной части пород для суждения о нефтепроизводящих свойствах пород, ответить не легко.

Во-первых, фациально-геохимические (палеогеохимические) признаки могут в какой-то мере свидетельствовать только о потенциальных нефтепроизводящих возможностях отложений. Реализация же этих возможностей зависит от причин, не имеющих отношения к фациально-геохимическим условиям.

Во-вторых, даже потенциальные нефтепроизводящие возможности тех или иных отложений далеко не полностью обусловлены такими фациально-геохимическими факторами, как восстановленность минеральной части осадков: играют роль также количество и качество органических компонентов, характер чередования илов и песков, карбонатность осадков и т. д.

Поэтому фациально-геохимические показатели восстановленности минеральной части пород («восстановительная емкость» и т. п.) могут иметь лишь самое общее и ориентировочное значение при оценке наличия и распространения нефтепроизводящих пород в том или ином комплексе отложений. Более прямые и надежные критерии доставляет изучение органических компонентов пород (см. главу 2).

Если установлено наличие нефтепроизводящих пород и даже доказано, что связанный с ними процесс нефтеобразования действительно имел место, то не следует забывать, что прогноз нефтеносности должен делаться с учетом вероятного направления и вероятного расстояния миграции.

Попытки специальных реконструкций окислительно-восстановительных условий и газового режима древних водоемов пока имеют значение лишь в плане общего выяснения хода процессов нефтеобразования, что в целом должно способствовать выработке новых критериев для поисков нефти.

Щелочно-кислотные условия среды седиментации не имеют особо важного значения ни для процессов нефтеобразования, ни для палеогеографии. Поэтому останавливаться на показателях этих условий нет смысла.

С о л е н о с т ь древних водоемов, в которых происходило осадкообразование, имеет большое палеогеографическое значение. Для определения солености древних водоемов был предложен ряд палеогеохимических показателей: содержание в породах хлора [5, 7 и др.], «порог вытеснения» поглощенного аммония [6], отношение между натрием и кальцием в составе поглощенных катионов [15], отношение между хлором и суммой карбонатных и гидрокарбонатных ионов в составе легко растворимых солей пород [23], отношения между некоторыми малыми элементами и др.

Хлорный показатель базируется на том факте, что в осадках одного типа содержание хлора тем выше, чем выше оно в воде водоема [2]. Данный показатель определяется очень просто: содержание хлора определяется в водных вытяжках из пород теми же методами, что и при анализе вод. Однако, поскольку хлор в обычных осадочных породах находится в основном в растворенном состоянии в связанных водах, содержание его зависит от типа и степени мета-

морфизма пород, влияющих на количество связанной воды, а также от гидрогеологических условий (могут влиять процессы диффузионного обмена между связанными и свободными водами). Поэтому хлорный показатель можно использовать лишь в качестве сравнительного для однотипных пород, находящихся на одинаковом уровне метаморфизма и в сходных гидрогеологических условиях, что сильно сужает значение показателя. Это и имелось в виду с самого начала его использования [7].

Акад. Н. М. Страхов [13] подчеркивает, что показатели, основанные на водорастворимых и поглощенных компонентах осадочных пород, имеют палеогеохимическое значение лишь для отложений, почти не затронутых эпигенезом. Это относится как к хлорному, так и к другим перечисленным выше показателям. Однако акад. Н. М. Страхов, говоря о геохимических методах определения солености древних водоемов, все же считает, что «перспективы здесь во всяком случае интересные и обнадеживающие» ([13], стр. 160).

И. А. Юркевич [23], тоже считая недостоверными те показатели, которые подвержены влиянию величины содержания связан-

ных вод в породе, предполагает, что затруднение можно «обойти», если взять количественные отношения различных компонентов, не подверженные этому влиянию. Он предлагает для этой цели отношение между хлором и суммой гидрокарбонатных и карбонатных ионов в составе легко растворимой части породы $\frac{rCl}{rHCO_3 + rCO_3}$. По данным указанного автора применение этого показателя дает удовлетворительные результаты.

Однако следует отметить, что если на такие показатели не влияет содержание связанных вод в породах, то влияние гидрогеологической истории, в течение которой могли происходить различные процессы диффузионного выщелачивания и диффузионного засоления пород, остается в силе и для показателя, предложенного И. А. Юркевичем.

Возможность использовать для определения солености древних водоемов некоторые малые элементы (бор, галлий, литий, рубидий) была продемонстрирована в работах Э. Дегенса, М. Кейта и соав-

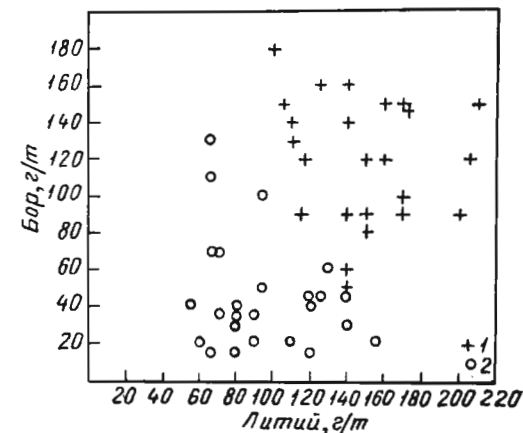


РИС. 47. Относительное содержание бора и лития в глинистых породах пенсильванского возраста пресноводного и морского происхождения (по М. Кейту и др.).

1 — морские глины; 2 — пресноводные глины.

торов [25 и др.]. На рис. 47 помещена заимствованная у этих авторов диаграмма, показывающая, что осадочные породы (глины) пресноводного и морского происхождения различаются по соотношениям концентраций бора и лития.

Геохимические показатели при стратиграфической корреляции

Геохимическая корреляция стратиграфических разрезов, применяющаяся в настоящее время, проводится по содержанию в породах малых элементов, определяемых спектральным анализом. Методика разрабатывалась главным образом С. М. Катченковым [10, 11, 13 и др.].

Геохимическая корреляция проводится главным образом для палеонтологически немых толщ. При этом берется опорный разрез, который детально изучается; с ним затем сопоставляются остальные разрезы.

Геохимическая корреляция может проводиться качественными и количественными методами. При качественном методе используются данные по наличию или отсутствию (+ или -) того или иного элемента в пробах пород по разрезу, определяемые визуально при помощи спектроскопа в видимой области или на спектрограмме в пробах, сфотографированных на спектрографе.

Для корреляции качественным методом рекомендуется использовать главным образом малые или редкие элементы: Li, Sr, Ba, V, Ni, Co, Cu, Ga и др.

Для корреляции количественными методами производится фотографирование спектрограмм и измерение почернения (интенсивности) спектральных линий элементов при увязке величин почернений с эталонными величинами, определяемыми различными специальными способами, и т. д.

Сопоставление разрезов ведется по «руководящим» корреляционным элементам, установленным для данного случая. Для корреляции по количественным данным рекомендуется использовать следующие элементы: в песчаниках — Zr, Ti, Cr, Ga, Fe, Al; в глинах — Zr, Ga, Cr, V, Ni, Co, Cu, Mn, Sr, Ba, Mg, Ca, Li, Rb, K, Na, Ge, Be и др.; в карбонатных породах Sr, Ba, Mn, Cu, Ni, Na, Mg, Al, Si и др.

Сопоставлять следует лишь одинаковые литологические разности.

Сопоставление проводится, как правило, не по абсолютным концентрациям элементов в том или ином горизонте (определение которых в массовом количестве представляет значительную сложность), а по относительным изменениям их концентраций между ниже- и вышележащими горизонтами.

Данные оформляются в виде геохимических диаграмм разрезов, примеры которых показаны на рис. 48 (по С. М. Катченкову). Сопоставление таких диаграмм в общем ведется теми же приемами, что и сопоставление различных каротажных диаграмм.

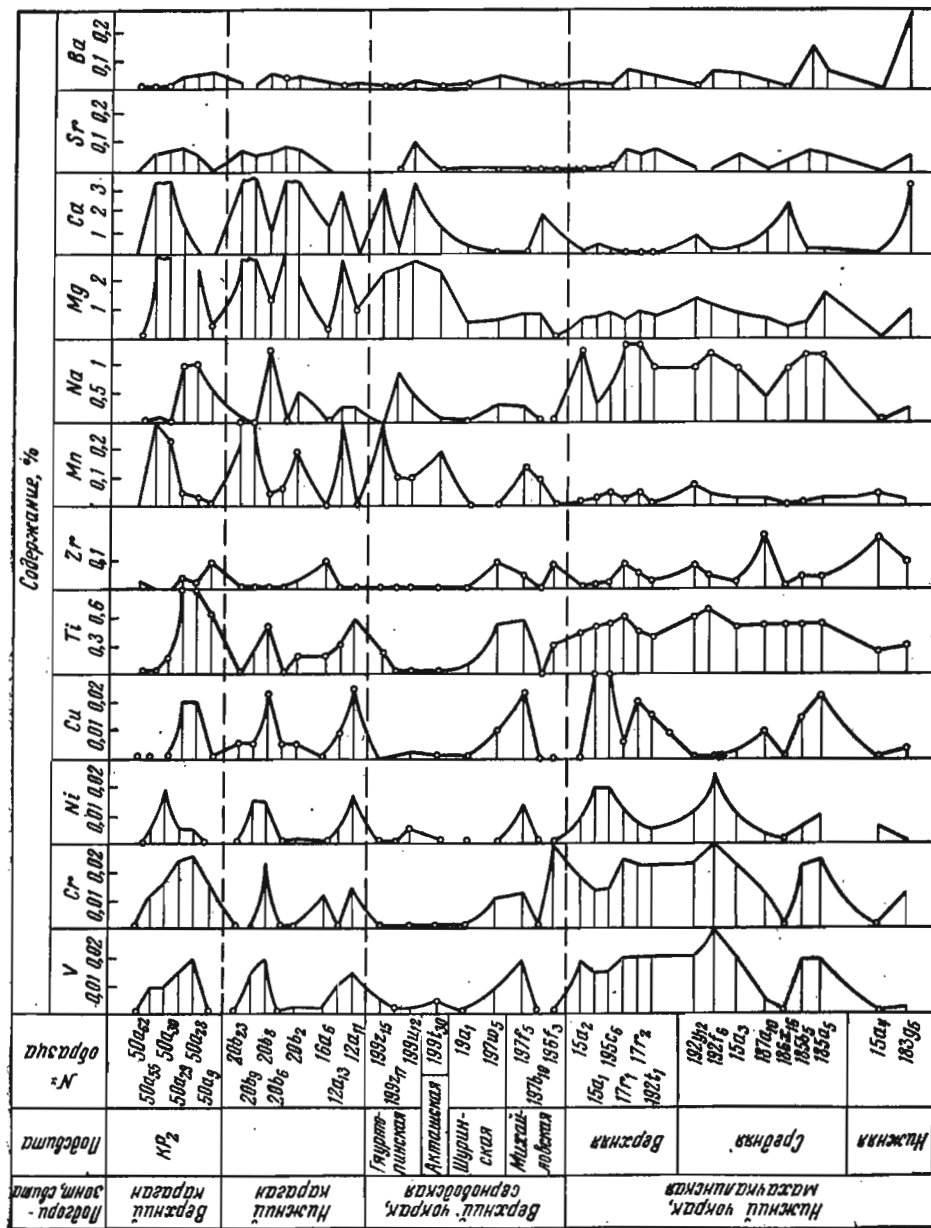


РИС. 48. Распределение химических элементов в породах разрезов по Р. Сулак (по С. М. Катченкову).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев Ш. Н., Бабалиян Г. А. О подвижности контуров нефтеносности. Азнефтеиздат, 1956.
2. Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. Гидрохимические материалы, т. 13. Изд. АН СССР, 1947.
3. Германов А. И. Кислород подземных вод и его геохимическое значение. Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 1954.
4. Германов А. И. Геохимические и гидродинамические условия эпигенетической урановой минерализации в нефтеводоносных горизонтах. Геохимия, № 2, 1961.
5. Гуляева Л. А. Содержание хлора в осадочных породах. ДАН СССР, т. 30, № 6, 1951.
6. Гуляева Л. А. Геохимия отложений девона и карбона Урало-Поволжья. Изд. АН СССР, 1956.
7. Карцев А. А. Палеогеохимическое исследование майкопских отложений Грузии. Труды МНИ, вып. 13, 1953.
8. Карцев А. А. Минеральные новообразования в породах, связанные с нефтеносностью. Геология нефти, т. 1. Гостоптехиздат, 1960.
9. Карцев А. А., Холодов В. Н. К геохимии ферганских нефтяных месторождений. Нефт. хоз., № 6, 1954.
10. Катченков С. М. Корреляция геологических разрезов методом спектрального анализа. Новости нефт. техн., сер. геол., № 1, 1949.
11. Катченков С. М. Опыт корреляции геологических разрезов по данным спектрального анализа. Геологический сборник НТО ВНИГРИ, № 2 (5), 1953.
12. Мелик-Пашаев В. С. Приконтурный флуидинг для пластов с газовым режимом. Азерб. нефт. хоз., № 5, 1947.
13. Методы изучения осадочных пород, т. 2. Гостеолтехиздат, 1957.
14. Нефтяные месторождения Азербайджана. Труды XVII сессии Межд. геол. конгр., т. 4. Гостоптехиздат, 1940.
15. Стадников Г. Л. Глинистые породы. Изд. АН СССР, 1957.
16. Страхов Н. М., Бродская Н. Г. и др. Образование осадков в современных водоемах. Изд. АН СССР, 1954.
17. Страхов Н. М., Залманзон Э. С. Распределение аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах и его значение для литологии. Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 1955.
18. Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. Гостоптехиздат, 1946.
19. Табасаранский З. А. Об условиях формирования нефтяных и газовых залежей в среднем и нижнем палеогене Ильско-Холмского района. Нефт. хоз., № 4, 1954.
20. Теодорович Г. И. Учение об осадочных породах. Гостоптехиздат, 1954.
21. Уклонский А. С. Парагенезис серы и нефти. Изд. Узб. филиала АН СССР, 1940.
22. Юркевич И. А. Восстановленность пород как показатель нефтегазоносности. Нефт. хоз., № 9, 1954.
23. Юркевич И. А. Исследования по методике фациально-геохимического изучения осадочных пород. Изд. АН СССР, 1958.
24. Юшкин Н. П. Особенности современного отложения серы из подземных вод. Геохимия, № 8, 1962.
25. Degens E. T., Williams E. G. a. Keith M. L. Environmental studies of carboniferous sediments. BAAPG, v. 42, No. 5, 1958.
26. Feely H. W. a. Kulp J. L. Origin of Gulf Coast salt-dome sulphur deposits. BAAPG, v. 41, No. 8, 1957.
27. Long G., Neglia S. a. Favretto L. Geochemical contribution to the research for the paleogeographic reconstruction of a sedimentary basin. Proceed. Intern. Scient. Oil Confer., Budapest, 1962—1963.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОВ

Геохимические исследования природных газов, особенно углеводородных, проводятся в целях изучения их происхождения и путей движения как первостепенного показателя перспектив газоносности и нефтеносности, а также для определения возможности образования и сохранения газовых и нефтяных залежей.

Особое значение имеют изучение газоносности разреза отложений в процессе бурения скважин и сопоставление газопроявлений в пластах одной площади для оценки перспектив газоносности. Этот раздел исследований выделился в самостоятельную ветвь, известную под названием газового каротажа, который в настоящее время является неотъемлемой частью комплекса промыслово-геофизических работ, а потому не описывается в данной книге.

Наука об условиях образования и распространения газов в земной коре возникла более полвека назад. Начало развития этой области геохимии можно отнести к 1912 г., когда В. И. Вернадский [9] впервые указал на повсеместное распространение газов в земной коре, отметив при этом, что газы земной атмосферы составляют ничтожную часть от газов, находящихся в недрах. Он отметил то обстоятельство, что в земной коре газы могут находиться как в свободном состоянии, так и в виде жидких и твердых растворов, разумея под жидкими газы, растворенные в природных водах, а под твердыми газы, находящиеся в кристаллической решетке.

Однако детальные исследования в области изучения природных газов были начаты после Великой Октябрьской социалистической революции.

В тридцатые годы коллективом ученых Гелиогазразведки под руководством акад. В. Г. Хлопина [43] был собран и обобщен обширный материал по исследованию природных газов СССР.

В 1937 г. В. В. Белоусов [4] написал монографию по геохимии природных газов. В этой работе он рассмотрел и критически оценил исследования А. Готье, Р. Чемберлена и ряда других ученых, занимавшихся изучением состава газа в горных породах, и впервые предложил геохимическое зональное районирование природных газов СССР.

А. Л. Козловым [20], В. А. Соколовым [33—38], В. П. Савченко [29—31], А. А. Черепенниковым [49] и другими отечественными

учеными написан ряд работ, освещающих теоретические и практические вопросы: происхождение различных природных газов; условия и закономерности миграции газов в земной коре; условия и закономерности распределения газов, их аккумуляции и рассеяния; разработка методов и аппаратуры для исследования газов.

Одним из главнейших методов геохимических исследований при поисках нефтяных и газовых залежей является газовая съемка. Метод основан на обнаружении следов мигрирующих углеводородов над залежью при помощи специальной аппаратуры. Газовая съемка для поисков нефти и газа была предложена в 1929 г. В. А. Соколовым.

В настоящей главе описываются химический состав природных газов, условия их нахождения в литосфере, виды движения в недрах, процессы образования и изменения газов.

Вкратце излагаются методика и техника отбора проб газа при различных видах работ. Описание аппаратуры, необходимой для анализа, дается в виде краткого очерка, позволяющего судить, когда, при каких условиях и для каких целей следует пользоваться той или иной аппаратурой.

Освещаются также геологическая обработка и интерпретация результатов геохимического изучения газов и указываются критерии оценки перспектив газонефтеносности по газогеохимическим данным.

Химический состав, свойства и распространение природных газов

Природными газами называются всевозможные газообразные ассоциации, встречаемые как в атмосфере, так и в литосфере.

Газовый состав тропосферы (нижнего слоя надземной атмосферы) представлен азотом, кислородом, углекислым газом и благородными газами (Ar, Kr, Xe, Ne, He).

Газы литосферы являются основным объектом геохимических исследований при поисках нефти и газа. По своему химическому составу они более разнообразны, чем газы тропосферы.

Газовые смеси литосферы состоят в основном из таких компонентов, как азот, кислород, углекислый газ, окись углерода, углеводородные газы, сероводород.

Азот (N_2) является основной частью воздуха, в земную кору проникает из атмосферы путем инфильтрации вместе с атмосферными водами и при газообмене почвы и зоны аэрации с атмосферой. Однако в недрах идут разнообразные биохимические реакции, приводящие к образованию биогенного азота.

По своим физико-химическим свойствам азот — бесцветный газ без запаха и вкуса. Сгущается в жидкость при температуре $-195^\circ C$ и атмосферном давлении.

Азот — химически инертный газ, не вступающий при нормальной температуре в реакции с металлами и металлоидами, за исключением

лития. При температурах порядка 600° молекулярный азот может вступать в реакцию с металлами, в частности с кальцием, что используется в аналитической практике для удаления азота при анализе редких газов (сжигание на кальциевой лампе).

Кислород (O_2) — молекулярный кислород, характерен для атмосферы, в недрах его содержание быстро уменьшается сверху вниз по разрезу, расходуясь на окислительно-восстановительные реакции. А. А. Сауков указывает, что исключительная геохимическая роль свободного кислорода определяется его тремя основными особенностями: во-первых, большой химической активностью, во-вторых, особенно высокой миграционной способностью и, в-третьих, постоянным, относительно большим содержанием в биосфере, где он не только расходуется, но и постоянно возобновляется.

По физико-химическим свойствам кислород — бесцветный газ без запаха и вкуса, сжижается при температуре $-183^\circ C$, активно поддерживает горение.

Углекислый газ (двуокись углерода, или угольный ангидрид) широко распространен в литосфере. Это бесцветный газ со слабым запахом, не поддерживает горения, сгущается в бесцветную жидкость при температуре $0^\circ C$ и давлении 36 ат . Прекрасно растворяется в воде, коэффициент растворимости 1,179 при $10^\circ C$. При растворении CO_2 в воде в результате частичного взаимодействия между углекислым газом и водой образуется угольная кислота, придающая воде слабокислую реакцию. К природным углекислым водам можно отнести такие, как боржомы, нарзан, славяновская, эссентуки, арзни, карловарские, аршан и многие другие.

Окись углерода (CO) встречается в газовых струях вулканов и пустотах изверженных пород. Это очень ядовитый газ без цвета и почти без запаха. Окись углерода горит синеватым пламенем.

Углеводородные газы представляют собой смесь газообразных углеводородов предельного ряда, определяемых формулой C_nH_{2n+2} , где число атомов углерода не превышает 5.

Углеводородные газы, являющиеся природными горючими газами, распространены в недрах в виде свободных газов в газовых залежах и в виде газов, растворенных в нефти и подземных водах.

Основным и наиболее распространенным компонентом углеводородных газов является метан.

Метан (CH_4) — первый гомолог ряда предельных углеводородов. Наиболее широко распространен среди подземных газов как нефтяного, так и угольного происхождения. Горняки называют его рудничным газом. Известен он и под названием «болотный газ». Действительно, метан постоянно образуется в болотах (торфяниках) в результате метанового брожения за счет разложения клетчатки.

По своим физико-химическим свойствам метан — бесцветный газ без запаха и вкуса. Горит слабым синевато-голубоватым пламенем, химически весьма инертен, обладает большой (до 13 250 ккал)

Теплотой сгорания. Содержание его в природных газах достигает 99%. Метан является ценным сырьем для получения сажи, ацетилена, водорода, искусственного жидкого топлива, а конверсионная переработка метана, его окисление, хлорирование, получаемые нитросоединения имеют огромное значение как сырье для многочисленных органических синтезов.

Метан является прекрасным горючим и широко используется в качестве топлива, как промышленного, так и бытового.

Этан (C_2H_6) — второй член гомологического метанового ряда. Входит в состав природных горючих газов, где его содержание обычно не превышает 10% по объему. Это бесцветный газ, горящий почти бесцветным пламенем.

Пропан (C_3H_8) также входит в состав природных газовых смесей, бесцветен, горюч.

Бутан и изобутан (C_4H_{10}) присутствует в горючих природных газах, используется в качестве сырья для производства синтетического каучука.

Пентан (C_5H_{12}) в газообразном состоянии может существовать при температуре более $36^\circ C$.

Все названные гомологи метана зачастую объединяются под названием «тяжелые углеводороды».

Водород (H_2) — бесцветный газ, горючий (теплота сгорания 23—33,9 тыс. ккал). Это наиболее легкий газ, превосходно диффундирует, что наряду с большой химической активностью определяет его редкое присутствие среди газов литосферы. В виде небольших примесей входит в состав природных углеводородных газов. Примером нахождения собственно водорода в природе может служить газ, содержащий до 79% водорода, полученный из скважины, пробуренной на глубину 600 м в дунитовом массиве в районе Нижнего Тагила. По данным В. Э. Вассерберга растворенный газ из скважины, вскрывшей известняки кембрийского возраста на участке нижнего течения р. Бирюк (среднее течение Лены), содержал 98% водорода, что является аномалией и может быть объяснено возможным присутствием в кембрийских породах калийных солей. Автор данной главы в этом же районе зафиксировал содержание водорода до 35%. М. Г. Гуревич в угольных газах Кузбасса отметил до 20% водорода. Довольно значительное (до 8%) количество водорода было установлено М. Г. Гуревичем и В. П. Шугриным в уртитак Кольского полуострова, где водород находился совместно с метаном и тяжелыми углеводородами при повышенном содержании гелия.

Сероводород (H_2S) — бесцветный газ со специфическим запахом, горючий, обладает большой восстановительной способностью. Хорошо растворяется в воде, где ведет себя как очень слабая кислота. Широко распространен в природе, в частности во многих районах развития минеральных вод. В нефтегазоносных районах сероводород входит в состав горючих газов, причем обычно его содержание не превышает нескольких процентов. Довольно часто встречается он в растворенном состоянии в подземных водах.

Сернистый газ (SO_2) характерен для вулканических газов. При нормальном атмосферном давлении и температуре $-10^\circ C$ переходит в жидкость.

Благородные газы имеют особое значение при газогеохимических исследованиях: они используются в качестве ведущих геохимических критериев, несмотря на их ничтожно малые количества в природных газовых смесях.

Под названием «благородные» объединяются такие газы, как аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe), гелий (He), неон (Ne), известные своей химической инертностью. Содержатся они в незначительных количествах в атмосфере и не имеют ни цвета, ни запаха, ни вкуса. Обычно в соответствии с атомными весами их делят на группу тяжелых и группу легких или на группу аргона и группу гелия. В группу аргона входят собственно аргон, криптон и ксенон, удельные веса которых соответственно равны 1,378, 2,869, 4,529, в группу гелия — гелий и неон с соответствующими удельными весами 0,138 и 0,695.

Названные газы в недрах встречаются в виде примесей в углеводородных и азотных газах, причем содержание гелия, равное 0,1%, уже считается промышленным. Гелий широко применяется в технике и медицине, неон используется в электротехнике для газосветных трубок, аргон и криптон — в электроламповой промышленности.

Таковы основные газовые компоненты, входящие в разнообразные природные газовые смеси или ассоциации, которые встречаются в литосфере как в свободном состоянии, так и в растворенном виде в водах и нефтях. Кроме того, известны газы, сорбированные твердым веществом самих горных пород.

Наиболее широко распространены в природе три группы газовых смесей: азотные, углекислые и углеводородные газы.

Азотные газы зачастую представляют собой древний захороненный воздух. Частично азот образуется и за счет биохимических реакций при восстановлении органических веществ в недрах. Он может захватываться подземными водами из зоны аэрации. Азотные газы распространены в зонах развития минеральных вод особого типа (азотные термы), которые широко представлены, в частности, в Забайкалье и Тянь-Шане, где азот является остатком захороненного воздуха.

Иными словами, одним из основных источников азота в недрах, как это утверждал еще В. И. Вернадский, служит земная атмосфера. В последнее время появилась иная точка зрения. По мнению Х. Мура [45], изучавшего соотношения в газах азота и редких газов, основная масса азота — неатмосферного происхождения.

Азот в составе растворенных газов является одним из преобладающих компонентов как поверхностных, так и подземных вод. Процесс растворения воздуха в водах определяет присутствие в них растворенного азота. В подземных водах наличие растворенного азота определяется временем циркуляции их в недрах. Последнее обусловлено тем, что некоторая часть азота фиксируется горными породами,

вступая с ними в химические реакции. Однако наличие азота в глубинных водах имеет и другой источник. Таким источником в ряде случаев является захороненный органический материал растительного и животного происхождения, в процессе разрушения которого выделяется органиогенный азот. О присутствии или отсутствии биогенного азота можно судить по величине соотношения аргона и азота.

Углекислые газы также широко распространены в толщах горных пород. Основным источником углекислого газа в литосфере служат толщи карбонатных и магматических пород, откуда он выделяется под влиянием процессов динамо- и термометаморфизма. Другим мощным источником являются захороненные органические вещества. Широким распространением в природе пользуются углекислые воды, представляющие собой пример взаимосвязи ионо-солевого и газового состава. Наличие гидрокарбонатов в ионо-солевом составе воды соответствует наличие растворенной CO_2 , находящейся в динамическом равновесии с гидрокарбонатами, что определяется хорошо известным соотношением свободной и связанной углекислоты в зависимости от температуры и давления.

Углеводородные газы представляют собой обильную ассоциацию природных горючих газов, имеющих в качестве основного источника захороненные органические вещества.

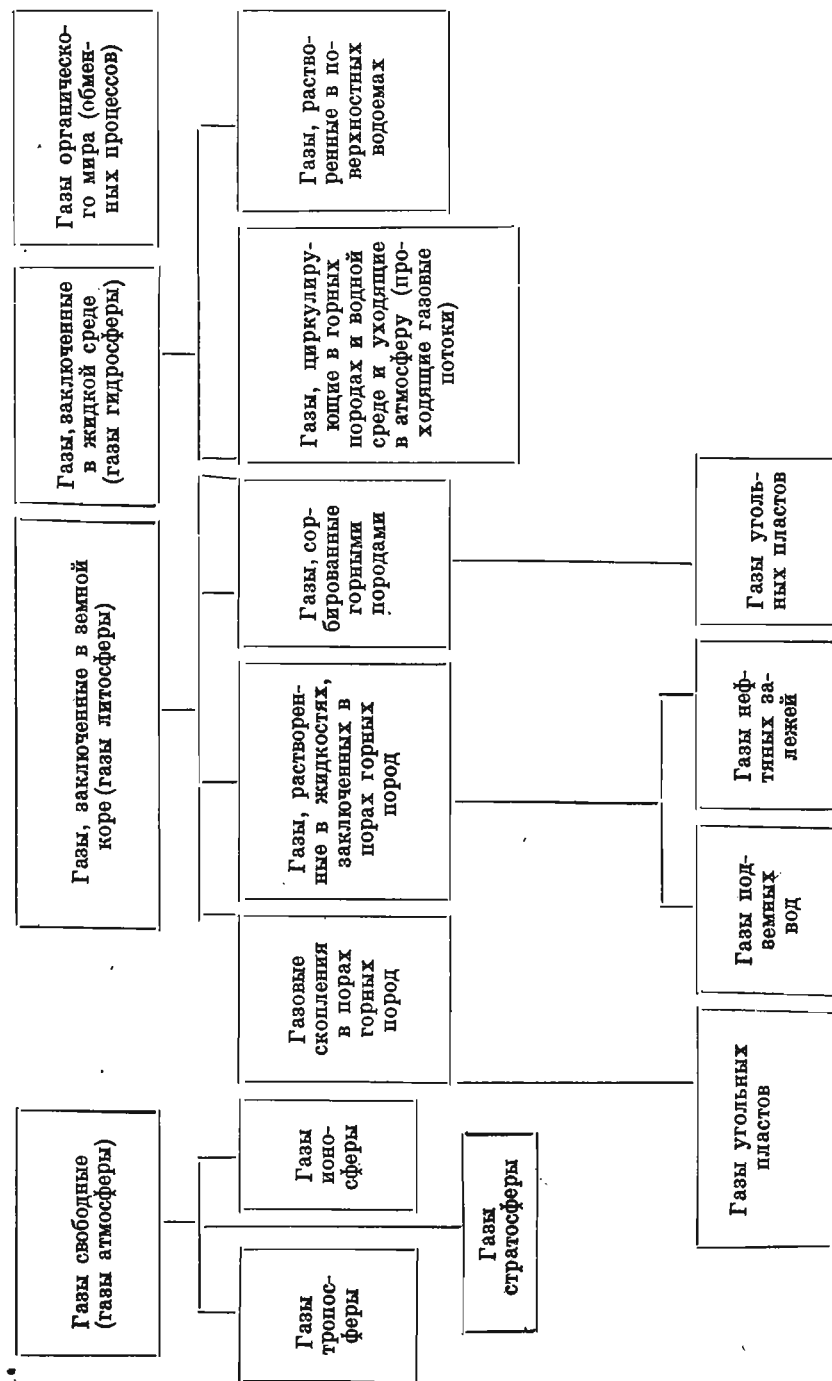
В литосфере природные газы скапливаются главным образом в поровых пространствах осадочных толщ, а также в трещинах и пустотах как осадочных, так и изверженных пород.

В. А. Соколов [38] выделяет следующие формы нахождения или «категории» газов в горных породах.

1. Газ свободный, содержащийся в сообщающихся порах и трещинах.
2. Газ свободный, заключенный в замкнутых порах.
3. Газ, растворенный в воде, содержащейся в горной породе.
4. Газ, растворенный в нефти, содержащейся в горной породе.
5. Газ, содержащийся в глинистой влажной породе.
6. Газ, адсорбированный горной породой и содержащимся в ней органическим веществом.
7. Газ, окклюдируемый горной породой.
8. Газовый конденсат в порах и трещинах.

Имеется также классификация природных газов по условиям нахождения в природе, предложенная И. В. Высоцким [13] (см. схему). Автор рассматривает природные газы, концентрирующиеся в различных пустотах, и газы, находящиеся в порах осадочных пород и в кристаллических породах. Он отмечает, что именно углеводородные газы образуют крупные свободные газовые скопления, в то время как другие наиболее распространены в растворенном состоянии в природных водах. Газы литосферы имеют весьма разнообразный состав. Это объясняется различными процессами, которые протекают в литосфере и которые пополняют и изменяют состав и условия залегающих подземных газов. Скоплению разнообразных газов в недрах способствуют ловушки на путях движения газовых масс.

Классификация природных газов по условиям нахождения в природе, предложенная И. В. Высоцким



Исходя из наличия в недрах зоны насыщения водами, И. М. Высоккий отмечает, что существование свободных газовых скоплений возможно лишь при условии избытка газа после полного насыщения им окружающей жидкой среды.

Помимо свободных и растворенных, выделяются газы связанные сорбированные на поверхностях горных пород молекулярными силами.

При описании газов литосферы очень удобна следующая предложенная М. И. Субботой [19] простая концепция о трех видах связи газов, находящихся в горных породах.

1. Газы свободные, заполняющие все пустоты в породе, не занятые водой. Свободные газы находятся в рассеянном виде в порах пород, трещинах, кавернах, в виде пузырьков в минералах. При наличии газозилирующей пленки и соответствующих структурных условий газ может образовать газовое скопление.

2. Газы, сорбированные породой, удерживающиеся на поверхности всех частичек породы (адсорбция) и пронизывающие всю массу каждой минеральной частички (абсорбция).

3. Газы, растворенные в водах и нефти, пропитывающих горные породы.

По аналогии с вертикальной гидрохимической зональностью можно говорить о вертикальной газовой зональности в недрах. Безусловно, эта зональность еще более завуалирована, нежели гидрохимическая. Для угольных пластов такая закономерность была установлена Г. Д. Лидиным и И. Л. Эттингером [23]. Они выделили четыре зоны: в первой (верхней) зоне преобладают азотно-углекислые газы, во второй — азотные, в третьей — азотно-метановые и четвертой (нижней) — чисто метановые газы.

Весьма характерной особенностью вертикальной газовой зональности являются уменьшение, а затем и исчезновение кислорода с глубиной.

Азотно-кислородные газы зоны аэрации сменяются углекисло-азотными, азотными и углеводородными.

Миграция газов в литосфере

Под миграцией понимают перемещение газа в недрах под воздействием физических и физико-химических факторов. Миграция происходит как по порам и трещинам (свободная миграция, эффузия), так и через всю толщу пород в силу проникновения молекул газа внутрь твердого и жидкого вещества (диффузионная миграция).

Вопросы миграции рассмотрены И. О. Бродом [5], которым предложены классификации миграционных процессов по путям и направлению движения (табл. 23), по масштабу и форме движения (табл. 24).

Изучением природы процессов миграций занимался ряд исследователей. Обобщение всего материала дано В. А. Соколовым в его сводной работе [35].

ТАБЛИЦА 23

Классификация миграционных процессов по путям и направлению движения, предложенная И. О. Бродом [5]

Разновидности миграции	Вид миграции			
	сквозь мощные толщи слабопроницаемых пород (внерезервуарная)		в хорошо проницаемых породах (внутрирезервуарная)	
По отношению к толщам пород, в которых идет перемещение	Сингенетическая — внутриформационная, сопровождающая процесс осадконакопления и преобразования захороненной в осадке органики	Эпигенетическая, происходящая после превращения осадка в горную породу как внутри, так и вне нефтематеринской формации	Внутрипластовая внутрипластовых природных резервуаров	Межпластовая — в массивных природных резервуарах, представленными многочисленными пластинами, не отделенными друг от друга слабопроницаемыми породами
По типу путей движения	По капиллярам (капиллярная)	По разломам и трещинам (трещинная)	Поровая	Трещинная
По направлению движения	Боковая			
	Вертикальная			

Основными видами движения газа в земной коре являются эффузия и диффузия. Физическая сущность эффузии (фильтрации) заключается в том, что движение сплошной массы газа происходит вследствие перепада давлений при наличии поровых каналов относительно большой величины (ширина канала должна быть не меньше длины свободного пробега молекул газа). Следует учитывать также, что эффузия возможна в породах, поры которых не заполнены нацело водой. Фильтрация газов зависит от величины перепада давлений, вязкости газа и свойств порового пространства пород, через которое происходит эффузия.

Фильтрация газов подчиняется закону Дарси

$$Q = \frac{kS(p_1^2 - p_2^2)}{2\mu h},$$

где Q — количество фильтрующегося газа, точнее, объемная скорость одномерной фильтрации газа, при $p_{атм} = 1$, в $см^3/сек$;
 k — коэффициент Дарси (коэффициент проницаемости);
 S — площадь сечения в $см^2$;
 p_1 — давление газа на входе в пористую среду в $ат$;
 p_2 — давление газа на выходе из пористой среды в $ат$;
 μ — вязкость газа в $спз$;
 h — длина пути фильтрующегося газа в $см$.

Наиболее сложным параметром, входящим в формулу Дарси, является коэффициент проницаемости, который зависит от формы и размеров пор.

ТАБЛИЦА 24

Классификация процессов миграции по масштабу (локальная и региональная) и форме движения (диффузионная и свободная), предложенная И. О. Бродом [5]

Основные группы процессов миграции по масштабу движения		Основные роды миграции по форме движения	
		молекулярная (диффузионно-пленочная) миграция	свободная миграция
Локальная	Контролируемая структурными особенностями	В пределах отдельных структурных поднятий В связи с местными разрывами на моноклиналях и гомоклиналях	
	Контролируемая стратиграфическими особенностями	В связи с местными литологическими изменениями пород Вдоль поверхностей несогласия при местных перерывах	
Региональная	Контролируемая структурными особенностями	В связи с региональным накоплением пород	
		В связи с антиклинальными зонами регионального значения	
	В связи с региональными разломами		
Контролируемая стратиграфическими особенностями	Вдоль поверхностей несогласия при региональных перерывах		
	В связи с зонами региональной смены фаций		

Проницаемость осадочных пород различна. Например, наиболее проницаемыми являются крупнозернистые, несцементированные пески, где коэффициент k достигает 3000 мд, а наименее проницаемыми — глинистые отложения.

Уравнение Дарси, приведенное выше, справедливо для ламинарного движения газа при установившемся газовом потоке. В этом случае весовые количества газа, эффундирующие из одного пласта в другой, должны оставаться неизменными, иначе в какой-то точке измеряемого участка будет происходить или накопление, или исчез-

новение газа. Другими словами, взяв уравнение Дарси для каких-либо двух пластов, получим

$$Q_1 = \frac{k_1 S (p_1^2 - p_2^2)}{2\mu h_1}, \quad Q_2 = \frac{k_2 S (p_2^2 - p_3^2)}{2\mu h_2}, \quad \frac{p_1^2 - p_2^2}{p_2^2 - p_3^2} = \frac{k_2 h_1}{k_1 h_2}.$$

Отсюда следует вывод, что перепад разности квадратов давлений на границе какого-либо пласта обратно пропорционален его газопроницаемости и прямо пропорционален его мощности при установившемся потоке эффузии. Для случая неустановившегося потока В. А. Соколовым производились подсчеты, показавшие, что время, необходимое для создания установившегося потока, весьма незначительно — порядка нескольких тысячелетий при проницаемости 10^{-5} мд.

Все изложенное выше справедливо для процесса, протекающего в одном направлении. Однако в недрах имеет место трехмерная эффузия газов. В этом случае длина пути эффундирующего газа войдет в формулу Дарси в третьей степени. Трехмерная эффузия очень плохо изучена ввиду неоднородной проницаемости пород, и этот вопрос не нашел достаточного отражения в литературе.

Одним из основных видов движения газа в земной коре является диффузия. Но прежде чем перейти к ее рассмотрению, необходимо сказать несколько слов о таких явлениях, как растворимость и сорбция. Дело в том, что, когда газ соприкасается с природными водами и горными породами, происходят соответственно растворение и сорбция газа. Растворение и сорбцию можно считать начальными этапами диффузии газов.

Растворимость газов. Количество газа, которое может быть растворено в жидкости, зависит от свойств самого газа, жидкости, давления и температуры. Согласно закону Генри

$$Q = kp,$$

где k — коэффициент растворимости (коэффициент Генри);
 p — давление газа.

Весовое количество газа, растворяющееся в жидкости, прямо пропорционально давлению газа над жидкостью (при постоянной температуре). Парциальное давление газов, растворенных в жидкости равно произведению упругости газа на его мольную концентрацию в жидкости (закон Рауля).

По данным У. Чайлдса в 1 см³ воды при нормальных условиях (при температуре 20° С и под давлением 1 ат) газы растворяются в следующем объеме (в см³).

Азот	0,0154
Аммиак	700
Аргон	0,038
Водород	0,0181
Воздух	0,019
Гелий	0,0138

Кислород	0,031
Неон	0,017
Сернистый газ	39
Сероводород	2,6
Углекислый газ	0,88
Хлористый водород	440

Коэффициенты растворимости некоторых углеводородных газов в воде при температуре 20° С и давлении 1 ат имеют следующую величину.

Метан	0,033
Этан	0,047
Пропан	0,037
Бутан	0,036
Изобутан	0,025

Коэффициенты растворимости сильно уменьшаются с повышением температуры. Так, растворимость метана при температуре 90° С в 3 раза меньше, чем при 0° С. В минерализованных водах газы растворяются значительно хуже, нежели в дистиллированной или пресной воде.

Растворимость углеводородных газов в нефти значительно превышает растворимость их в воде; например, при нормальных условиях коэффициент растворимости метана в нефти в среднем в 10 раз больше, чем в воде. Это в несколько меньшей степени относится к углекислому газу и благородным газам.

С о р б ц и я г а з о в. Способность твердого тела поглощать газы и жидкости называется сорбцией. Благодаря сорбции в горных породах содержится некоторое количество газа. Начальное поглощение газа вследствие притяжения его молекулами поверхности твердого тела называется адсорбцией. Когда наступает состояние насыщения поверхности, газ проникает вглубь, постепенно насыщая собственно вещество твердого тела. Этот процесс называется абсорбцией.

Отличить адсорбцию от абсорбции практически весьма трудно, поэтому оба эти явления обычно рассматриваются как единый процесс, называемый сорбцией.

Установлено, что сорбируемость газа породами возрастает с увеличением давления. Сорбируемость углеводородных газов разного молекулярного веса разная: она тем больше, чем больше молекулярный вес газа. Сорбционная способность пород также различна. Глинистые породы проявляют более высокую сорбционную активность, чем песчаные. Отличными сорбентами являются угли. М. М. Эллисон установлено, что сорбционная способность каменных углей в нормальных условиях для метана составляет 700 см³ на 100 г угля.

Общее количество газа, содержащегося в породах, складывается из свободного, растворенного и сорбированного газов, причем доля каждого из них зависит от литологических особенностей вмещающих пород.

Процесс, обратный сорбции — десорбция, наблюдается при снижении давления в приконтактной зоне газ — порода, а также при повышении температуры пород. Десорбция газа происходит сначала с поверхности породы, а затем и из ее внутренних частей благодаря диффузии.

Д и ф ф у з и я. Диффузия газа представляет собой движение отдельных молекул газа через какую-либо среду, происходящее в результате наличия градиента концентраций данного газа и по направлению этого градиента. Иными словами, диффузия ведет к выравниванию концентраций.

Диффузия подчиняется первому закону Фика, выражаемому следующим уравнением:

$$dQ = -D dS \frac{dC}{dh} dt,$$

где dQ — масса газа, продиффундировавшая за время dt через поперечное сечение dS ;

D — коэффициент диффузии, измеряемый количеством газа, диффундирующего в единицу времени через единицу поверхности при градиенте концентрации $\frac{dC}{dh} = 1$ (коэффициент диффузии измеряется в см²/сек).

Знак (—) в уравнении Фика показывает, что если концентрация падает с возрастанием h (расстояния), то $dQ < 0$.

Коэффициент диффузии D есть величина, в общем случае зависящая от свойств диффундирующего газа, свойств среды, через которую происходит диффузия, и от термодинамических условий. Зависимость коэффициентов диффузии различных газов в воде от молекулярных весов газов хорошо наблюдается в табл. 25.

Из табл. 25 следует, что с увеличением молекулярного веса газов коэффициенты диффузии газов в воде снижаются. Эта зависимость наиболее отчетлива для углеводородов и азота, являющихся химически инертными; она нарушается при переходе к кислородсодержащим газам.

Различают следующие виды диффузии: 1) диффузию газов через жидкости; 2) диффузию газов через сплошные твердые тела; 3) диффузию газов вдоль поверхностей раздела жидкостей и твердых тел. В условиях земной коры могут иметь место все эти виды диффузии.

Как известно, все поры и пустоты горных пород ниже уровня грунтовых вод за вычетом сравнительно незначительного объема,

ТАБЛИЦА 25

Коэффициенты диффузии газов в воде

Газ	Молекулярный вес	$D \cdot 10^{-5}$, см ² /сек
Метан	16	2,2
Этан	30	1,6
Пропан	44	1,3
Азот	28	1,8
Кислород	32	1,9
Углекислый газ	44	1,6
Закись азота	44	1,5

занимаемого залежами нефти и газа, заполнены водой. Поэтому диффузия газа в земной коре происходит, как правило, через насыщенные водой породы. Однако условия диффузии бывают разные. Важнейшее значение имеет наличие трещин. При достаточной величине и выдержанности сечения трещин диффузия газа через трещиноватую породу, насыщенную водой, может происходить практически так же, как через воду, т. е. с такими же коэффициентами.

В ненарушенной толще галогенных пород, например, гипса или соли, газ диффундирует через сплошное твердое вещество, через кристаллическую решетку. Коэффициенты диффузии и зависящие от них скорости диффузии в этом случае будут гораздо меньше. Однако диффузия через сплошную кристаллическую среду в осадочной оболочке — явление сравнительно редкое. Более распространена диффузия по заполнению водой трещинам.

В природе часто наблюдается диффузия газа через ненарушенные толщи насыщенных водой осадочных пород. Этот процесс более сложный. В данном случае молекулы газа перемещаются по порам, заполненным водой (растворенные в воде молекулы), по поверхностям минеральных частиц (адсорбированные молекулы) и частично через кристаллическую решетку минералов. Между тремя видами диффузии здесь существуют переходы. Огромную роль при этом играют сорбционные процессы.

Средние коэффициенты диффузии и, следовательно, скорости диффузии газов в насыщенных водой породах значительно ниже, чем в трещиноватых породах и в воде. Это показали экспериментальные определения коэффициентов диффузии в породах, выполненные В. А. Соколовым и П. Л. Антоновым. Некоторые результаты измерений П. Л. Антонова приведены в табл. 26.

ТАБЛИЦА 26

Коэффициент диффузии паров гексана в горных породах и других средах

Среда	D , см ² /сек
Дистиллированная вода	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Кудиновская глина с влажностью 26—28% . . .	$1,55 \cdot 10^{-6}$
Глина, содержащая кварцевый песок в количестве:	
15%	$2,5 \cdot 10^{-6}$
50%	$1,2 \cdot 10^{-6}$
70%	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Кварцевый песок, предельно насыщенный водой	$6,1 \cdot 10^{-7}$

Данные табл. 26 показывают, что коэффициенты диффузии в не трещиноватых глинах и песках в 8—100 и более раз ниже, чем в воде. Такое снижение их объясняется, во-первых, тем, что путь молекул

газа, перемещающихся по порам, здесь непрямолинейен, во-вторых, часть молекул газа сорбируется минеральными частицами и диффундирует по их поверхности и через кристаллическую решетку, в-третьих, поры породы не сообщаются между собой.

На величину коэффициентов диффузии в разных породах влияют такие факторы, как диаметр, форма и выдержанность пор, ориентировка минеральных зерен, строение кристаллов и т. п.

Выделяется еще одна разновидность миграции газа — всплывание последнего в воде или нефти. Всплывание газа обусловлено разностью плотностей газа и жидкости. Свободный газ, содержащийся в виде пузырьков в порах пород, при благоприятных условиях (размеры и конфигурация трещин и пор) может всплывать в жидкости.

В природе разнообразные процессы миграции газов взаимосвязаны, что зачастую не позволяет выяснить, каким образом происходит миграция.

В породах пластичных — глинистых — основную роль играют процессы диффузии газа. Наличие крупных сообщающихся пор, трещин, крупноблочных формаций обуславливает в первую очередь эффузию и всплывание газа.

Одним из основных видов миграции газа является диффузия, и если бы в природе существовал только этот вид миграции газа, то по мере удаления от газоотдающего источника мы имели бы затухание концентрации газа, причем ореол диффузионного рассеяния соответствовал бы форме газоотдающего источника.

В. А. Соколов [35] выделяет в толще осадочных пород две зоны: глубинную, где ореол диффузионного рассеяния более или менее соответствует форме газового скопления, и поверхностную, где на концентрацию и распределение мигрирующих газов оказывают влияние газы атмосферы (воздух), проникающие в недра.

Однако в недрах на форму ореола рассеяния влияют такие мощные факторы, как наличие разломов и трещин, чередование пластов, имеющих разные литологические свойства, что в свою очередь оказывает влияние на скорость диффузии и эффузии, и, наконец, движение, хотя и медленное, подземных вод. Естественно, что воздействие вод на форму ореола рассеяния будет возрастать снизу вверх по разрезу по мере увеличения коэффициента водообмена.

В зоне интенсивного водообмена ореол рассеяния может сместиться по отношению к газоотдающему источнику. Весьма большое влияние на процесс рассеяния оказывает наличие крупных зон разломов. Ввиду того, что фильтрация газа по крупным трещинам имеет частный характер, фильтрационный ореол рассеяния бывает выражен рядом отдельных газовых струй различной степени интенсивности. Однако роль фильтрационного потока в общем процессе газорассеяния не так уж велика и зависит от числа выходов газа и степени их интенсивности. Тем не менее, как отмечает В. А. Соколов, на диффузионный ореол рассеяния накладывается фильтрационный ореол в виде отдельных газопроявлений и струй газа, сопровождающихся в свою очередь частными диффузионными ореолами. Естественно,

общий ореол рассеяния примет при этом более сложную форму.

Разнообразные природные условия, различные виды миграции газов от газоотдающего источника приводят к тому, что ореол рассеяния приобретает искаженную, сложную форму, особенно в поверхностной зоне. Проведенные исследования позволяют В. А. Соколову считать, что во всех случаях сохраняется общая закономерность, заключающаяся в приуроченности этого ореола рассеяния к структуре, содержащей газосовое скопление. Ореол рассеяния может иметь ту или иную форму с различными неровностями и отклонениями, может быть частично смещен, но он будет приурочен к скоплению газа, а все неровности и отклонения от правильной его формы будут отражать особенности строения горных пород и от них зависеть.

Итак, в результате миграции образуется ореол рассеяния газоотдающего источника. Этот ореол характеризуется повышенными концентрациями газов, мигрирующих из залежи. Обычно такие зоны повышенных концентраций называют «газовыми аномалиями».

Необходимо отметить, что наряду с газовыми залежами водоносные горизонты, воды которых полностью насыщены растворенными газами, также являются газоотдающими источниками практически бесконечно горизонтального протяжения. Такие явления установлены, например, в Предкавказье (В. Н. Корценштейн).

Геохимические процессы образования и изменения газов

Условия образования природных газов весьма разнообразны, а такое специфическое свойство газов, как их чрезвычайная подвижность, приводит к повсеместному развитию различных газовых смесей. Определить происхождение отдельных компонентов этих смесей зачастую не представляется возможным.

В основном природные газовые смеси образуются в результате смешения газов разного происхождения во время циркуляции или в период одновременно протекающих, но разнообразных процессов газообразования.

Для выяснения вопросов происхождения и процессов образования природных газов был предложен ряд генетических классификаций. На рассмотрении некоторых из них мы и остановимся.

В основу классификации природных газов, которая предложена В. В. Белоусовым, Г. Д. Лидиным, В. И. Рейнике и затем дополнена А. Л. Козловым, положено разделение газов в зависимости от существа газообразовательных процессов. Обосновывая выделение отдельных групп, авторы считают, что большинство газообразовательных процессов можно назвать химическими, так как они связаны с различными химическими превращениями веществ земной коры. Однако к газам собственно химического происхождения они относят

только газы, возникающие при реакциях обменного разложения в условиях нормальных температур и давлений.

Газы, образующиеся в результате жизнедеятельности организмов, выделены в группу газов биохимического происхождения. Кроме того, выделены газы метаморфических процессов, к которым отнесены газы, образующиеся за счет привноса энергии со стороны, а также газы, возникающие при метаморфизме горных пород, состоящих из различных минералов.

Рассмотрим вкратце отдельные группы природных газов.

Газы биохимического происхождения. Биохимические процессы, ведущие к образованию газов, чрезвычайно разнообразны. Газовый обмен присущ в первую очередь органическому миру. Большие скорости и напряженность биохимических процессов свидетельствуют о том, что образование газов в земной коре тесно связано с биохимическими процессами. Работами В. Л. Омелянского и других было установлено огромное влияние различных бактерий на биохимические процессы, происходящие на дневной поверхности и в недрах.

Экспериментально установлено, что бактерии осадочных пород образуют за счет различных реакций такие газы, как метан, углекислый газ, сероводород, азот, водород. Отсутствие водорода и окиси углерода в большинстве газовых месторождений объясняется тем, что в условиях земной коры они почти нацело расходуются. Поэтому присутствие или отсутствие этих компонентов само по себе не может свидетельствовать в пользу или против биохимического происхождения газов.

Газы химических реакций. Сюда в первую очередь относятся газы, образующиеся при медленном окислении органических веществ в земной коре (образование углекислого газа в месторождениях каменного угля, образование углекислоты при взаимодействии кислых вод с известняками или водорода с металлами).

Однако А. Л. Козлов считает, что к формированию крупных газовых скоплений ни одна из известных реакций обменного разложения не ведет.

Остается открытым вопрос об образовании газов с помощью различных природных неорганических катализаторов.

Газы метаморфических процессов. В результате процессов термометаморфизма, в частности при внедрении магмы в осадочные или кристаллические породы, из пород могут выделяться значительные количества газов. В процессе термометаморфизма при низких температурах происходит образование углекислоты, а при высоких температурах — водорода и окиси углерода.

Газы радиоактивного распада. В эту группу входят такие газы, как гелий, эманации радия, тория и актиния, аргон и ксенон. Гелий является в основном продуктом распада урана и тория. Аргон-40 образуется за счет превращения радиоактивного изотопа калия в аргон в результате так называемого «К-захвата», сущность которой заключается в том, что происходит перескок одного

орбитального электрона в ядро. Ксенон является продуктом распада урана и в меньшей степени тория.

Газы радиохимических реакций. Радиоактивный распад вызывает различные химические реакции; в частности, под влиянием альфа-лучей различные органические соединения преобразуются в газообразные углеводороды и другие газы. По мнению А. Л. Козлова, в малых количествах газы радиохимического происхождения образуются повсеместно.

Газы ядерных реакций. В конечном счете все элементы образовались за счет ядерных реакций, однако в условиях земной коры эти процессы, вероятно, способны создавать только единичные атомы. Именно данным обстоятельством объясняет А. Л. Козлов повышенное содержание гелия в калиевых минералах.

Газы космического происхождения. Сюда относятся газы элементарные — гелий, аргон, водород, кислород и др., а также такие газообразные химические соединения, которые могли возникнуть при термодинамических условиях, существовавших в первичном скоплении космической пыли, послужившей исходным веществом для образования Земли.

Газы воздушного происхождения. К специфическим атмосферным газам относят озон, закись азота и некоторые другие, образующиеся в атмосфере под влиянием электрических разрядов, солнечной радиации и т. д.

Однако, говоря о газах воздушного происхождения, В. В. Белюсов и другие исследователи включают в их число помимо указанных выше, газы, циркулирующие в земной коре, проникающие туда из атмосферы и видоизменившиеся в процессе циркуляции.

Земная атмосфера представляет собой механическую смесь генетически разнородных газов, но состав ее на всей планете весьма постоянен.

Воздух имеет следующий состав (в % об.).

Азот	78,09
Кислород	20,95
Углекислый газ	0,030
Аргон	0,9325
Криптон	0,000108
Ксенон	0,000008
Гелий	0,0005
Неон	0,0018
Водород	0,00005

Газы воздушного происхождения в недрах на значительных глубинах обычно лишены кислорода и углекислоты. Основной компонент воздуха — азот — химически инертен и лишь небольшие количества его связываются в процессе циркуляции.

Газы магматические. Вероятно, в подкоровой зоне нашей планеты происходят процессы, приводящие к образованию газов, не свойственных литосфере. Однако предполагают, что и там основными являются газы космические и метаморфические.

Методика и техника отбора проб газов при различных видах газогеохимических работ

Газовая съемка по неглубоким горизонтам проводится путем отбора проб свободного газа из мелких скважин, пробуренных для этой цели, или путем отбора проб воды или образцов пород с последующей дегазацией. При этом исследуются газы, находящиеся в породах, расположенных вблизи дневной поверхности.

Съемку по свободному газу следует проводить, начиная примерно с глубины 3 м, где интенсивность газообмена с атмосферой становится незначительной. В случае установившегося интенсивного потока газа от залежи можно вести газовую съемку непосредственно с поверхности.

В зависимости от конкретной географо-геологической обстановки следует выбирать методику работ.

С методической точки зрения можно указать следующие основные направления газометрических работ. При рекогносцировочных исследованиях необходимо выявить фоновые значения газосодержания, что в свою очередь необходимо для определения глубины отбора проб газа, направления профилей, расстояния между ними, способов отбора и т. д.

В начальный период рекогносцировочных работ желательно комплексное исследование как свободных газопроявлений, так и газов, сорбированных горными породами, и газов, растворенных в природных водах. Имея данные для сравнения, можно в дальнейшем остановиться на каком-либо одном варианте газовой съемки.

Для рекогносцировочных исследований применяется профильная съемка. Система профилей закладывается вкrest простирания пород в данном районе. Профили проводятся на расстояниях порядка 2—3 км один от другого. Расстояния между точками отбора не должны превышать 200—300 м. При рекогносцировочных работах в труднопроходимых районах вовсе не обязательно выдерживать линейность профилей за счет прокладки специальных просек и дорог. Наоборот, здесь нужно приспособляться к окружающей местности, используя имеющиеся дороги, тропы, долины рек, ручьев и т. д.

Основным условием отбора проб по профилям является выход профиля в зону фоновых значений.

При наличии точек с повышенным газосодержанием необходимо взять в этих местах дополнительные пробы из нескольких скважин. Аналогично следует поступать и в случае повышенного газосодержания на соседних профилях. Фактически здесь применяются примерно те же принципы, что и при оконтуривании залежей нефти и газа глубокими скважинами, а именно: скважины располагаются по профилям вкrest простирания залежи — число профилей зависит от размеров залежи, бурение скважин в профилях производится последовательно в направлении от известного к неизвестному.

Особенностью оконтуривания ореолов рассеяния газа является то, что при наличии аномалии необходимо проверять распределение газосодержания не только по площади, но и по разрезу, учитывая зону активного газообмена.

При оценочных работах все методические указания, приемлемые для рекогносцировочных исследований, остаются в силе, так как эти работы отличаются от рекогносцировочных только тем, что уже довольно хорошо известны геологическое строение и расположение изучаемой структуры.

Некоторые особенности проведения оценочных работ заключаются в расположении точек опробования. Это так называемая кустовая система бурения скважин, когда на изучаемой структуре выбирается несколько участков, равномерно расположенных по структуре, на которых и производится бурение скважин с целью отбора проб.

Другими видами размещения скважин являются система радиальных профилей, идущих из центра структуры, или система параллельных профилей. Для ускорения оценочных работ газ из ряда скважин отбирается в общую емкость и сразу определяется усредненный состав. Однако это рекомендуется делать только при большой контрастности газовой аномалии.

Для детальных газосъемочных работ, преследующих цель уточнить местоположение залежи, требуется значительно большее число точек опробования. Общие методические предпосылки остаются теми же. Особенностью проведения этих исследований является сгущенная система расположения точек отбора (расстояние между профилями составляет 0,5—1 км, а между точками опробования 100—200 м).

При проведении детальных газосъемочных работ рекомендуется делать привязку к уже известному, соседнему месторождению (или залежи), для чего на последнем проводятся оценочные газосъемочные работы.

Отбор проб газов

Более чем за тридцатилетний период газогеохимических работ накоплен большой опыт по обнаружению и опробованию свободных газопроявлений, отбору проб почвенного воздуха, дегазации кернов, вод и глинистого раствора. Рассмотрим технику и методику отбора проб.

Отбор проб из газифицирующих источников. Газоопробование газифицирующих источников, выходящих на дневную поверхность, теоретически не представляет большого труда, поскольку необходимо собрать свободно выделяющийся газ в какую-либо герметическую емкость. Ввиду того, что свободное газопроявление наблюдается только при пробулькивании газа через водную среду, аппаратура для отбора пробы весьма несложна и состоит из бутылки, воронки и каучукового шланга (рис. 49).

Однако на практике бывают случаи, когда приходится приложить массу усилий, чтобы отобрать пробу.

Большие трудности возникают при газоопробовании на реках. Из-за течения и ветра при большой глубине реки порой невозможно произвести отбор с плавучих средств. Малодебитность газового выхода также является затруднением для исследователя; иногда, чтобы отобрать 100 см³ газа, приходится находиться в воде в течение нескольких часов.

Для газоопробования на оз. Байкал в зимних условиях пришлось, например, разработать специальную плавающую воронку, которую опускали в полынь и отбуксировывали к месту газовыделения. Наиболее совершенным способом отбора газов из сравнительно глубоких водоемов является использование водолазного или легководолазного снаряжения.

Когда газовыделения незначительны по величине и разность давлений невелика, для отбора проб необходимо применять прибор, известный под названием «паук», снижающий давление в емкости, в которую производится отбор (см. ниже).

Отбор проб почвенного воздуха. Пробы отбираются из специально пробуренных скважин глубиной не более 4 м. Основное требование, которое необходимо соблюдать, — это предохранение газосъемочной скважины от загрязнения углеводородами. Желательно сохранение целостности керна и его структуры, что может быть достигнуто бурением без применения промывочных жидкостей. Ввиду этого в последнее время стали шире применяться вибрационный и вибрационно-ударный способы бурения, хотя они и дают некоторое уплотнение извлекаемых рыхлых пород. Испытанным же способом проходки газосъемочных скважин является ручное вращательное бурение. Специфическая особенность бурения газосъемочных скважин заключается в предварительном рытье шурфа сечением примерно 0,5 × 0,5 м и глубиной до 1 м с целью предохранения ствола скважины от попадания в него почвы.

Следует помнить о необходимости элементарной стерилизации инструмента прокаливанием и о недопустимости смазки обычными смазочными материалами; разрешается смазка только чистым глицирином.

По окончании бурения скважина должна быть герметизирована путем спуска специального пробоотборника системы В. А. Соколова, пневматического пробоотборника С. П. Боравского или при глубинной съемке — пробоотборника М. И. Субботы и С. И. Левита.

Пробоотборник В. А. Соколова (рис. 50) представляет собой металлическую (обычно латунную) трубку диаметром 10—12 мм, длиной до 4 м (в зависимости от глубины скважины), к нижней части которой

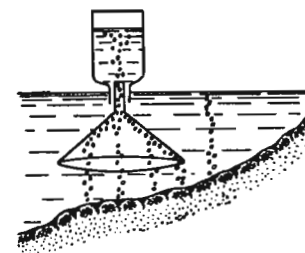


РИС. 49. Схема отбора газа.

на расстоянии 20 см от конца прикрепляется резиновая заглушка, соответствующая диаметру скважины. Заглушка крепится на трубке с помощью металлических шайб и болта. В латунной трубке ниже заглушки имеется ряд отверстий для отбора газа.

Для отбора газа пробоотборник опускают в скважину до забоя, сверху на резиновую заглушку насыпают слой породы, выбуренной из скважины, и заливают густым глинистым раствором на высоту примерно 50 см.

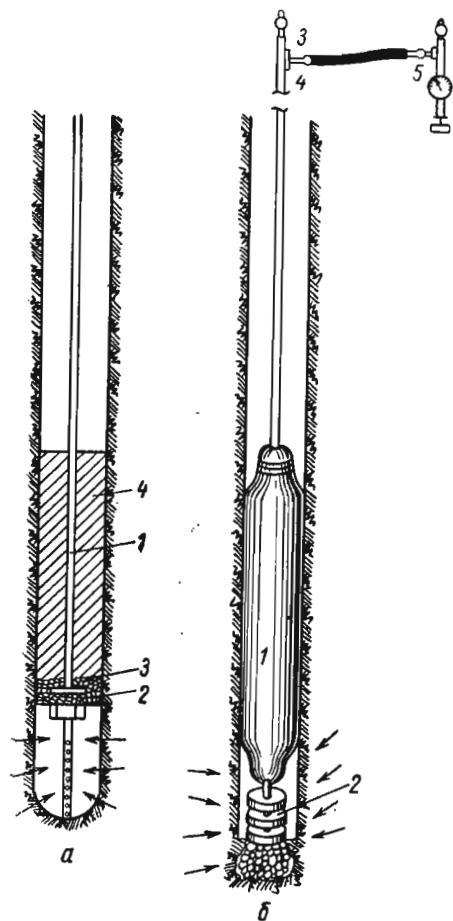


РИС. 50. Газоотборники для мелких скважин.
а — трубчатый пробоотборник В. А. Соколова; 1 — латунная трубка, перфорированная в нижнем конце; 2 — резиновый кружок; 3 — слой породы; 4 — глинистый раствор.
б — пневматический пробоотборник С. П. Боравского; 1 — корпус с каучуковым баллоном; 2 — отверстие для отсоса газа; 3 — трубка для отсоса газа из скважины; 4 — трубка для нагнетания воздуха в резиновую камеру; 5 — насос Шинца с манометром.

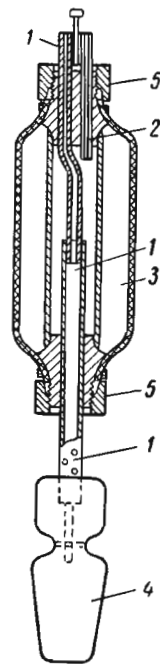


РИС. 51. Глубинный пробоотборник М. И. Субботы.

1 — газоотборная трубка; 2 — нагнетательная трубка; 3 — резиновая герметизирующая камера; 4 — направляющий груз; 5 — кольцо для крепления резиновой камеры.

трубка, оканчивающаяся парораспределительной гребенкой, что обеспечивает одновременное пропаривание нескольких пробоотборников. На отсутствие углеводородов необходимо проверять также глину и воду, предназначенные для приготовления глинистого раствора.

Пневматический пробоотборник С. П. Боравского состоит из двух вставленных одна в другую металлических трубок, охваченных в средней части резиновым баллоном, и насоса Шинца с манометром. Внутренняя трубка является отсасывающей, а внешняя служит для нагнетания воздуха в резиновый баллон (рис. 50).

Газоотборник опускают в скважину. Затем насосом Шинца через внешнюю нагнетательную трубку накачивают воздух в резиновый баллон, который, раздуваясь, герметизирует скважину. Герметичность баллона определяют по манометру. После этого приступают к отбору пробы через внутреннюю (отсасывающую) трубку, доходящую до забоя.

В отличие от газоотборника В. А. Соколова пневматический газоотборник позволяет обходиться без глинистого раствора.

Предпочсть какой-либо их двух описанных пробоотборников весьма трудно. При наличии в разрезе скважины глинистых пропластков лучше пользоваться пробоотборником В. А. Соколова, так как обеспечивается более надежная герметизация, создаваемая слоем глинистого раствора. В этом автору данной главы пришлось убедиться при проведении газопробовательных работ на Кольском полуострове. При отборе проб газа из шпуров, пробуренных в крепких нефелино-сиенитовых породах, модифицированным пневматическим газоотборником достаточная герметизация между резиновым баллоном и гладкими стенками шпуров не наблюдалась.

Газоотборник, предложенный М. И. Субботой и С. И. Левитом, предназначен для отбора проб с глубин до 30 м. Этот прибор представляет собой модификацию пробоотборника С. П. Боравского (рис. 51). Он состоит из отсасывающей и герметизирующей частей, причем способ соединения каучука с корпусом герметизатора позволяет быстро менять изношенную камеру на новую.

Газоотборник спускают в скважину на тросе, вдоль которого крепятся нагнетательный и отсасывающий патрубки.

Рассмотрим кратко особенности глубинной газовой съемки, которую проводят при детальных исследованиях. Скважины располагают по системе, сгущающейся к центру структуры. Расстояния между скважинами в отличие от обычной газовой съемки можно увеличить, так как данные каждой скважины более надежны.

После проходки 3—4 м отбирают первую пробу, после углубления до 5—6 м — вторую и с глубины 6—8 м — третью пробу.

По разрезу скважины, пробуренной на глубину 20 м, отбирают до шести проб газа. Результаты газовой съемки сопоставляют для каждой глубины отдельно и, кроме того, сравнивают усредненные значения.

Перед применением пробоотборник пропаривают и проверяют на отсутствие углеводородов. Пропаривание производят при помощи металлического бачка, в крышку которого вмонтирована отводная

Для откачки газа из призабойной зоны необходимо создать перепад давлений между загерметизированной частью скважины и емкостью, в которую производится отбор. Это осуществляется при помощи водяного насоса, часто называемого «пауком» (рис. 52).

Водяной насос С. П. Боравского состоит из следующих частей: стеклянного баллона для отбора газа, уравнительного сосуда, трехходового крана, устройства для перевода газа в бутылку, каучуковых патрубков для соединения насоса с пробоотборником и газового баллона с уравнительной склянкой.

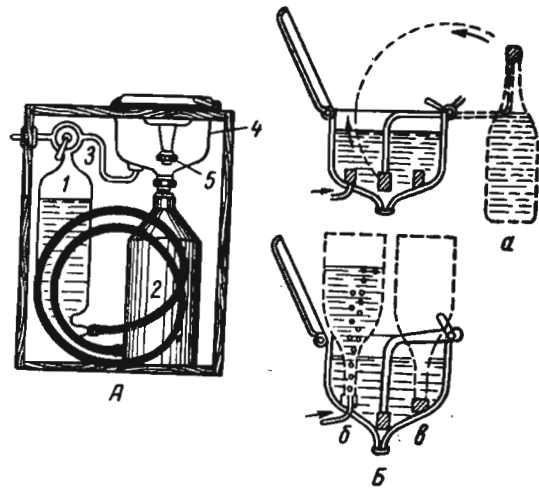


РИС. 52. Водяной насос для отбора проб газа С. Н. Боравского.

А — водяной насос; 1 — газовый баллон; 2 — уравнительный сосуд; 3 — трехходовой кран; 4 — устройство для укупорки бутылок с газом под водой; 5 — кран для спуска воды, вытекающей из бутылки. Б — схема наполнения и укупорки проб газа под водой: а, б, в — последовательные положения бутылки.

Для отбора проб газа водяной насос соединяют каучуковой трубкой с пробоотборником. Из газового баллона вытесняют водой воздух и трехходовой кран ставят в положение «баллон — пробоотборник». С целью создания наибольшего перепада давлений уравнительный сосуд опускают на дно шурфа исследуемой скважины. После заполнения газового баллона подпочвенным воздухом первую порцию газа, равную объему так называемого «вредного пространства», выбрасывают в атмосферу. Объемом вредного пространства называется объем всей системы «насос — загерметизированная часть скважины».

После того как баллон заполнится чистым подпочвенным воздухом, его перегоняют в бутылку, для чего уравнительную склянку поднимают, газ в баллоне поджимают, а трехходовой кран ставят в положение «баллон — бутылка». Как насос, так и бутылки для

отбора проб заполняют крепким раствором поваренной соли, так как растворимость газов в рассолах крайне незначительна.

Герметичность насоса проверяют путем наблюдения за постоянством уровня воды в газовом баллоне в течение 10—15 мин при опущенном уравнительном сосуде. Большое значение для качественной герметизации имеет своевременная смазка вакуумных кранов специальной мазью.

Пробы газа отбирают в чистые пол-литровые бутылки, заполненные рассолом, и закрывают их каучуковыми пробками. Для герметичности в бутылке оставляют слой воды толщиной около 5 см от пробки, который называют «водяным затвором». Пробы хранят в ячеистых ящиках вверх дном. Каждую бутылку этикетировать двумя этикетками — одну наклеивают на дно, а другую сбоку.

Довольно распространенная разновидность газовой съемки — съемка по растворенным в воде газам. Объектом исследования в этом случае являются воды источников и неглубоко залегающих водоносных горизонтов.

Основная задача при отборе проб вод — соблюдать чистоту, позволяющую сохранить газовый состав, свойственный пластовым условиям. Воды, имевшие контакт с углеводородами, насыщаются метаном и более тяжелыми углеводородами.

Процесс растворения газа в воде определяется законами газового состояния. Природная вода, являющаяся по В. И. Вернадскому сложной равновесной системой «вода — газ», характеризуется парциальным давлением газа над водой, температурой газа и жидкости. Эти три фактора связаны уравнением

$$Q = kr,$$

где Q — мольная доля газа в растворе, т. е. вес газа в единице объема растворителя;

k — коэффициент растворимости, зависящий от температуры, рода жидкости и газа;

r — равновесное парциальное давление газа над жидкостью.

Данное уравнение известно под названием закона Генри и приемлемо только для таких слабо растворяющихся газов, как азот, водород, гелий, кислород, метан. Газы, хорошо растворяющиеся, например сероводород или углекислый газ, плохо подчиняются этому закону.

Механизм растворения газа в воде или иной жидкости можно представить в следующем виде: на границе контакта газовой фазы с жидкостью молекулы газа при своем движении попадают в жидкость, причем часть их остается в жидкости, а часть вновь попадает на поверхность и возвращается в газовую фазу. Растворение газа в жидкости будет продолжаться до тех пор, пока отношение числа молекул газа, попадающих в жидкость, к числу молекул газа, выделяющихся из жидкости, не будет равно единице.

Таким образом, устанавливается динамическое равновесие в системе «жидкость — газ». При изменении k , p и t происходит смещение равновесия системы в ту или иную сторону.

Приведенное выше уравнение хорошо оправдывается при низких парциальных давлениях и температурах. При высоких давлениях (более 1 ат) или для хорошо растворимых газов, о чем упоминалось выше, прямая пропорциональность между концентрацией газа в жидкости и парциальным давлением нарушается.

Растворение газов в воде можно считать процессом, в полной мере обратимым. Если уменьшить парциальное давление над жидкостью до нуля, то практически можно считать, что газ удалится из раствора полностью.

Во многих случаях свободно выделяющиеся газы являются газами, выделившимися из воды при понижении парциального давления. При соприкосновении восходящих глубинных вод с атмосферой из растворенных газов будут выделяться только те газовые компоненты, парциальное давление которых в воде больше парциального давления таких же компонентов в воздухе, и, наоборот, те газовые компоненты, парциальное давление которых в воздухе больше их парциального давления в воде, будут растворяться.

Перераспределение газовых компонентов между водами источника и атмосферой будет продолжаться до тех пор, пока не установится равновесие между отдельными газообразными компонентами вод источников и атмосферой. Поэтому растворенные газы можно наиболее точно определить лишь в том случае, если проба воды отобрана на дегазацию в момент выхода этой воды на поверхность, т. е. когда она почти или совсем не соприкасалась с атмосферой. Если вода, имеющая определенный газовый состав, при своем движении в недрах попадает в условия, отличающиеся от условий, первоначально определивших ее газовый состав, то соответственно изменившейся обстановке произойдет перераспределение газа.

Механизм выделения спонтанных газов заключается в следующем. Находящиеся под гидростатическим давлением спонтанные газы на глубине растворены в воде, но по мере подъема воды они постепенно переходят из поглощенного состояния в свободное. Свободно выделяющиеся газы редко встречаются в источниках, поэтому основную роль играют газы, растворенные в подземных водах.

При проведении газосъемочных работ по растворенным газам сначала отбирается жидкость из источника или скважины, а затем извлекаются растворенные газы (дегазация) и проводится анализ их.

Отбор проб из водных источников, выходящих на дневную поверхность, сводится к заполнению бутылки или иного сосуда водой. При этом, чтобы предотвратить контакт пробы с воздухом, неизбежно остающимся над поверхностью жидкости в бутылки, применяют резиновую пробку с отверстием по длинной оси, в которое вставлен латунный патрубком с каучуковым шлангом, закрываемым металлическим зажимом (рис. 53).

Отбор проб воды из скважины, вскрывшей неглубоко залегающий (до 10 м от дневной поверхности) водоносный пласт, производится путем откачки, а из колодца, вскрывшего водоносный пласт, при помощи батометра.

В практике хорошо зарекомендовал себя двухклапанный батометр А. М. Левита, предназначенный для отбора воды на заданной глубине.

Двухклапанный батометр (рис. 54) состоит из цилиндра емкостью 2,6 или 3,6 л. В крышках верхней и нижней частей цилиндра имеются отверстия, закрываемые клапанами. Нижний клапан служит для впуска воды, а верхний — для выхода воздуха. Оба клапана прикреплены к одному стержню. Снизу стержень соединен с подставкой. К верхнему концу стержня прикреплено кольцо, служащее для открывания клапанов при переводе отобранной воды из батометра в бачок дегазатора.

Батометр опускают в колодец в закрытом виде. Достигнув подставкой дна

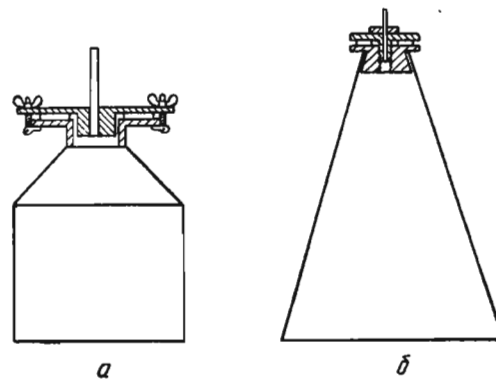


РИС. 53. Бачки для отбора воды на дегазацию.
а — бачок с фланцем; б — бачок (конический) с винтовой пробкой.

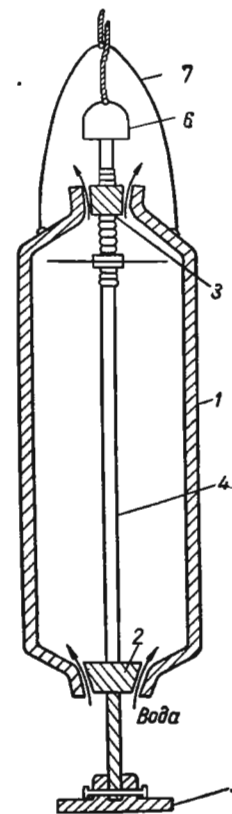


РИС. 54. Двухклапанный батометр для отбора воды А. М. Левита.
1 — корпус; 2 — нижний клапан; 3 — верхний клапан; 4 — стержень; 5 — подставка; 6 — кольцо для открывания клапанов; 7 — дуга с канатиком для спуска и подъема батометра.

колодца, корпус батометра под собственной тяжестью опускается до упора и открывает оба клапана. Вес корпуса батометра и клапанов подбирается так, чтобы батометр свободно опускался в колодец на нужную глубину, не открываясь преждевременно. Вода заполняет батометр спокойно, что предохраняет ее от частичной дегазации.

После заполнения батометра водой, которое длится около 45 сек, его извлекают из колодца и воду переводят в бачок.

Однако в случае необходимости можно изготовить простой батометр из «подручных» средств. Этот аппарат представляет собой бутылку (рис. 55), подвешенную на шнуре или шпагате, который раздваивается в нижней части, причем короткий конец шнура прикрепляется к пробке, более длинный — к горловине бутылки. Для утяжеления к бутылке прикрепляется груз. В бутылку помещается пробковый шарик, диаметр которого подбирается с таким расчетом, чтобы при всплывании шарик плотно закрывал горловину бутылки. При спуске батометра на нужную глубину резко дергают за шнур, пробка под воздействием рывка открывается, бутылка заполняется водой, пробковый шарик, всплывая, закрывает горловину бутылки. Конечно этим приспособлением следует пользоваться в крайнем случае и для неглубоких колодцев.

Если водоносный горизонт вскрыт скважиной, то приходится пользоваться пробоотборником В. П. Боровского или пробоотборником В. А. Соколова, которые позволяют за счет вакуума произвести подъем воды на дневную поверхность. Естественно, что такой метод приемлем для мелких скважин (глубиной менее 10 м).

Для глубоких скважин применяются пробоотборники, позволяющие отбирать пробы с сохранением пластового давления. Наиболее распространены пробоотборники ПД-03, ПД-03-М и в меньшей степени пробоотборники, предложенные Б. А. Роговым и И. К. Зерчаниновым (ВНИИНефть), и ртутный пробоотборник, предложенный Б. В. Озолиным (УфНИИ).

Пробоотборник ПД-03 (рис. 56) представляет собой металлический цилиндр длиной 2,6 м, весом 10,5 кг, емкостью 0,8 л и состоит из следующих

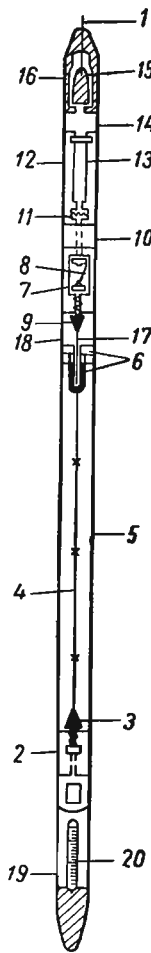


РИС. 56. Пробоотборник ПД-03 (принципиальная схема).

1 — трос; 2, 18 — переходники; 3 — нижний клапан; 4 — тяга; 5, 12 — трубы; 6—15 — стакан; 7 — стакан; 8 — спусковой рычаг; 9 — верхний клапан; 10, 14 — муфты; 11 — фрикцион; 13 — часовой механизм; 16 — хвостовик; 17 — шток; 19 — конус; 20 — термометр.

разъемных частей: наконечника, двух переходников, трубы, стакана, муфты и хвостовика. Одним из основных недостатков конструкции является плохая промываемость при отборе проб, что сказывается на качестве взятой пробы; для лучшей промываемости приходится «расхаживать» прибор несколько раз на 50—100 м от исследуемого интервала, что приводит к уменьшению газонасыщенности пробы. Весьма ответственной операцией является также извлечение жидкости из пробоотборника и перевод растворенного газа в бутылку.

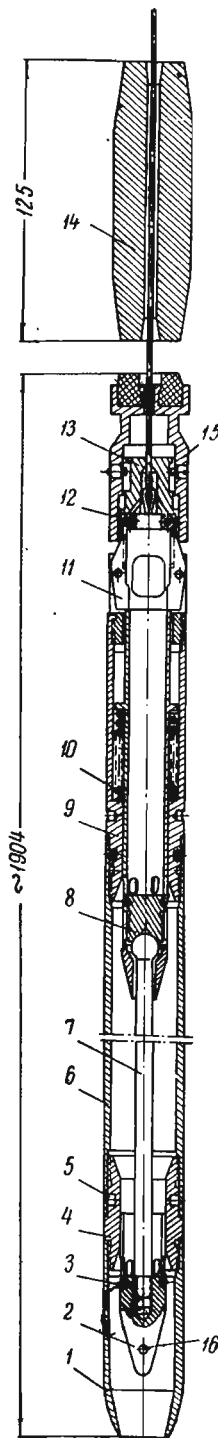
Пробоотборник ПРИЗ-2 (рис. 57а), предложенный Б. А. Роговым и И. К. Зерчаниновым, представляет собой цилиндр длиной 1,9 м, наружным диаметром 35 мм, с рабочим объемом 1000 см³. В отличие от пробоотборника ПД-03-М он не имеет часового механизма и герметизация пробы осуществляется путем спуска груза по тросу, который, ударяя по стакану запорного механизма, отсекает пробу в рабочей камере. Одним из преимуществ данного прибора является более хорошая промываемость, что позволяет исключить расхаживание пробоотборника при спуске в скважину. Перевод растворенного газа в бутылку производится при помощи переводника (рис. 57б).

Пробоотборник, предложенный Б. В. Озолиным (УфНИИ, рис. 58), имеет длину 1,9 м, максимальный диаметр 44 мм и объем пробы 400 см³. Принципиальным отличием его от описанных выше пробоотборников является уменьшение давления в процессе подъема пробы в рабочей камере с постепенным разгазированием жидкости. Выравнивание давления осуществляется ртутью, заполняющей часть пробоотборника.

Прибор состоит из рабочей камеры 1, заполненной ртутью, дополнительной камеры 2, сообщающейся с внешней средой через отверстие 3, что позволяет выравнивать давление в камере, и клапана 4 золотникового типа. Камера заполняется ртутью до клапана (положе-

РИС. 57а. Пробоотборник ПРИЗ-2.

1 — насадка; 2 — нижний клапан; 3, 5 — резиновые кольца; 4, 9 — посадочные цилиндры; 6 — корпус; 7 — шток; 8 — верхний клапан; 10 — рабочая пружина; 11 — защелка; 12 — пружина; 13 — запорный механизм; 14 — груз; 15 — стакан; 16 — штифты нижнего клапана.



ние 1), и пробоотборник опускается. На нужной глубине клапан открывается с помощью часового механизма или гидравлического

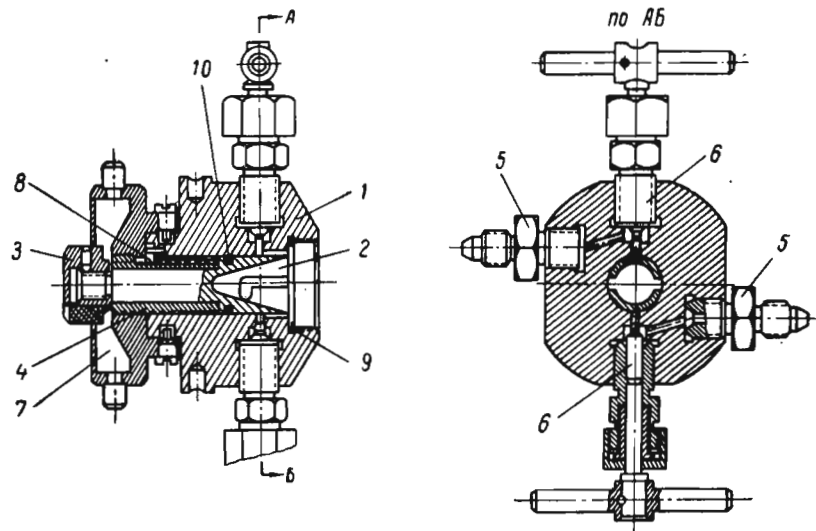
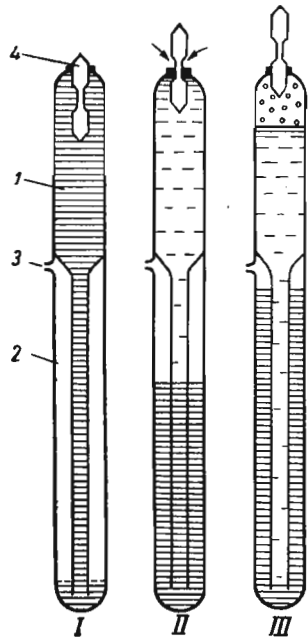


РИС. 576. Переводник проб газа (к пробоотборнику ПРИЗ-2).

1 — корпус переводника; 2 — сердечник; 3 — гайка; 4 — винт; 5 — штуцеры; 6 — вентили; 7 — маховик; 8 — шпонка; 9 — резиновая прокладка; 10 — резиновое кольцо.



реле, ртуть перетекает в дополнительную камеру и жидкость всасывается (положение II). Затем клапан закрывается и начинается подъем. По мере подъема происходит постепенное разгазирование (положение III). После отбора проб воды или глинистого раствора наступает ответственный момент извлечения растворенных газов из жидкости.

РИС. 58. Схема глубинного пробоотборника Б. В. Озолина.

Дегазация жидкостей

В практике геохимических исследований широко распространены три способа дегазации: вакуумный, термический и термовакуумный.

Вакуумный способ был разработан В. П. Савченко, который предложил прибор, известный под названием «бутылка Савченко». Прибор очень простой и может быть изготовлен из «подручных» материалов, а кроме того, техника дегазации весьма проста.

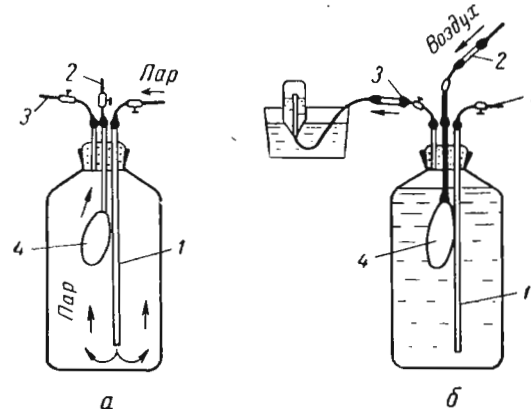


РИС. 59. Бутылка Савченко для извлечения растворенного газа из воды.

а — удаление воздуха из бутылки при помощи пара; б — перевод извлеченного из воды газа из бутылки в сосуд. 1 — первая трубка; 2 — вторая трубка, служащая для впуска в бутылку дегазируемой воды; 3 — третья трубка; 4 — камера футбольного мяча.

В бутылку объемом до 20 л (рис. 59) вставлены три стеклянные трубки, закрепленные в резиновой пробке. Одна из трубок опущена почти до дна бутылки, на вторую трубку насажена резиновая (волейбольная) камера, третья трубка не выходит ниже пробки.

Для дегазации создают разрежение путем продувания через бутылку водяного пара или при помощи насоса Камовского. Пар впускают в бутылку через длинную трубку и выпускают вместе с воздухом через короткую трубку. После пропускания пара трубки перекрывают зажимами, оставшийся пар конденсируется, чем и создается вакуум. Затем в бутылку через длинную трубку впускают исследуемую воду. Вода, всасываясь в бутылку, частично дегазируется. Когда отношение объема газа над водой к объему воды в бутылке достигает 1 : 5, подачу воды в бутылку прекращают. Извлеченный газ переводят в сборный сосуд, для чего в резиновую камеру закачивают воздух и таким образом вытесняют газ из бутылки. При дегазации измеряют температуру и объем воды в бутылке, а также объем извлеченного газа.

Описанная методика не позволяет полностью извлечь растворенный газ. Для определения количества газа, подходящегося на

единицу объема жидкости, пользуются формулой, предложенной В. П. Савченко:

$$V = \frac{V_1(\alpha q + V_2)}{qV_2},$$

где V — общее количество определяемого компонента газа, приходящееся на единицу объема дегазируемой жидкости (объем газа приведен к температуре 0° и давлению 760 мм рт. ст.), в л;

V_1 — количество определенного компонента газа первой извлеченной фракции (газ также приведен к температуре 0° и давлению 760 мм рт. ст.) в л;

V_2 — объем газообразной фазы над водой в бутылки Савченко в л;

α — коэффициент растворимости определяемого компонента газа в исследуемой жидкости при температуре воды в процессе дегазации;

q — общий объем дегазируемой жидкости в л.

После подсчета полного количества каждого компонента газа, приходящегося на 1 л исследуемой жидкости, полученные данные суммируют, чем и определяют полное количество газа на 1 л жидкости.

Однако простота конструкции и легкость дегазации не искупают недостатков, присущих прибору Савченко. Прежде всего следует отметить этап вытеснения извлеченного газа. Как уже указывалось, в бутылки Савченко применяется резиновая камера, наполнение которой воздухом позволяет вытеснить дегазированную воду, которая в свою очередь вытесняет из бутылки извлеченный газ. Вследствие того, что давление извлеченного газа при этой операции вновь достигает атмосферного и даже несколько превышает его, извлеченный газ частично растворяется в дегазированной воде.

В лаборатории исследования природных газов ИГН АН СССР в 1952 г. проводилась проверка полноты извлечения из воды растворенного в ней газа.

Для опыта была взята дистиллированная, свежеекипаемая вода, насыщенная углекислым газом. Количество углекислого газа, предназначенное для растворения, тщательно измерялось (было найдено полное соответствие количества растворенного углекислого газа с коэффициентом его растворимости при различных температурах и давлениях). Затем в соответствии с методикой Савченко производилось извлечение углекислого газа.

Оказалось, что при однократном вакуумировании ни в одном из опытов, поставленных при различном соотношении объемов газовой и жидкой фаз, коэффициент извлечения (отношение объема извлеченного газа к объему первоначально растворенного) не превышал 40%. Многократным (20—24-кратным) вакуумированием удавалось извлечь до 98% углекислого газа от первоначально растворенного объема. Следует отметить также, что при проведении опытов не

наблюдалось соответствия количества реально извлеченного газа с расчетным количеством, полученным по формулам, предложенным В. П. Савченко.

Термический способ извлечения растворенного газа применялся еще в начальный период газовой съемки. Сущность способа заключается в нагревании воды до температуры кипения. При этом практически весь газ из раствора переходит в свободную газовую фазу. Теоретически данный способ должен привести к наиболее полному извлечению растворенного газа. Однако при использовании им следует иметь в виду, что состав извлеченного газа зависит от солевого состава воды, в частности от наличия в воде гидрокарбонатов, которые, разлагаясь под воздействием температуры, дают свободную углекислоту, что не позволяет определить истинное содержание углекислоты в растворе.

Термический дегазатор (рис. 60) представляет собой бачок объемом 2—3 л для жидкости, подлежащей дегазации. Бачок имеет в верхней части специальные приспособления для герметизации. В крышке бачка сделано отверстие для прохода газа в холодильник, т. е. в змеевиковую трубку, опущенную в бак с холодной водой. Верхний конец трубки выведен в карман, в который вставляется пузырек с водой для сбора газа. Термический дегазатор позволяет извлечь до 95% растворенных газов и уловить даже очень малые концентрации их.

В термическом дегазаторе, предложенном В. Э. Вассербергом, извлекаемый газ собирается в резиновую (волейбольную) камеру, надетую на патрубок пробки бачка.

Однократное вакуумирование и только нагрев имеют существенные недостатки, поэтому возникла идея совместить эти способы дегазации с целью избежать недостатков, свойственных каждому из них.

Таким совмещенным (термовакuumным) способом является сочетание многократного вакуумирования и вытеснения извлеченного газа с одновременным невысоким нагревом дегазируемой воды.

Еще в 1940 г. термовакuumный дегазатор был применен М. М. Эллисон и А. И. Кравцовым для дегазации природных вод. Практика многолетних исследований привела к созданию следующей модификации термовакuumного дегазатора (рис. 61).

Прибор для дегазации представляет собой установку, состоящую из дегазационной и замерной частей, соединенных каучуковым патрубком.

Дегазационная часть состоит из водяной бани и шарикового холодильника, к обоим концам которого припаяны вакуумные краны. Нижний кран имеет два косых параллельных хода, благодаря которым холодильник может переменным образом сообщаться с дегазируемой жидкостью и ртутным насосом. Верхний кран имеет серповидный ход и служит для соединения холодильника с замерной частью установки и атмосферой.

Замерная часть представляет собой градуированную бюретку емкостью 100 см³. Трехходовой кран соединяет бюретку с дегазацион-

ной частью прибора и аквариумом для перевода извлеченного газа из бюретки в бутылку. Градуировка на бюретке позволяет учитывать объем извлеченного газа.

Такая конструкция позволяет применять многократное вакуумирование без каких-либо приспособлений и дополнительных операций, доводя давление над водой до упругости паров воды при данной

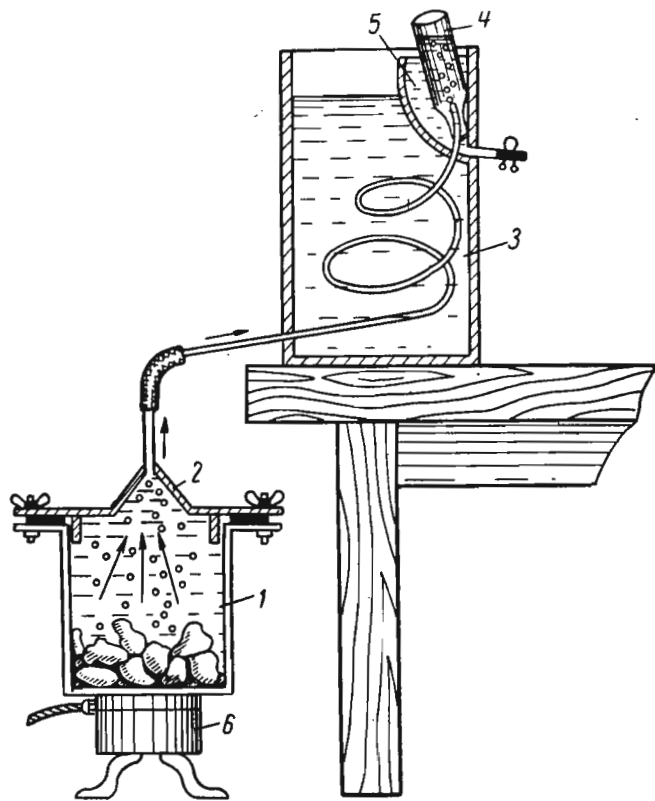


РИС. 60. Схема термического дегазатора.

1 — бак с фланцем для зерна; 2 — крышка бака; 3 — холодильник амевиковый; 4 — аквариум с бутылкой для приема газа; 5 — сектор для отбора газа; 6 — нагревательный прибор.

температуре, т. е. до наименьшего возможного разрежения. Использование ртути в качестве вытесняющей жидкости полностью исключает возможности ошибки вследствие повторного растворения газа. Нагрев воды до температуры 60° С значительно ускоряет процесс дегазации, в то же время при такой температуре разложение карбонатов сравнительно невелико.

Недостатком описанного термовакuumного дегазатора является нагрев (хотя и небольшой), который приводит к нарушению установившегося в естественных условиях динамического равновесия между

свободной углекислотой и карбонатами; поэтому и нельзя полностью доверять получаемым данным по содержанию углекислоты.

В конструктивном отношении прибор несовершенен: дегазация непосредственно на месте отбора пробы воды во многих случаях затруднена. Прибор выполнен из стекла, что делает его хрупким и труднотранспортируемым. Несмотря на применение нагрева, продолжительность полной дегазации воды сравнительно велика — 3 ч.

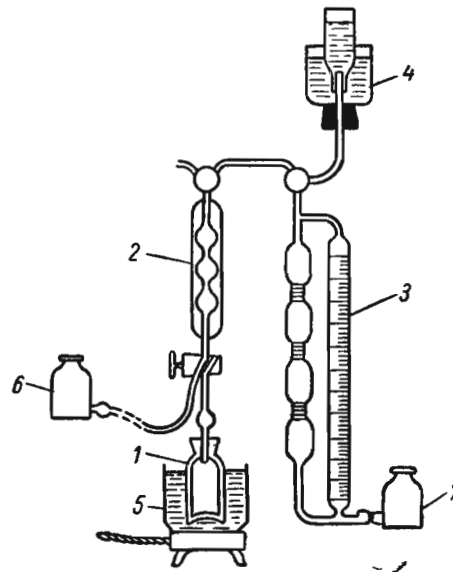


РИС. 61. Термовакuumный дегазатор.

1 — сосуд с исследуемой водой; 2 — холодильник; 3 — измерительная бюретка; 4 — аквариум с бутылкой для приема газа; 5 — водяная баня; 6 — напорная склянка с ртутью; 7 — уравнительный сосуд.

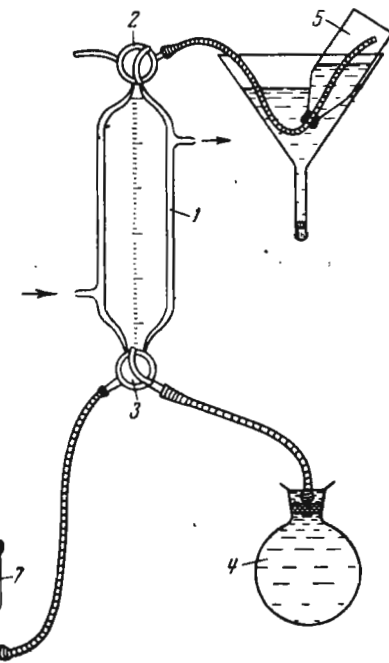


РИС. 62. Схема полевого термовакuumного дегазатора.

1 — приемная бюретка; 2 — трехходовой вакуумный кран; 3 — вакуумный кран с параллельными ходами; 4 — колба для дегазируемой жидкости; 5 — бутылка для сбора газа; 6 — резиновая груша в качестве уравнительного сосуда; 7 — отстойник переходника.

Автор данной главы, работая в труднопроходимых районах Сибири, пользовался упрощенной конструкцией дегазатора, в которой замерная часть объединена с дегазационной частью. Эта конструкция (рис. 62) была детально разработана А. И. Косолаповым для производства дегазации непосредственно на точках отбора проб.

В настоящее время нет единой методики извлечения газов, растворенных в водах. Применение же трех различных способов дегазации — вакуумного, термического и термовакuumного — затрудняет сопоставление результатов анализов газа, потому что количество отдельных газовых компонентов меняется в зависимости от способа дегазации.

При вакуумном способе дегазации растворенный газ выделяется из воды благодаря низкому давлению (близкому к упругости водяного при данной температуре) над дегазируемой водой в специальных приборах (бутыль Савченко). Этот способ широко применяется ввиду простоты прибора и быстроты (в течение 3—5 мин) выделения газа из воды; кроме того, никаких физико-химических процессов, влияющих на состав извлекаемых газов, не происходит, что является бесспорным преимуществом. Однако данный способ не обеспечивает полной дегазации, и в этом его основной недостаток. Для определения количества газа, растворенного в воде, приходится пользоваться эмпирической формулой, которая учитывает взаимоотношение между газами и водой.

При термическом способе дегазации растворенный газ извлекается из воды путем нагрева ее до температуры кипения, что приводит к физико-химическим процессам, искажающим количественную характеристику извлекаемых растворенных газов.

Приборы и методика дегазации термическим способом чрезвычайно просты, чем обуславливается применение его при полевых работах в топографически сложных районах.

В термовакуумном способе дегазации сочетаются многократное вакуумирование и нагрев дегазируемой воды до 60° С. При этом также происходит ряд процессов, изменяющих состав извлекаемых газов; характер процессов, как и при термическом способе дегазации, зависит от многих причин: конструкции и материала дегазаторов, времени дегазации и т. д. Термовакуумные дегазаторы имеющихся конструкций удобны для работы в стационарных условиях.

Исследование по сопоставлению результатов описанных выше способов дегазации, проведенное В. П. Шугриным и Е. А. Басковым [3], позволяет утверждать, что анализы газов, извлеченных вакуумным и термическим способами, более сопоставимы, чем анализы газов, извлеченных термическим и термовакуумным способами; это следует учитывать при изучении растворенных газов.

Т. А. Мишина [24] считает, что наиболее точные данные могут быть получены при извлечении газа термовакуумным способом с предварительным осаждением гидрокарбонатов в воде и введением поправки на CO₂.

Из изложенного выше следует настоятельная необходимость пользоваться термовакуумным методом с целью более точной сопоставимости результатов анализов растворенных газов.

Дегазация керна, шлама и грунтов

Дегазация горных пород осуществляется тремя основными способами: термическим, вакуумным и механическим. Следует отметить, что приборы для дегазации кернов рассчитаны на совмещение указанных способов, например механического и вакуумного.

Десорбцию пород путем повышения температуры применяли давно; в частности, Р. Чемберлен применил подогрев пород с целью извлечения газов еще в 1908 г. При газогеохимических исследованиях в тридцатые годы пробы пород отбирали в металлические стаканы или стеклянные банки, герметично закрывавшиеся крышками. При помощи патрубка стакан соединяли с насосом и производили откачку газа в приемник. Г. А. Могилевским [25] была осуществлена десорбция газов из пород путем создания вакуума и небольшого подогрева. Однако эта методика имела недостатки: в стакане после

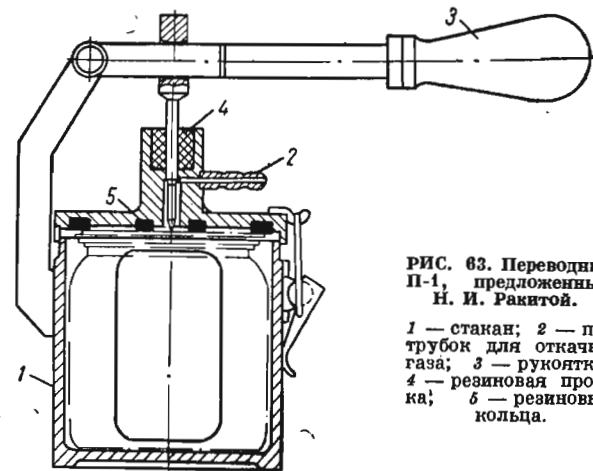


РИС. 63. Переводник П-1, предложенный Н. И. Ракитой.

1 — стакан; 2 — патрубок для откачки газа; 3 — рукоятка; 4 — резиновая пробка; 5 — резиновое кольцо.

закладки породы оставался воздух, не достигалась полнота дегазации, была весьма велика возможность загрязнения пробы от резиновых прокладок.

Термический способ десорбции керна путем предварительного помещения его в кипяченую воду предложен М. И. Субботой в 1948 г. [40]. Дегазатор состоит из следующих основных частей: металлического герметично закрывающегося бачка, змеевикового холодильника и бутылки для отбора газа (рис. 60).

Обычно в дегазатор помещают 400 г породы и бачок до краев заливают кипяченой водой. Затем крышку бачка герметично закрывают, при помощи резиновой груши через отводной патрубок доливают воду, подсоединяют бачок к холодильнику и подогревают. Процесс дегазации длится не более получаса.

Пробы отбирают в герметически закрывающиеся металлические стаканы или стеклянные банки. Для извлечения газа из керна сосуд помещают в водяную баню и затем перекачивают газ в приемный сосуд.

Для перевода газа из стеклянных банок используют переводник, предложенный Н. И. Ракитой (рис. 63).

Банку с керном ставят в стакан 1 переводника, который герметично закрывают. Патрубок 2 соединяют с насосом для откачки газа.

Затем при помощи рукоятки с острым штрифом, проходящим через резиновую пробку, делают прокол в металлической крышке. Через образовавшееся отверстие откачивают газ.

В случае отсутствия пробоотборника к крышке банки припаивают металлическую трубку, через которую прокалывают острым наконечником отверстие, и немедленно надевают на трубку каучуковый патрубок, сообщающийся с откачивающим устройством. Потерей газа через металлическую трубку при этом обычно можно пренебречь.

После соединения с откачивающим устройством банку опускают в водяную баню. Этим способом можно извлекать газ из рыхлых пород и отмытого шлама.

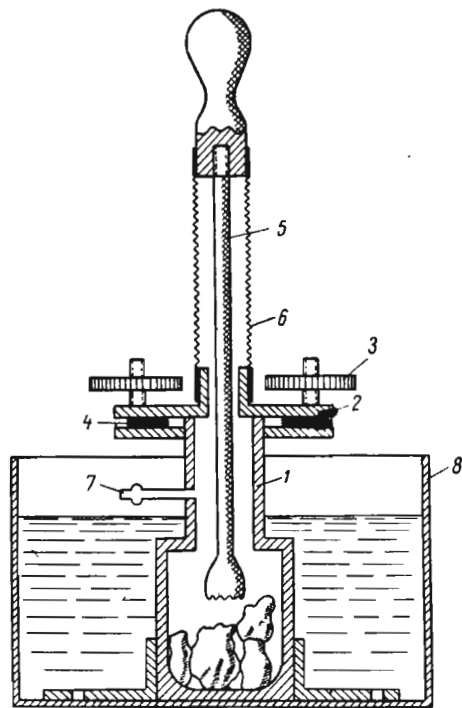


РИС. 64. Вакуумная ступка для дегазации керна, предложенная Г. М. Агабабовым.

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — откидные барашки; 4 — резиновая прокладка; 5 — пестик с ручкой; 6 — гофрированная трубка; 7 — отвод для отбора газа; 8 — водный обогреватель.

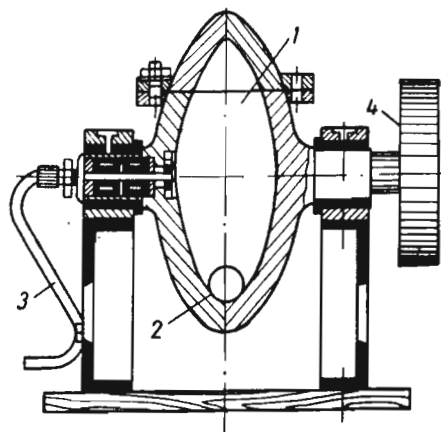


РИС. 65. Вакуумная мельница М. М. Эллисон.

1 — камера для породы; 2 — стальные шары для дробления породы; 3 — патрубок для отсоса газа; 4 — шкив.

Для извлечения глубоко сорбированного газа породу дробят в вакуумной ступке вручную или в механизированной вакуумной мельнице.

Вакуумная ступка, предложенная Г. М. Агабабовым в 1948 г. (рис. 64), состоит из стального корпуса с фланцем, крышки, герметически соединяющейся с корпусом при помощи стяжных болтов, резиновой прокладки, гофрированной трубки, пестика, отвода для отбора газа и водяного обогревателя. Образец породы кладут

в ступку, после чего ступку герметично закрывают. Затем дробят породу в течение примерно 40 мин, после чего откачивают газ.

Вакуумная шаровая мельница, конструктивно разработанная М. М. Эллисон (рис. 65), состоит из станины, на которой при помощи подшипников крепится вращающаяся камера со стальными шарами. Породу помещают в камеру, из которой затем откачивают воздух. При вращении камеры выделяющийся газ отсасывается через патрубок. Дегазация длится 12 ч.

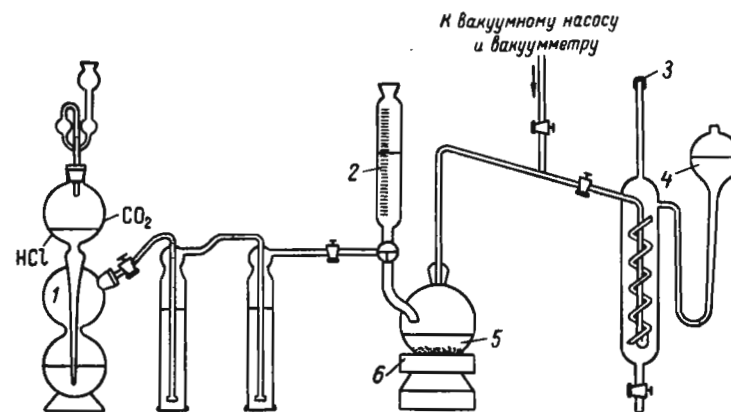


РИС. 66. Схема дегазации горных пород путем химического воздействия.

1 — аппарат Киппа; 2 — сосуд с кислотой; 3 — резиновая мембрана; 4 — раствор щелочи; 5 — образец породы; 6 — электрическая плитка.

Для дегазации пород химическим методом Е. М. Геллером было предложено воздействовать на пробу соляной кислотой. Современным прибором для этого является аппарат, описанный У. Коломбо на V Международном нефтяном конгрессе (рис. 66).

Пробу после извлечения газа путем откачки помещают в колбу, которую подогревают. Предварительно колбу и все соединения промывают углекислым газом. После промывки колбы углекислым газом в нее впускают порцию соляной кислоты. При разложении карбонаты, содержащиеся в породе, выделяют углекислый газ, вместе с которым освобождается и сорбированный газ. Нагрев породы и кислоты ускоряет процесс извлечения газа. Выделяющийся газ проходит через промывалку со щелочью, где поглощается углекислый газ. Оставшийся газ направляется на анализ.

Анализ газов

Анализ является одним из важнейших этапов геохимических исследований природных газов. От точности его зависит точность интерпретации результатов геохимического изучения газов. Помимо углеводородных газов, при проведении геохимических исследований

широко исследуются природные смеси газов, содержащие кислород, водород, углекислый газ, сероводород, азот, благородные газы.

Различные цели анализов и разные требования к точности получаемых данных обуславливают применение различных методов и приборов.

В настоящее время широко пользуются методами химического анализа, под которыми подразумеваются способы удаления из газовых смесей отдельных компонентов с помощью химических реакций. Широкое применение получили методы разделения газовых смесей путем низкотемпературной дистилляции (разгонка) и при помощи различных адсорбентов (хроматография). В меньшей степени применяются спектрометрия, масс-спектрометрия, радиометрия и т. д.

Каждый из указанных методов оснащен самой различной аппаратурой, разработанной как в научно-исследовательских, так и в промышленных организациях. Следует отметить, что некоторые приборы, первоначально не предназначенные для анализа природных газов, широко используются для этой цели и, наоборот, ряд приборов, спроектированных именно для данной цели, используется в промышленности и при других видах исследований.

Одной из особенностей анализа природных газов является то, что объем пробы бывает весьма ограниченным, а требования к точности и степени детальности высокими. Поэтому все большее применение находит микроанализ газов, при котором исходный объем смеси равен $0,1 \text{ см}^3$ и менее.

Опыт газоаналитических исследований позволяет утверждать, что для анализа углеводородных газов наиболее приемлемы методы разделения с последующим химическим анализом.

Хроматография, также широко применяемая в этих целях, не лишена недостатков, в частности, все время приходится контролировать поглощающую способность адсорбентов.

Учитывая изложенные выше соображения, рассмотрим только ту аппаратуру, которую широко используют для анализа природных газовых смесей при газогеохимических исследованиях, а также ту, которую, по нашему мнению, надлежит применять для этой цели.

Общий анализ

Анализ газа обычно начинается с общего анализа, т. е. с определения таких основных компонентов природных газовых смесей, как кислород, углекислый газ, метан в сумме с высшими гомологами метанового ряда, водород, окись углерода и азот суммарно с благородными газами.

Анализы такого типа производятся обычно в приборах для объемного химического анализа, основанных на последовательном приведении анализируемой газовой смеси в контакт с различными реактивами, удаляющими из смеси определенные компоненты. Примером такого прибора служит газоанализатор марки ВТИ.

Газоанализатор ВТИ-2 (рис. 67) состоит из шести пипеток (1—6). Измерения объема газа производятся в двухсекционной бюретке 7. Одна секция состоит из четырех расширений объемом по 20 см^3 . Градуировка позволяет отсчитывать объемы, кратные 20 см^3 , с точ-

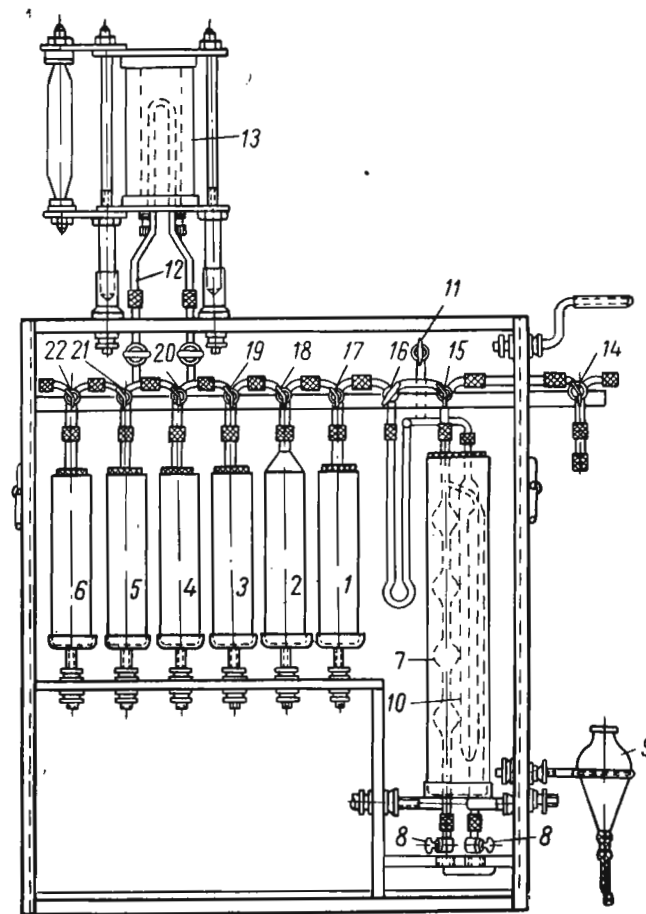


РИС. 67. Схема прибора ВТИ-2.

ностью до $0,05 \text{ см}^3$. Другая секция бюретки представляет собой трубку небольшого диаметра объемом 20 см^3 . Эта трубка служит для замера объемов газа менее 20 см^3 . Нижние части секций присоединены через отдельные краны 8 к уравнительной склянке 9, наполняемой водой, раствором или ртутью.

Для большей точности замера в мерной бюретке через кран 11 присоединяется манометр; другой конец манометра соединен с компенсационной трубкой 10. Мерная бюретка при помощи гребенки,

на которой размещены трехходовые краны (14—22), сообщается с пипетками и трубкой 12 из нержавеющей стали, заполненной окисью меди. Пипетки заполняются следующими реактивами: пипетка 1 — 35%-ным раствором едкого калия, 2 — насыщенным водным раствором бромистого калия, 3 — щелочным раствором пирогаллола, 4 — суспензией закиси меди в серной кислоте или аммиачным раствором полухлористой меди, 5 — раствором едкого калия и 6 — раствором хлористого натрия.

Исследуемый газ вводят в мерную бюретку, где измеряют его объем. Затем газ последовательно переводят в поглотительные пипетки, в которых отдельные газовые компоненты поглощаются соответствующими реактивами. После этого измеряют объем поглощенного компонента. Таким путем определяют углекислый газ, непредельные углеводороды, кислород, окись углерода. После поглощения указанных компонентов приступают к определению водорода и предельных углеводородов путем их сжигания в металлической трубке 12, имеющей форму петли и заполненной окисью меди. Нагрев трубки осуществляется в электропечи 13. Сжигание производится раздельно: при температуре около 300° С сгорает водород, а при температурах 850—950° С углеводороды. На этом общий анализ заканчивают и весь несгоревший остаток принимают за азот. Точность определений составляет $\pm 0,2\%$ по объему.

Анализ углеводородных газов

Газы, содержащие углеводородные компоненты, анализируют на приборе В. А. Соколова (рис. 68), в котором углеводороды подвергают разгонке при низких температурах и давлениях. Для этого предварительно создают вакуум при помощи форвакуумного насоса и трубки с углем, погруженной в дюаровский сосуд с жидким воздухом или азотом.

Очищенные углеводородные компоненты в приборе охлаждают жидким воздухом до температуры -180°C . При этом все углеводороды, за исключением метана, сжижаются, после чего метан откачивают.

Затем, повысив температуру до $140\text{--}150^{\circ}\text{C}$, откачивают этан, перешедший в газообразное состояние, и при этом измеряют его объем. В интервале температур от -135 до -120°C откачивают пропан, а при температуре от -120 до -100°C — бутан. Оставшиеся углеводороды представляют собой пентан и высшие углеводороды; их измеряют суммарно.

На модифицированных приборах данного типа можно раздельно определять индивидуальные углеводороды в широком диапазоне концентраций: от 100 до $10^{-5}\%$.

Недостаток этих приборов в том, что требуется значительное количество газа для анализа.

М. М. Эллисон [53] был предложен прибор для определения тяжелых углеводородов и метана при концентрациях углеводородных газов от нескольких процентов до $10^{-3}\%$ (рис. 69).

Прибор состоит из бюретки 1, где измеряется объем газа, взятого на анализ, поглотительной системы 3 для удаления из газа CO_2 и других кислотных компонентов, а также воды и ртутного затвора 7

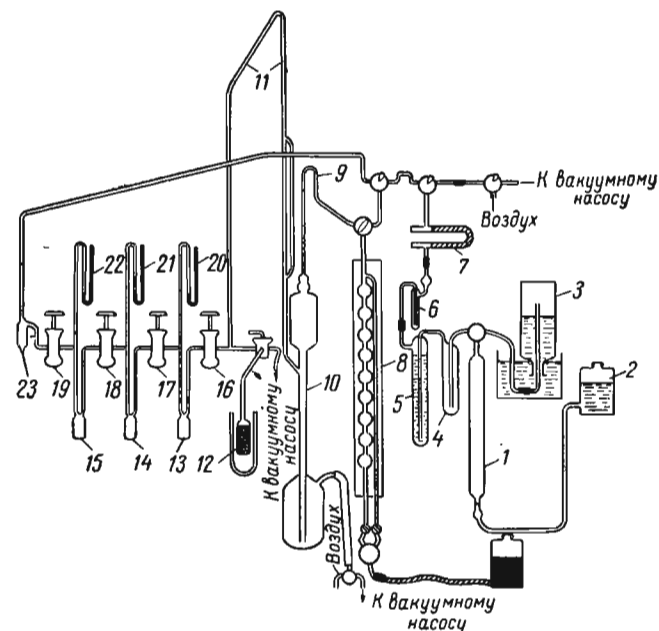


РИС. 68. Прибор В. А. Соколова для анализа углеводородных газов.

1 — газовая бюретка; 2 — уравнивательная склянка; 3 — бутылка с пробой; 4 — ловушка для воды; 5 — барботер с 40%-ным КОН; 6 — ловушка для КОН; 7 — трубка с P_2O_5 ; 8 — газовая измерительная дуга; 9 — измерительная дуга; 10 — ртутный насос; 11 — соединительная дуга; 12 — баллон с активированным углем, опущенный в сосуд Дюара с жидким воздухом; 13—15 — конденсационные баллоны; 16—19 — двухходовые вакуумные краны; 20—22 — вакуумметры; 23 — ловушка для ртути.

с двумя кранами специальной конструкции, к которым присоединены конденсационно-измерительные трубки 5. В приборе имеются сжигательные трубки 2, вакуумметры 4 и баллончик 6 с активированным углем.

Конденсационно-измерительные трубки сконструированы таким образом, что при повороте трубки в нижнее положение охлаждается проходящий газ, а при повороте в верхнее положение создается замкнутая система с ртутным затвором, в котором можно измерить количество газов, сконденсированных при низкой температуре.

Первоначально в конденсационных трубках и других частях прибора создают вакуум, для чего пользуются масляным насосом, а затем активированным углем, охлаждаемым жидким азотом.

В зависимости от ожидаемых концентраций углеводородов на анализ берут от 5 до 100 см³ исследуемого газа.

Анализируемый газ вводят при помощи трехходового крана в измерительную бюретку 1. Если ожидается концентрация горючих газов до 5%, то на анализ берут 100 см³ исследуемого газа. Если ожидается концентрация горючих газов более 5%, то на анализ берут 50 см³ анализируемого газа и через второй отвод трехходового

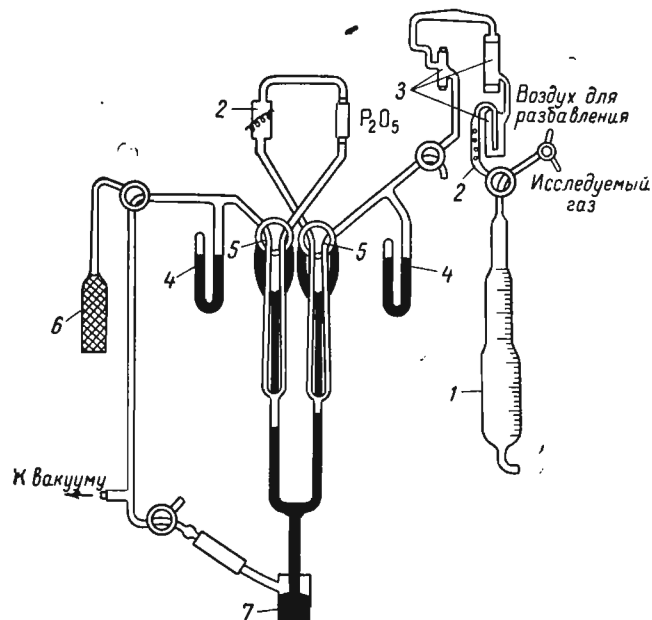


РИС. 68. Схема прибора М. М. Эллисон для определения тяжелых углеводородов и метана.

1 — измерительная бюретка; 2 — сжигательная трубка; 3 — поглотительная система; 4 — ртутный вакуумметр; 5 — конденсационно-измерительная трубка; 6 — баллончик с активированным углем; 7 — ртутный затвор конденсационно-измерительной трубки.

крана добавляют до 100 см³ атмосферного воздуха. При больших концентрациях горючих объем анализируемого газа снижают до 5 см³, а объем добавляемого атмосферного воздуха увеличивают до 95 см³.

После измерения объема газа и разбавления его атмосферным воздухом трехходовой кран на измерительной бюретке поворачивают, соединяя бюретку с очистительной системой.

Очистительная система состоит из барботера, заполненного 40%-ным раствором КОН в воде, поглотительной трубки с твердым КОН и поглотительной трубки с фосфорным ангидридом. В двух первых поглотителях задерживаются все кислотные газы (СО₂, SO₂, H₂S, NO₂), в трубке, заполненной Р₂О₅, поглощаются пары воды. В случае присутствия в газе окиси углерода в очистительную

систему добавляют поглотитель с гопкалитом. Сухой и очищенный газ впускают через трехходовой кран в первую конденсационно-измерительную трубку, погруженную в сосуд Дюара с жидким азотом. Далее он попадает в сжигательную трубку 2, а затем во вторую конденсационную трубку.

После ввода всего анализируемого газа пропускают через систему 100 см³ чистого воздуха. Затем в приборе постепенно создают вакуум и измеряют количество сконденсированных тяжелых углеводородов в первой трубке и СО₂ во второй. Для этой цели снимают сосуд Дюара с жидким азотом с конденсационно-измерительных трубок и последние поворачивают на 90° в разные стороны, чтобы в нейтральном положении они нагрелись до комнатной температуры, а сконденсированные в них тяжелые углеводороды и углекислый газ перешли в газообразное состояние. После нагрева трубок, до комнатной температуры их поворачивают в верхнее положение, соединяя с ртутным затвором. Ртуть из затвора переходит в трубки и занимает положение, соответствующее давлению находящихся в них тяжелых углеводородов и углекислого газа.

Конденсационно-измерительные трубки прокалиброваны в объемных единицах, что позволяет сразу определить объем сконденсированных газов.

После замера ртуть из трубок опускают до нижних отводов трубки крана, переходящих в ртутный затвор, и поворачивают конденсационно-измерительные трубки в нижнее положение. Ртуть опускают при помощи трехходового крана, соединяющего баллончик ртутного затвора с вакуумным насосом. Тяжелые углеводороды и углекислый газ удаляют из прибора вакуумным насосом и активированным углем. Полноту удаления газа из конденсационно-измерительной трубки контролируют полным заполнением трубки ртутью при повороте ее в верхнее положение. Если ртуть не доходит до самого верха конденсационно-измерительной трубки, вновь опускают ртуть, поворачивают трубку в нижнее положение и соединяют с вакуумом, после чего снова проверяют полноту удаления газа. После удаления всего газа конденсационно-измерительные трубки, свободные от ртути, поворачивают в нижнее положение, отключают от вакуума и прибор готов к следующему анализу.

Действие прибора проверяют путем контрольных анализов чистого воздуха. Для очистки воздуха от горючих газов используют сжигательную трубку, находящуюся перед очистительной системой.

Фракция тяжелых углеводородов, сконденсированная в первой трубке, может быть подвергнута дальнейшему анализу методом сжигения.

Описанный прибор не нашел пока широкого применения в практике газогеохимических работ.

Для определения углеводородных и благородных газов довольно давно применяются адсорбционные методы анализа. Первоначальные работы по газовой хроматографии проводились П. Шуфтаном еще в 1930 г.

Для анализа углеводородных газов при газосъемочных работах адсорбционный метод был применен в 1935 г. В. А. Соколовым и Г. М. Егоровой.

В 1940—1950 гг. В. А. Соколовым, А. А. Жуховицким и Н. М. Туркельтаубом был предложен хроматографический метод разделения газов, основанный на одновременном воздействии на адсорбент, содержащий газовую смесь, потока растворителя (газообразный CO_2 или N_2 и др.) и движущегося теплового поля.

В настоящее время наибольшее распространение получили хроматографический, элюентный и газожидкостной методы адсорбционного анализа.

Широкое применение методов хроматографии объясняется высокой разделительной способностью аппаратуры, простотой эксплуатации ее, дешевизной и возможностью автоматизировать процесс. Однако применение этих методов для определения природных газов, особенно в процессе тщательных геохимических исследований, весьма затруднено ввиду непостоянства параметров различных партий адсорбентов. Следует учитывать и то обстоятельство, что даже один адсорбент в процессе эксплуатации меняет свои сорбционные свойства. Систематический контроль за качеством сорбента снижает производительность анализа.

Для хроматографического разделения газов полевые газосъемочные партии широко применяют прибор ТГ-5А.

При помощи прибора ТГ-5А определяют суммарное количество тяжелых углеводородов и отдельно метан. Количество тяжелых углеводородов вычисляют по разности между суммой углеводородов и метаном. Суммарное количество углеводородов определяют путем каталитического сжигания на раскаленной платиновой проволоке всех углеводородов до CO_2 , с последующим поглощением CO_2 раствором Ва $(\text{OH})_2$ и титрования избытка непрореагировавшего едкого бария раствором соляной кислоты.

Титрование соляной кислотой остатка едкого бария, не прореагировавшего с углекислотой, происходит в присутствии фенолфталеина, который придает розовую окраску раствору едкого бария. Концом титрования считается момент обесцвечивания раствора.

Путем расчета определяют количество CO_2 , образовавшегося от сжигания всей суммы углеводородов.

Для определения метана исследуемый газ пропускают через сухой активированный уголь, который сорбирует все тяжелые углеводороды, но пропускает метан. Метан затем сжигают до CO_2 и определяют его количество таким же способом, как и сумму углеводородов.

В настоящее время прибор ТГ-5А уступает место более совершенным модификациям.

Разновидностью прибора ТГ-5А является титрометрический газоанализатор с хроматографическим разделением, позволяющий определять раздельно содержание метана, этана и суммы более тяжелых углеводородов при их небольших концентрациях в газовой смеси.

Пробу газа после очистки от CO_2 разделяют в приборе на два равных потока. В одном потоке, как и на приборе ТГ-5А, определяют суммарное содержание углеводородов. Второй поток направляют в трубку с углем, где адсорбируются все углеводороды.

Хроматограмму проявляют путем промывки угля порциями воздуха. Селективно вымываемые воздухом отдельные компоненты определяют методом сжигания.

Весьма проста схема объемно-хроматографического газоанализатора Горьковского государственного университета (рис. 70). Мето-

дика анализа заключается в следующем. Колонку 1 с адсорбентом продувают струей CO_2 и из бюретки 2 вводят в нее отмеренный объем анализируемой газовой смеси; проявляют колонку тем же CO_2 .

Выходящий из колонки газ направляют в бюретку 2, наполненную 30%-ным раствором KOH , где CO_2 полностью поглощается, а вымываемые струей CO_2 газообразные компоненты газовой смеси постепенно накапливаются в бюретке. Накопление отдельных компонентов происходит скачками.

График зависимости объема газа, накапливающегося в бюретке, от объема CO_2 , пропущенного через колонку, имеет вид ступенчатой выходной кривой. Число ступеней соответствует числу компонентов газовой смеси, а высоты ступеней — объемам компонентов в пробе газа, взятой для анализа. Выходная кривая дает возможность судить о качественном и количественном составе смеси. Качественный состав определяется числом ступеней и объемом CO_2 , пропущенным до начала выхода соответствующих компонентов из колонки. Количественное определение сводится к измерению высот ступеней.

Одной из разновидностей объемно-хроматографического метода является хроматография. Хроматографический метод анализа газов заключается в одновременном воздействии на анализируемую газовую смесь потока растворителя и движущегося температурного поля.

Хроматограф (рис. 71) состоит из адсорбционной колонки 1, цилиндрической электрической печи 2, газовой бюретки 3, осушительной колонки 4 и реометра 5. В качестве адсорбента для

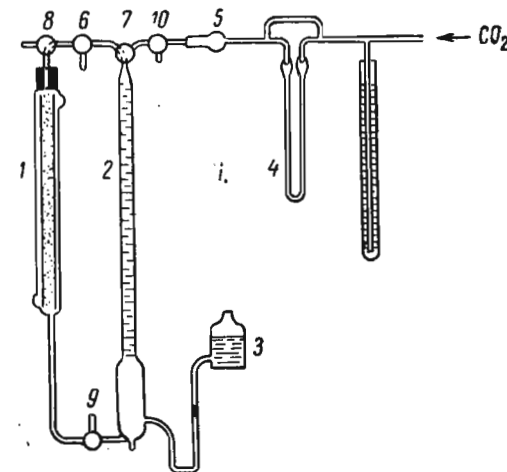


РИС. 70. Схема объемно-хроматографического газоанализатора.

1 — адсорбционная колонка; 2 — газовая бюретка; 3 — напорная склянка; 4 — реометр; 5 — хлоркальциевая трубка; 6—10 — краны.

наполнения колонки 1 применяют силикагель. Адсорбционная колонка с силикагелем помещена в электрическую печь 2. Благодаря этому во время анализа практически не наблюдается адсорбция двуокиси углерода силикагелем. Градиенты температуры внутри электрической печи получаются благодаря переменной частоте витков обмотки печи. Бюретка 3, наполненная раствором едкой щелочи, служит для поглощения двуокиси углерода и измерения объемов углеводородов.

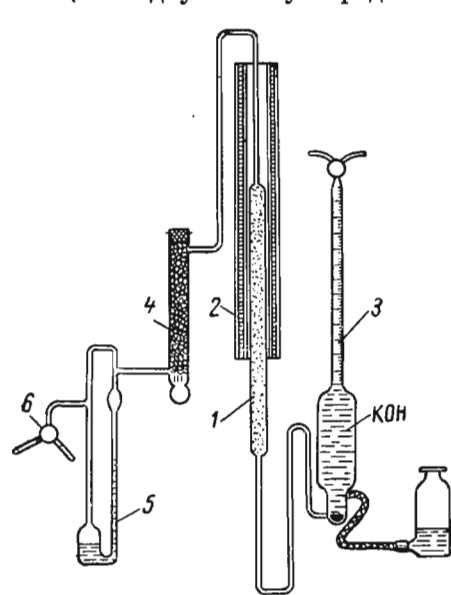


РИС. 71. Схематическое изображение хроматермографа.

1 — адсорбционная колонка; 2 — электрическая печь; 3 — газовая бюретка; 4 — осушительная колонка; 5 — реометр; 6 — кран.

Анализ выполняется в следующем порядке. Через трехходовой кран 6 и реометр 5 в хроматермограф пропускают с определенной скоростью двуокись углерода, которая проходит через осушительную колонку 4, заполненную хлористым кальцием, адсорбционную колонку 1 с силикагелем и поступает в бюретку 3, где полностью поглощается. После того как вся система насытится двуокисью углерода, в прибор пропускают 100 мл исследуемой углеводородной смеси, а вслед за ней — поток двуокиси углерода с точно фиксируемой скоростью. Двуокись углерода поглощается раствором KOH, а объемы выделяющихся углеводородных газов непрерывно измеряются в газовой бюретке.

Для анализа природных углеводородных газов от метана по

гексан, а также водорода и некоторых непредельных углеводородов во ВНИИ Геофизике разработан хроматограф марки ГСТЛ (рис. 72), который благодаря малым габаритам можно с успехом использовать в полевых условиях. Действие прибора основано на разделении смеси газов при движении ее через адсорбент и одновременном воздействии теплового поля.

Исследуемый газ пропускают через колонку с сорбентом, после чего пропускают воздух и нагревают колонку. Газовая смесь из колонки попадает в детектор. Разделение газовой смеси происходит вследствие разной скорости движения отдельных компонентов через сорбент. Время выделения компонентов и количество различных углеводородов определяют при помощи эталонных смесей.

Скорость потока газоздушной смеси поддерживают постоянной. Воздух, пропускаемый через прибор, предварительно очищают от загрязнений.

Ход анализа регистрируется при помощи микроамперметра или потенциометра. В приборе используется детектор по теплоте сгорания. Точность определения углеводородных компонентов в воздухе составляет 10^{-2} — 10^{-3} %.

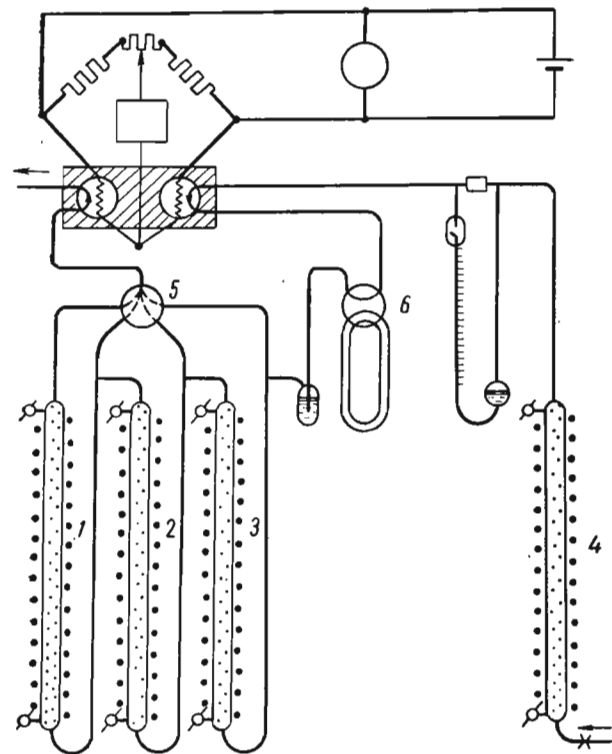


РИС. 72. Схема хроматографа ГСТЛ.

1, 2, 3 — хроматографические колонки; 4 — очистительная колонка; 5 — кран; 6 — пробоборник.

В настоящее время успешно применяется ряд хроматографов, предназначенных для анализа сложных газовых смесей в лабораторных условиях. Это приборы ХТ-2М, ХТ-3, ХЛ-3, ХЛ-4.

Прибор ХТ-2М имеет колонку из нержавеющей стали, заполненную адсорбентом.

Отбор пробы и установление режима анализа производится автоматически. Применяются программное реле времени и регулятор давления; содержание отдельных компонентов газовой смеси автоматически записывается электронным потенциометром. Программное реле можно выключать и проводить анализ при ручном управлении, что важно для подбора режима при анализе смесей нового состава.

Работа прибора ХТ-2М основана на разделении смеси газов при движении их через слой адсорбента и одновременном воздействии теплового поля, меняющегося во времени.

Модификацией этого прибора является хроматограф ХТ-3, в котором используется детектор по теплопроводности газового потока или детектор по теплоте сгорания. Температура адсорбционных колонн и расход газа-носителя регулируются автоматически. Нуль-пункт выводится также автоматически. Прибор снабжен автоматическим интегратором.

Хроматограф ХЛ-3 имеет колонку из нержавеющей стали в виде спирали длиной 2—6 м, внутренним диаметром 6 мм. В качестве наполнителей могут быть применены твердые адсорбенты или инертные носители, поверхность частиц которых покрыта пленкой нелетучей жидкости; обычно используется модифицированный адсорбент (трепел), разработанный ВНИИ НП. Для разделения низкокипящих газов применяется силикагель МСМ.

Пробоотборный кран представляет собой две пришлифованные одна к другой пластины (нержавеющая сталь — фторопласт).

Детектор хроматографа ХЛ-3 основан на использовании разности теплопроводностей чистого газа-носителя и газа-носителя, содержащего компоненты анализируемой газовой смеси. В каждой из двух камер детектора находится полупроводниковое сопротивление (термистор). В качестве газа-носителя используются азот, водород, гелий, воздух. Для анализа требуется 1—2 см³ газа. Чувствительность прибора достигает 10⁻³%.

В последнее время большое внимание уделяется использованию для газожидкостной хроматографии длинных капиллярных трубок в виде колонок, на внутренней поверхности которых нанесен нелетучий растворитель. По принципу работы они не отличаются от описанных выше хроматографов.

В капиллярном хроматографе имеется специальное приспособление для впуска микродоз анализируемого газа и газа-носителя.

Длина капиллярной колонки может быть равна нескольким сотням метров. Разделительная способность таких колонок достигает 1 млн. теоретических тарелок. Даже при длине в несколько метров капиллярный хроматограф имеет разделительную способность в несколько тысяч теоретических тарелок. Анализ на нем можно проводить за 1—2 мин и менее. Регистрация может производиться осциллографом.

Капиллярные колонки благодаря высокой разделительной способности дают возможность проводить анализ сложных смесей углеводородов. Применяя соответствующие растворители и повышенные температуры, можно получать хроматограммы высокомолекулярных углеводородных и других органических веществ (С₂₀—С₃₀ и выше).

Использование капиллярного хроматографа для газовых геохимических исследований весьма целесообразно, поскольку он позволяет детально анализировать количества газа, исчисленные долями кубического миллиметра.

В процессе газогеохимических исследований возникает необходимость выявить в естественных газовых смесях содержание благородных газов. Приборы для анализа этих газов основаны на прин-

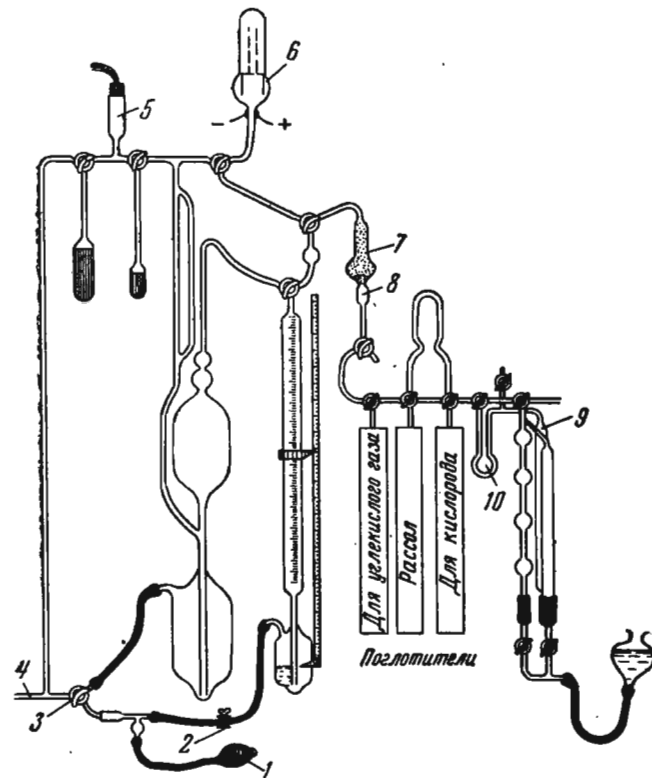


РИС. 73. Схема прибора для раздельного определения благородных газов.

1 — резиновая груша; 2 — винтовой зажим; 3 — трехходовой кран; 4 — линия на форвакуумный насос; 5 — датчик вакуумметра; 6 — кальциевая лампа; 7 — осушительная трубка; 8 — ловушка; 9 — компенсатор; 10 — манометр.

ципе раздельного определения легкой (He + Ne) и тяжелой (Ar + Kr + Xe) фракций (рис. 73).

Азот удаляют из газовой смеси путем его «сжигания» на кальциевой лампе. Кальций может связать и другие компоненты газовой смеси, однако это нерационально ввиду сравнительно быстрого выхода кальциевой лампы из строя. Поэтому, прежде чем подать исследуемую газовую смесь на прибор для анализа благородных газов, ее очищают на аппарате типа ВТИ и на кальциевую лампу подают полученную смесь азота с благородными газами.

После «сжигания» азота на кальциевой лампе, что происходит при температуре более 700° С, благородные газы пропускают через активированный уголь.

Тяжелую фракцию инертных газов адсорбируют активированным углем при температуре жидкого азота. Объем оставшегося неадсорбированного газа принимают за гелий. Разность между объемом газа после удаления азота и объемом остатка принимают за аргоновую фракцию.

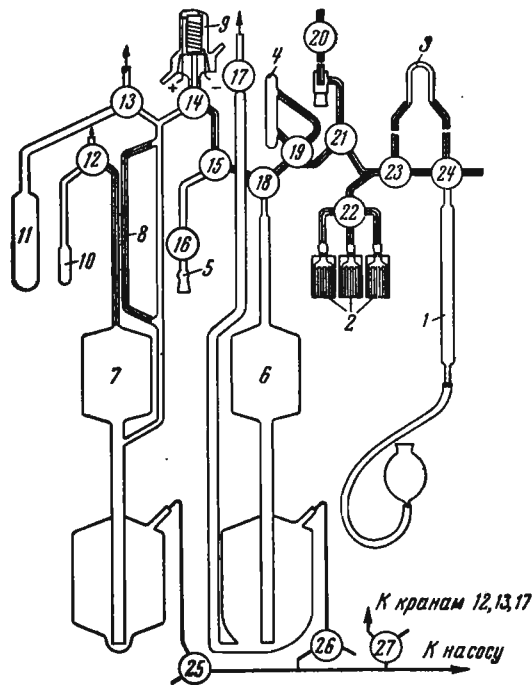


РИС. 74. Схема прибора для комплексного полумикроанализа газов.

1 — мерная бюретка; 2 — три поглотительные пипетки; 3 — кварцевая петля; 4 — колонка с сухим фосфорным ангидридом; 5 — кран-ломатель; 6 — ртутный насос с манометрической трубкой; 7 — ртутный насос Мак-Леода; 8 — капилляр «смычок»; 9 — кальциевая лампа; 10 — малый баллон с активированным углем; 11 — большой баллон с активированным углем; 12—27 — вакуумные краны.

пипетка предназначена для удаления из анализируемой смеси углекислого газа, вторая — для удаления кислорода и третья служит емкостью, используемой при циркуляции газа через кварцевую петлю), кварцевой петли 3, заполненной окисью меди и предназначенной для сжигания водорода, окиси углерода и углеводородов, комбинированного четырехходового крана 23, служащего для соединения частей прибора, и четырехходового кольцевого распределительного крана 22, предназначенного для соединения бюретки и петли с поглотительными пипетками.

Ввиду того, что до начала анализа благородных газов необходимо очистить газовую смесь от всех других газовых компонентов, желательно конструктивно объединить аппаратуру для очистки и общего анализа с прибором для анализа инертных газов.

Такого типа прибор разработан в лаборатории геохимии газов ИГН АН СССР М. Г. Гуревичем (рис. 74).

Общеаналитическая часть прибора является модификацией прибора ВТИ и позволяет производить анализ 5—10 мл газа. Она состоит из мерной бюретки 1 объемом 10 мл с четырехходовым краном и уравнительным сосудом, трех поглотительных пипеток 2 (одна

Вакуумная часть прибора предназначена для анализа инертных газов методом разделения легкой и тяжелой фракций, как было описано выше. В нее входят ртутный насос 6 с манометрической трубкой, предназначенный для забора и замера пробы на анализ и распределения ее между левой и правой частями прибора; ртутный насос Мак-Леода 7 для откачки газа из кальциевой лампы, замера инертных газов и перевода их в баллон с активированным углем, где тяжелая фракция при температуре жидкого азота адсорбируется углем; кальциевая лампа 9 для связывания азота; кран-ломатель 5 для вскрытия ампул с газом; колонка 4 с сухим фосфорным ангидридом для обезвоживания газа, поступающего в вакуумную часть прибора; баллон 11 с активированным углем для создания окончательного вакуума после создания предварительного вакуума масляным форвакуумным насосом; баллон 10 с активированным углем для разделения инертных газов на две фракции.

Инфракрасная спектрометрия

Для анализа газов начинают применять аппаратуру, в которой используется инфракрасное излучение. Газовые смеси углеводородного состава обладают способностью поглощать инфракрасные лучи. Измерение поглощения этих лучей позволяет определять содержание газовых компонентов.

В приборах данного типа имеется источник излучения — обычно спирали из платины, никрома или штифы Нернста, Глобара. Выделяющееся инфракрасное излучение монохроматизируется при помощи фильтров, решеток или призм и направляется в адсорбционную камеру.

Проходя через камеру с газом, инфракрасные лучи частично поглощаются. Результаты поглощения в инфракрасной области фиксируются в виде кривой, где по оси ординат откладывается процент пропускания, а по оси абсцисс — длина волны в микронах. На современных приборах кривая вычерчивается автоматически.

Детекторы, применяемые при инфракрасной спектрометрии, представляют собой термисторы, болометры или газовые термометры.

Для анализа требуется очень малое количество газа, причем в процессе анализа газ не разрушается и анализ всегда может быть повторен. Выполнение анализа многокомпонентных систем при помощи аппаратуры с инфракрасным излучением затрудняется тем, что полосы поглощения отдельных газообразных веществ накладываются друг на друга. Современным прибором является анализатор ИКС-14. Методика анализа газа с применением аппаратуры такого типа еще не разработана.

Сочетание инфракрасной спектрометрии и масс-спектрометрии позволяет анализировать сложные углеводородные газовые смеси с большой точностью.

Масс-спектрометрия

В настоящее время для точного определения отдельных компонентов газовой смеси и для анализа изотопов углерода, благородных и иных атомарных газов начинают применять масс-спектральный анализ.

Для определения масс-атомов различных элементов Д. Томсоном и Ф. Астоном были использованы масс-спектрограф и масс-спектрометр. Масс-спектрограф позволяет получать спектр масс на фотографической пластинке, а в масс-спектрометре пучок ионов фиксировался электроизмерительными приборами.

Установлено, что в разрядной трубке масс-спектрометра образуются положительные ионы. В этом пучке ионов присутствуют отдельные атомы и молекулы элементов с одним или несколькими зарядами, а также молекулы соединений, как имевшихся в исходном веществе, так и образовавшихся под воздействием электронов и положительных ионов.

Метод масс-спектрометрии основан на том, что молекулы или атомы различных веществ, имеющие разный вес, но одинаковый заряд, проходя через электрическое или магнитное поле, по-разному отклоняются от прямолинейного пути. Разные скорости движения частиц и различное отношение их заряда к массе осложняют задачу выделения отдельных пучков лучей, в которых собирались бы одинаковые ионы какого-либо вещества. Для решения этой задачи применяется фокусировка ионов.

При помощи масс-спектрометрического анализа можно разделять газовую смесь на пучки ионов разной массы и определять состав газовой смеси. Имеется методика расчета состава анализируемой газовой смеси. Масс-спектроскопию можно использовать не только для выяснения химического состава газов, но и для изучения изотопного состава некоторых элементов природных газов. Методика масс-спектроскопии газов находится еще в стадии разработки.

Интерпретация данных геохимических исследований газов

Прежде чем приступить к интерпретации аналитических данных, необходимо систематизировать анализы в соответствии с классификацией природных газов. Выбор классификации имеет большое значение.

Классификации, предложенные разными авторами, основаны на разных принципах.

В основу классификации В. И. Вернадского положен морфологический принцип.

Е. Чако предложил классификацию, всецело основанную на генетическом принципе. В классификационной схеме К. Крейчи-Графа смешаны морфологические и генетические признаки, причем в ос-

нову положены морфологические типы, а происхождение газов играет подчиненную роль.

В. В. Белоусов, критически рассмотрев предложенные ранее классификационные схемы, пришел к выводу, что нельзя не признать схему В. И. Вернадского громоздкой и устаревшей. К тому же эта схема, будучи морфологической, а не генетической, не является исчерпывающей. Классификация К. Крейчи-Графа также неудачна ввиду ее эклектичности.

В. В. Белоусов считал, что основанием для построения классификации должен быть генетический принцип, и предложил свою схему классификации газов, основанную на различии газообразующих процессов. Его схема имеет стройный и законченный вид, однако легко убедиться в ее весьма малой пригодности для решения практических задач.

В результате дополнений, внесенных впоследствии А. Л. Козловым, генетическая классификация не стала более приемлемой для практического применения. При рассмотрении ее легко заметить, что одни и те же газы входят в разные генетические типы и группы. Например, метан и углекислый газ попадают как в газы биохимического, так и в газы химического происхождения, а азот входит во все генетические типы, исключая газы радиоактивного происхождения, и т. д.

В настоящее время в аналитической практике пока еще не известны методы разделения газов по их происхождению, следовательно, практическое использование классификации Белоусова — Козлова представляется весьма затруднительным.

В 1954 г. М. И. Суббота, взяв за основу классификацию А. Л. Козлова, предложил классификацию природных газовых ассоциаций (табл. 27), в которой указал компоненты, наиболее характерные для газовой смеси. Из табл. 27 видно, что характеристики отдельных классов по составу газов очень удобны для диагностики; вместе с тем нельзя не отметить имеющиеся отклонения от генетического принципа и схематичность подразделения газов по типам газообразования.

К. П. Флоренский [42] исходит из того, что исследование природных газов должно быть направлено как на выявление сущности газообразующих процессов, так и на выделение признаков, характеризующих эти процессы. Он солидарен с В. В. Белоусовым, А. Л. Козловым и М. И. Субботой в отношении генетической схемы процессов газообразования. Что же касается выделения признаков, характеризующих эти процессы, К. П. Флоренский справедливо отметил, что генетическая классификация остается умозрительной системой, так как отнесение газа к тому или иному типу в значительной мере субъективно.

К. П. Флоренский дал такую диагностическую классификацию по которой генезис газа определяется в результате химического и морфологического изучения природы газа. В основу классификации положены характерные отношения между компонентами газовой ассоциации, позволяющие определять условия газообразования.

Классификация природных газовых ассоциаций [19]

Типы и группы газов по происхождению	Компонентный состав (наиболее типичный)
Тип I. Газы преимущественно биохимического происхождения	
<i>Группа 1. Газы глубинного происхождения</i>	
Класс 1. Газы нефтяные	Метано-этан-пропано-бутановые (CH ₄ от 40 до 90%, тяжелых углеводородов от 0,5 до 50%, примеси N ₂ , CO ₂ , He, иногда H ₂ S). Часть углеводородов метаморфического происхождения. Различаются подклассы преимущественно метановых и этано-пропано-бутановых газов, а также сероводородных газов
Класс 2. Газы чисто газовых месторождений	Метановый CH ₄ от 80 до 99,9%, примеси N ₂ , CO ₂ , иногда следы или малые концентрации (до 1—3%) тяжелых углеводородов, H ₂ S. Часть метана может быть метаморфического происхождения. Выделяется метано-сероводородный газ процессов десульфатизации (H ₂ S до 5%)
Класс 3. Газы грязевых вулканов (газо-нефтяные)	1. Метановый (CH ₄ от 90 до 99%, следы тяжелых углеводородов, следы N ₂ , CO ₂ , иногда H ₂ S). 2. Метано-углекислый (CH ₄ от 50 до 60%, CO ₂ от 20 до 40%, следы тяжелых углеводородов, N ₂ , редко H ₂ S). 3. Углеводородный (CH ₄ от 80 до 90%, тяжелых углеводородов до 5%, примеси N ₂ , CO ₂). 4. Азотный (редко) (N ₂ от 60 до 80%, CH ₄ , CO ₂). Все газы биохимического и метаморфического происхождения
Класс 4. Газы угольных месторождений	Метановые и метано-азотные (CH ₄ от 60 до 95%, N ₂ до 15%, CO ₂ до 15%, следы H ₂ , в сорбированном состоянии иногда следы тяжелых углеводородов). Часть CH ₄ метаморфического происхождения
Класс 5. Газы соляных толщ	Азотно-метано-углекислые (N ₂ , CH ₄ , CO ₂ , встречаются водород и тяжелые углеводороды). Газы синтетичные, в порых и поглощенные. Содержатся в небольших количествах
<i>Группа 2. Газы поверхностного происхождения (зоны аэрации)</i>	
Класс 1. Болотные газы	Метано-азотные, азотно-метановые и азотные (CH ₄ обычно от 20 до 65%, N ₂ от 15 до 90%, CO ₂ от 2 до 10%, редко следы H ₂ S, N ₂ O, тяжелые углеводороды всегда отсутствуют). Возможны примеси N ₂ воздушного происхождения
Класс 2. Торфяные газы	Азотные и азотно-метановые (N ₂ до 99%, CH ₄ до 40%, примеси CO ₂ , тяжелые углеводороды отсутствуют). Часть N ₂ воздушного происхождения
Класс 3. Газы фотосинтеза	Кислородные (O ₂ до 90%). Обнаруживаются при выделении водными растениями
<i>Группа 3. Газы атмосферы и воздушного происхождения</i>	
Класс 1. Атмосферный воздух	Азотно-кислородный (N ₂ — 78,05%, O ₂ — 20,99%, CO ₂ — 0,03%. Коэффициент $\frac{Ar \cdot 100}{N_2} = 1,18$). O ₂ , N ₂ и CO ₂ в значительной степени выделяются биохимически

Типы и группы газов по происхождению	Компонентный состав (наиболее типичный)
Класс 2. Газы высоких слоев атмосферы	То же, много озона (O ₃) небохимического происхождения
Класс 3. Почвенный воздух	Азотно-кислородно-углекислый (N ₂ от 76 до 93%, O ₂ от 5 до 18%, CO ₂ от 0,1 до 5%, иногда следы NH ₃ , H ₂ S, CH ₄ , N ₂ O, летучих органических выделений и т. д.). Кислород поступает из атмосферы, азот частично из атмосферы
Класс 4. Газы глубинные воздушного происхождения	Азотные (N ₂ от 80 до 100%, примеси CH ₄ , иногда CO ₂ , He, Ar. Коэффициент $\frac{Ar \cdot 100}{N_2}$ близок 1,18). Иногда смешаны с биохимическим метаном
Тип II. Газы метаморфического происхождения (природных химических реакций)	
Класс 1. Газы вулканов	Газы и пары возгона (H ₂ O, CO ₂ , N ₂ , примеси H ₂ , CO, H ₂ S, O ₂ , следы CH ₄ , пары HCl, Cl, HF, B(OH) ₃ , SO ₂ , NH ₃ , хлориды, инертные газы)
Класс 2. Газы пост-вулканических процессов	Газы и пары возгона (H ₂ O, CO ₂ , N ₂ , примеси H ₂ , CO, H ₂ S, O ₂ , следы CH ₄ , пары HCl, Cl, HF, B(OH) ₃ , SO ₂ , NH ₃ , хлориды, инертные газы). Подкласс 1. Газы термальных источников. Азотные (N ₂ от 80 до 99%, CO ₂ до 10%, инертные газы, редко примеси O ₂ поверхностного происхождения). Часто смешаны с газами воздушного происхождения. Подкласс 2. Газы холодных источников. а) Углекислые (CO ₂ до 99,9%, примеси CH ₄ , инертные газы). Часто выходят вместе с минеральной водой. Иногда смешаны с газами биохимического происхождения (метан). б) Углекисло-сероводородные (CO ₂ до 90%, всегда много H ₂ S, примеси N ₂ , CH ₄ , инертные газы). Иногда смешаны с биохимическими газами и газами воздушного происхождения. Часто выходят вместе с минеральной водой Водородно-азотные (H ₂ до 80%, N ₂ до 60%, примеси CH ₄ и инертных газов)
Класс 3. Газы, сохранившиеся в полостях метаморфических и магматических пород	CO ₂ , H ₂ S, H ₂ и т. д. Всегда смешаны с газами другого происхождения. Изучены слабо
Класс 4. Газы химических реакций при обычных условиях	

Типы и группы газов по происхождению	Компонентный состав (наиболее типичный)
Тип III*. Газы радиоактивного происхождения	
Класс 1. Газы самопроизвольного распада радиоактивных элементов	Не, эманации Ra (Rn), тория, Ag, Хе. Всегда смешаны с газами другого происхождения
Класс 2. Газы, образующиеся под влиянием радиоактивного излучения	H ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO, C _n H _{2n} , CO ₂ и др. Всегда смешаны с газами другого происхождения
Класс 3. Газы ядерных реакций	Все элементарные газы. Обычно являются лишь примесями в газах другого происхождения.

* В чистом виде газы типа III встречаются лишь в полостях минералов или в сорбированном состоянии.

Классификация построена по данным изучения платформенных газов гипергенного происхождения.

Генетическая схема процессов газообразования, предложенная К. П. Флоренским, близка к классификации Белоусова — Козлова.

Атмосфера выделена в особую геосферу, а процессы газообразования сведены в девять типов (по Козлову). Эти генетические типы дают начало двум рядам групп газов: первый ряд — локализованные газы и второй ряд — газы широкого (всеобщего) распространения. Каждый ряд делится на генетические группы (приблизительно так, как у М. И. Субботы). Каждая группа подразделяется на классы по характерному признаку газообразования. Классы делятся на подклассы по составу.

Для определения генезиса газа в результате химического и морфологического изучения газов К. П. Флоренский предложил диагностическую классификацию свободных и растворенных газов. На основании соотношения благородных газов He/Ar им выделены три группы.

1. Современные (поверхностные) газы.
2. Смешанные (и четвертичные) газы.
3. Древние (глубинные) газы.

В каждой группе выделены газы горючие и негорючие. Газы горючие подразделены на метановые и иного состава, а среди негорючих выделены газы азотные, углекислые, кислородные и иного состава.

В пределах каждого типа на основании соотношений $\frac{Ar}{N_2}$ и $\frac{CH_4}{N_2}$ и тяжелых углеводородов, а также других характерных признаков определены классы газов генетической классификации. Для характеристики всех классов автором классификации взяты наиболее типичные соотношения.

К. П. Флоренский отметил, что границы той или иной группы газов приняты условно ввиду высокой подвижности и сложности состава газовых смесей.

Классификация К. П. Флоренского является первой попыткой положить в основу определения условий газообразования характерные отношения между компонентами природных газовых смесей, и, естественно, она имеет ряд недостатков в отношении раздельных признаков и применения ее для различных геотектонических условий, тем более, что гипергенные процессы захватывают только атмосферу, гидросферу и неглубокие слои литосферы.

Весьма положительным моментом в рассматриваемой классификации является то, что автор использует там, где это возможно, изотопные соотношения отдельных газовых компонентов. К сожалению, такие соотношения в настоящее время еще не полностью изучены, да и изучение изотопного состава природных газовых ассоциаций в практических целях почти не проводится.

Хотя положения, развиваемые К. П. Флоренским, весьма интересны, тем не менее следует констатировать, что диагностическая классификация не всегда позволяет дать однозначный ответ на вопрос о происхождении тех или иных газовых ассоциаций. Приходится пользоваться всеми доступными средствами, чтобы с большей или меньшей уверенностью судить о происхождении изучаемых газов.

Химический состав газов позволяет отличать горючие газы, в частности углеводородные, от остальных природных газов, что представляется нам первым шагом при подборе материала для прогноза нефтегазоносности. Поэтому следует использовать этот классификационный признак. Понятно, что диагностировать природные газы только по химическому составу невозможно, так как они могут быть разного происхождения. Например, горючие газы могут образоваться в результате различных и разновременных процессов видоизменения органического вещества в течение длительного геологического времени. В частности, метан образуется из различного органического материала в процессе углефикации, при нефтеобразовании, а также в современных условиях в торфяниках, сапропелях и т. д. Поэтому при рассмотрении газов, различных по химическому составу, в сопоставлении с геологической обстановкой можно в лучшем случае отличить поверхностные горючие газы от ископаемых или выделить из последних горючие газы, вероятно, нефтяного происхождения.

Рассмотрим те газовые компоненты, которые с определенной долей условности могут быть использованы в качестве геохимических показателей нефтегазоносности.

Основным компонентом природных углеводородных газов является метан, наличие которого и считается признаком месторождений горючих газов.

Одна из основных особенностей газов нефтяных месторождений — это присутствие таких гомологов метана, как этан, пропан, бутан, пентан и высшие. Некоторые исследователи (М. Г. Гуревич) считают, что для газов нефтяных месторождений характерно уменьшение количества названных выше компонентов по мере увеличения углеродного числа. Метан — основной компонент углеводородных газов — может быть использован при совместном рассмотрении с тяжелыми углеводородами в качестве геохимического показателя газовых и газонефтяных залежей.

Установлено, что газ, растворенный в нефти, попадая в область пониженных давлений (ниже давления насыщения), начинает выделяться в свободную фазу, причем первые порции выделившегося газа состоят в основном из метана. Ввиду того, что скорость движения газа, выделившегося из нефтегазовой смеси, превышает скорость движения самой смеси, газ все время обогащается метаном. Это дает возможность применять в качестве геохимического показателя отношение $\frac{\text{этан} + \text{высшие гомологи}}{\text{метан}}$. Использование этого коэффициента позволило И. С. Старобинцу [39] сделать заключение об условиях формирования нефтяных залежей и о направлении миграции углеводородов в Ферганской депрессии.

Следует отметить, что газы поверхностного биохимического происхождения (почвенные, подпочвенные, болотные), а также угольные содержат крайне ничтожные количества тяжелых углеводородов (C_2-C_5) — обычно на грани точности приборов (0,0001—0,00001 доли процента). Изредка в угольных газах присутствует в малых количествах этан. В газовых месторождениях содержание тяжелых углеводородов не превышает 2—3% по объему, в то время как в газах нефтяных месторождений оно колеблется от 1—2% до 30% и выше. Химический состав глубинных газов, связанных с нефтяными и газовыми залежами, отличается от химического состава газов поверхностного биохимического происхождения содержанием тяжелых углеводородов.

Для газов, связанных с нефтяными и газовыми месторождениями, характерно присутствие сероводорода, в связи с чем наличие его рассматривается как геохимический признак, хотя и весьма условный, так как сероводород фиксируется и в углях и в торфах. Присутствие сероводорода обусловлено в первую очередь процессами десульфирования, происходящими на контактах вода — нефть.

Среди глубинных газов не последнее место занимает азот, который по своему генезису делится на азот воздушный и азот биохимический, образующийся в недрах в результате разложения органических веществ.

В атмосферном воздухе, как было отмечено В. П. Савченко в 1935 г., содержание аргона, принятого им за величину постоянную

по отношению к азоту, составляет 0,0118, что для удобства изображено этим автором в виде коэффициента $\frac{Ar}{N_2} \cdot 100 = 1,18$.

Величины коэффициента менее 1,18 свидетельствуют о наличии в составе газов биогенного азота, которое и используется в качестве геохимического показателя.

Следует указать, что Т. Хоуринг [45] для познания природы азота и распределения его в породах с успехом использовал метод изучения отношений изотопов азота в нефтях, нефтяных газах, углях, живом веществе и осадочных породах.

Рис. 75, приводимый по Т. Хоурингу, показывает значительное изменение отношения N^{15}/N^{14} в азоте, содержащемся в природных нефтяных газах. По данным Мура [46] основная масса азота в природных газах — неатмосферного происхождения. Азот, по его мнению, образовался за счет азотистых веществ живых организмов, осадочных пород, нефтей и при дегазации изверженных пород. Отношение изотопов N^{15}/N^{14} в природных газах меньше, чем в контактирующих нефтях.

Из сказанного выше следует, что изотопный состав азота можно использовать для выяснения генетических связей азота осадочных пород, нефтей и газов.

Гелий также может быть использован в качестве показателя глубинности газов. К. П. Флоренский [41] для поверхностных газов указал отношение гелия к аргону менее 0,4, а для глубинных — более 4. По соотношению гелия и аргона можно легко отличить газы болотные, в которых это отношение часто бывает ниже атмосферного, от газов глубинных, в частности от нефтяных.

Наконец, показателем глубинности и, следовательно, косвенным показателем нефтегазности служит отсутствие в составе глубинных газов кислорода — характернейшего компонента воздуха. В силу своей химической активности кислород расходуется в недрах на различные окислительно-восстановительные реакции.

Анализируя геохимические газовые показатели, мы ни в коем случае не должны забывать о газах, находящихся в растворенном состоянии в водах.

Наиболее доступным для исследователя является сопоставление ионно-солевого и газового состава вод. В земной коре нет воды, не

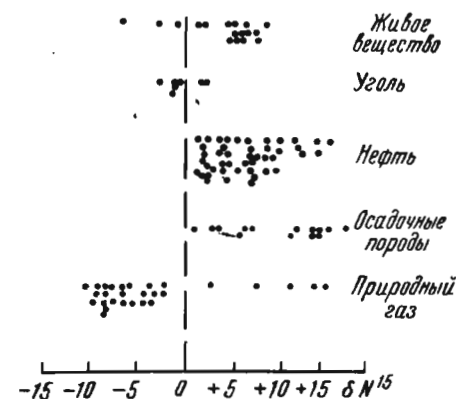


РИС. 75. Отношение N^{15}/N^{14} в органических материалах (по Т. Хоурингу).

Величина N^{15}/N^{14} измерялась в частях на одну тысячу равницы, сравниваемой с атмосферным азотом, который являлся стандартом:

$$\delta N^{15} = \frac{(N^{15}/N^{14})_x - (N^{15}/N^{14})_c}{(N^{15}/N^{14})_c} \cdot 1000.$$

содержащей в растворе определенного количества газов определенного состава. При этом вода представляет собой динамически равновесную систему, в которую входят как растворенные ионы и соли, так и газы. Ионно-солевой и газовый состав вод определяется результатом их взаимодействия с окружающей средой.

Как отмечает В. И. Вернадский, благодаря тому, что все земные газы сообщаются между собой и теснейшим образом связаны с газовой оболочкой планеты, воды, пропитывающие всю биосферу и уходящие глубже, связаны со всеми земными газами.

Газы, входящие в состав воды, обычно находятся в растворенном состоянии. Можно считать, что и спонтанные газы ранее были растворенными, но при уменьшении пластового давления перешли в свободное состояние.

Количество газов, находящихся в природных водах, по В. И. Вернадскому определяется в среднем числовым коэффициентом одного и того же порядка, равным $10^{-3}\%$ их массы. Максимальное содержание газов, достигающее 0,1% и более, наблюдается лишь в водах восходящих минеральных источников. Среди газов, растворенных в природных водах, главным образом встречаются углекислота, азот, метан, тяжелые углеводороды, кислород, сероводород, водород и благородные газы.

Поверхностные и подземные воды по своему газовому составу различаются резко. В газовом составе поверхностных вод основными компонентами всегда являются газы атмосферы: кислород, азот и в незначительных количествах благородные газы. В тех случаях, когда поверхностные воды соприкасаются или взаимодействуют с органическим веществом, среди растворенных газов появляются метан и углекислый газ.

Подземные воды по газовому составу более разнообразны; в зависимости от условий их формирования они содержат в различных концентрациях метан, этан и более тяжелые углеводороды, углекислый газ, сероводород, азот, благородные газы и иногда кислород.

В зависимости от характера динамики подземных вод наличие и содержание в них газов, типичных для атмосферы, изменяется. Так, например, в водах «зоны свободного водообмена» можно часто встретить растворенный кислород, отсутствие которого обычно отмечается в водах «зоны затрудненного водообмена». При почти полном отсутствии водообмена наблюдается отсутствие кислорода.

Примером химической активности растворенного кислорода может служить способность кислородсодержащих вод переводить закислые соединения тяжелых металлов, в первую очередь железа, в окисные и разлагать сероводород, а также окислять органические вещества.

Наличие углекислого газа характерно как для поверхностных вод, так и для глубинных. Если поверхностные воды обогащаются углекислым газом за счет преобразующихся органических веществ углей, торфов и в какой-то степени (при определенных температурах

и давлениях) за счет бикарбонатов и карбонатов растворенных солей, то глубинные воды получают его из значительно большего числа источников. Основным источником CO_2 служат органические магматические и метаморфические породы. В водах нефтяных месторождений значительное содержание CO_2 обусловлено процессами окисления углеводородов. Ввиду того, что CO_2 образуется различными путями, использовать наличие его в водах как критерий нефтеносности не представляется возможным.

В настоящее время мы располагаем десятками тысяч анализов, характеризующих газовый состав различных районов нашей страны. Однако этот обширный материал пока еще не систематизирован. Обработка многочисленных анализов химического состава природных газов с целью получения числовых критериев для прогноза нефтегазоносности возможна только с применением счетно-решающих машин.

Наряду с химическим составом растворенных газов большое значение для оценки перспектив нефтегазоносности и выявления залежей газа имеет давление насыщения (упругость). Если давление насыщения растворенных газов равно гидростатическому давлению или превышает его, можно быть уверенным, что в ловушках содержится газ, если же давление насыщения растворенных газов значительно меньше гидростатического давления (воды недонасыщены газами), однозначного вывода сделать нельзя, так как иногда по соседству с участками недонасыщенных вод находятся газовые залежи. При наличии газонасыщенных и перенасыщенных вод происходят процессы формирования и роста газовых залежей, а при наличии недонасыщенных — разрушение газовых залежей вследствие растворения и окисления углеводородов. Естественно, что недонасыщенность вод газами может быть и в тех случаях, когда формирование газовых залежей вообще не имеет места.

В последнее время все больше внимания уделяется изучению распределения изотопов. Учет колебаний изотопного состава элементов, обусловленных разнообразными геохимическими процессами, нельзя не признать весьма многообещающим. В. И. Вернадский указывал, что происходящие в природе процессы растворения, кристаллизации, испарения, конденсации, диффузии и др. ведут к разделению изотопов. В геохимии изотопный состав элементов начали изучать в конце тридцатых, начале сороковых годов текущего столетия. А. Ниром и другими исследователями было определено соотношение $\text{C}^{12}/\text{C}^{13}$ в разнообразных горных породах. Величина этого отношения колеблется в пределах 88—92. В некоторых нефтях она достигает 94. По данным К. Ранкама в небиогенном углеводе отношение $\text{C}^{12}/\text{C}^{13}$ изменяется от 88,1 до 90,2, а в углеводе биогенного происхождения — от 90,4 до 93. Эти соотношения изотопов углерода, вероятно, можно использовать для определения происхождения газов и нефтей.

Следует остановиться также на использовании радиоактивного изотопа углерода C^{14} , имеющего период полураспада 5570 лет. Нейтроны космических лучей образуют с ядрами азота в присутствии

кислорода радиоактивную $C^{14}O_2$, которая из атмосферы поступает в живые организмы биосферы. Естественно, что в мертвых органических остатках обмен углерода с атмосферным CO_2 прекращается и пополнение распадающегося C^{14} не наблюдается. Радиоактивность этих остатков со временем уменьшается. Содержание C^{14} в атмосфере в последние десятки тысяч лет принято за величину постоянную. Радиоактивный изотоп углерода C^{14} с успехом используется для датировки археологических объектов. Однако по данным Е. Андерсона и других исследователей этот метод не пригоден для датировки образцов, возраст которых превышает 40 тыс. лет.

При исследовании природных газов представляется возможным использовать радиоактивный изотоп углерода C^{14} для разделения газов современного биохимического происхождения и газов древних, в частности нефтяных.

Целесообразно изучать изотопный состав природных газовых смесей для выявления таких компонентов, которые могли бы служить показателями происхождения газов одинакового химического состава. Это позволило бы решить ряд проблем нефтяной геологии как в теоретическом, так и в практическом аспекте.

В 1935 г. В. П. Савченко предложил определять абсолютный возраст природного газа по соотношению гелия и аргона. В критическом разборе методики определения по данному способу А. Л. Козлов указал, что газы третичных газовых месторождений имеют возраст от единиц миллионов лет до 77 млн. лет. Такой возрастной диапазон их объясняется не только возможным смещением газов, но и несовершенством аналитических данных. В настоящее время известно, что в недрах происходят процессы образования радиогенного аргона Ar^{40} за счет К-захвата из K^{40} . Атмосферный аргон состоит из трех изотопов, имеющих следующую распространенность: Ar^{36} — 0,337%, Ar^{38} — 0,063%, Ar^{40} — 99,600%. Большая часть радиогенного аргона (Ar^{40}) возникает в литосфере и затем поступает в атмосферу, как это доказывает К. Ранкама, а отнюдь не наоборот, как утверждал ряд предыдущих исследователей, предполагавших вторичное попадание тяжелых благородных газов в недра из атмосферы. Вероятно, использование метода, предложенного В. П. Савченко, было бы более надежным, если бы определялся изотопный состав благородных газов. Конечно, решение этих вопросов требует целенаправленных исследований изотопного состава природных газовых ассоциаций.

Однако ни точность измерительной аппаратуры, ни тщательность анализа не помогут исследователю, если полученные данные не будут геологически осмыслены.

Осадочная толща Земли может быть рассмотрена как своеобразная система хроматографических колонок, через которые, разделяясь и вновь соединяясь в различные газовые смеси, мигрируют, изменяясь в своем составе, природные газы.

По мнению Б. Наги [26], действительность процессов хроматографии в осадочных породах подтверждается весьма большой ($1-10 \text{ м}^2/\text{г}$)

сорбирующей поверхностью пород, обусловленной наличием коллоидных минеральных частиц типа глинистых минералов. Некоторые минералы осадочных пород, например тонкозернистый кварц и карбонат кальция, употребляются в современных хроматографах. Внутрипластовое течение флюида определяется отчасти такими факторами, как уплотнение и тектоническая нарушенность пород. При вытеснении флюиды стремятся мигрировать в соседние пласты по путям наименьшего сопротивления. Опыты, проведенные Б. Наги и Д. Вурмсом на колонке, заполненной кварцевым песком и песком, покрытым глинистым минералом — иллитом, показали, что в породах могут быть хроматографические явления.

Поэтому в качестве факторов миграции газов следует рассматривать подземные воды, литологические особенности пород, тектонические условия, явления тектогенеза, орографические особенности и состав почв.

Подземные воды повсеместно обогащены теми или иными природными газами, что позволяет, сравнивая ионно-солевой и газовый состав природных вод, делать выводы о перспективности района; по содержанию растворенных газов можно судить о направлении миграции газов, очагах образования и общем газовом режиме той гидравлической системы (артезианского бассейна), которая изучается.

Как уже указывалось выше, в природных условиях наблюдаются два вида миграции газов через горные породы — диффузия и эффузия. Естественно, что в пористых средах, не заполненных жидкостью, основным видом миграции будет эффузия. В породах, в которых размер пор соизмерим со средней длиной свободного пробега молекул газа, ведущей формой миграции газа становится диффузия.

Необходимость учитывать тектонические явления в качестве фактора миграции газов определяется в первую очередь тем, что в складках, к которым приурочены скопления нефти и газа, как правило, наблюдаются дизъюнктивные нарушения, являющиеся следствием процесса складкообразования. Для платформенных структур характерна наибольшая нарушенность в периклиналиях и

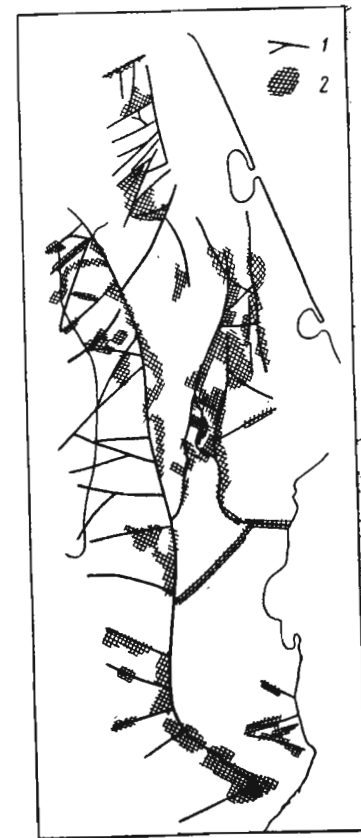


РИС. 76. Результаты поверхностной газовой съемки на северо-восточном Сахалине (по Г. Г. Григорьеву).

1 — сбросы и разломы; 2 — газовые аномалии эффузионного типа.

крыльевых частях. При помощи газовой съемки можно с успехом проследивать разломы. Например, по данным площадной газовой съемки, проводившейся в Северо-Сахалинском газонефтяном районе, Г. Г. Григорьеву и другим исследователям удалось определить, что ряд газовых аномалий приурочен к разломам (рис. 76).

Орогидрографические факторы необходимо учитывать потому, что газовые источники, как и водные, чаще выходят на дневную поверхность в пониженных участках рельефа, так как именно к этим участкам приурочены выходы коренных пород. Изучение наряду с солевым составом газового состава вод открытых водоемов позволяет не только получить данные о фоновых значениях газосодержания, но и обнаружить хотя бы расплывчатые газовые аномалии в случае подводных выходов газа.

Состав почв и характерное для них микробальное население позволяют сделать необходимые поправки при исследовании газов, прошедших через почвенный слой в процессе миграции от залежи.

В результате многолетних геохимических исследований достоверно установлено, что над нефтяными и газовыми залежами наблюдаются аномалии по углеводородным и другим газовым компонентам. Типы существующих газовых аномалий приведены в табл. 28.

Отношение средних концентраций газа в пределах газовой аномалии к средним фоновым концентрациям за пределами аномалии называются коэффициентами контрастности.

Контрастность аномалий зависит в большей степени от тектоники. При наличии дизъюнктивных нарушений контрастность больше. Кольцевые газовые аномалии более присущи платформенным структурам, на периферических частях которых наблюдается большая нарушенность пластов.

В разных районах, не одинаково изученных в геологическом отношении, эффективность газогеохимических исследований будет различной.

Районы, мало исследованные и геологически закрытые, необходимо изучать, используя весь комплекс имеющихся (пусть даже скудных) сведений по геохимии и геологическому строению этих районов. В частности, такие сведения были использованы автором данной главы в Якутии, где основным объектом исследований являлись газы, растворенные в водах, и отдельные выходы свободного газа.

Основным объектом исследований в тектоническом плане была восточная часть Сибирской платформы, где в пределах изучаемой территории выделяются Алданский массив с его склонами и часть Вилюйской впадины, а северо-восточнее платформы (вдоль ее границы) — Приверхоанский прогиб.

По общегеологическим предпосылкам наибольший интерес в отношении перспектив нефтегазонасности представляли Предбайкальский и Приверхоанский прогибы.

В Предбайкальском краевом прогибе исследования проводились на его платформенном крыле в долинах левых притоков Лены,

ТАБЛИЦА 28

Типы газовых аномалий [19]

Тип аномалии		Общие признаки
по связи с тектоникой	по форме	
Прямая	Сплошная	Аномалия накладывается на антиклинальное поднятие
	Пятнистая	То же, аномалия в виде группы пятен
	Локальная	Аномалия приурочена к локальным участкам тектонических разрывов. Характерна высокая, но изменчивая по протяжению контрастность
	Кольцевая и зонально-кольцевая	Аномалия в виде кольца или отдельных пятен окружает структуру с провалом внутри кольца
Смещенная	Сплошная	Аномалия в виде большого пятна приурочена к крылу поднятия, к участку повышенной трещиноватости или к «зональной» залежи нефти
	Пятнистая	Аномалия в виде пятен приурочена к крылу поднятия или к «зональной» залежи нефти
	Локальная	Аномалия, связанная с миграцией газа по нарушению, приурочена к крылу поднятия

где изучались состав газов, растворенных в водах соленосных источников, ионно-солевой состав вод и состав свободно выделяющихся газов.

Анализ газов показал, что мы имеем дело с региональным распространением углеводородных газов, охватывающим весь нижнекембрийский отдел мощностью приблизительно 1500 м.

Сопоставление газового состава с ионно-солевым составом вод, с общей геологической обстановкой и приуроченностью восходящих источников к антиклинальным складкам позволило в качестве наиболее перспективного выделить участок в районе рек Бирюк, Намана и Русская.

Более сложным для исследования был район Приверхоанского прогиба, очень обедненный водопроявлениями. Изучение генезиса природных газов затруднено широким распространением здесь угольных пластов. Анализ газа из нескольких подводных выходов в районе устья Вилюя и пробы газа, отобранной из скважины в процессе бурения, позволил высоко оценить по геохимическим признакам

Усть-Вилуйский район. Это предположение было подтверждено бурением, вскрывшим газовую залежь.

Естественно, что исследования в районах хорошо изученных, хотя геологически плохо раскрытых, могут быть более эффективными. Г. Г. Григорьев, обобщив данные газовой съемки в Оренбургской и Куйбышевской областях, сделал вывод о том, что большинство газовых аномалий связано с промышленными скоплениями нефти на глубине, что форма аномалий кольцевая и наивысшая контрастность аномалий приурочена к крутым крыльям поднятий.

Наиболее надежные и детальные результаты дали газогеохимические исследования в складчатых областях типа Кавказа. Как отмечает Б. П. Яснев, на площадях, расположенных в полосе развития складчатости, были получены газовые аномалии, приуроченные к нефтяным месторождениям. Газовые аномалии здесь контрастные. Прогнозы по газогеохимическим данным подтвердились открытием новых нефтегазовых месторождений — Ахтыро-Бугундырского, Северо-Ахтырского, Зыбзы и др.

На площадях, расположенных в промежуточной зоне — в зоне перехода от геосинклинали к платформе, получен ряд газовых аномалий. Наличие здесь нефтегазовых месторождений подтверждено глубоким бурением на Ново-Свободненской, Ключевой и других площадях.

В платформенной части Северо-Западного Предкавказья заснят ряд площадей. Газовые аномалии здесь не выявлены, хотя в пределах двух площадей впоследствии были открыты газовые месторождения.

Говоря об эффективности газосъемочных работ, Б. П. Яснев [55] указывает, что из шести площадей, на которых бурение производилось только по данным газовой съемки, нефтегазонасыщенность подтвердилась на пяти следующих площадях: Маштаги и Борсунлы в Азербайджане, Ново-Свободненская и Ключевая на Северном Кавказе и Черемушки в Пермской области. В целом, особенно для платформенных районов, процент неудач при газовой съемке весьма велик (56% по Б. П. Ясневу). Очевидно, следует уделить особое внимание анализу неподтвердившихся прогнозов. Объективный анализ неудач будет способствовать повышению эффективности метода. Сейчас, когда форсируются поиски новых месторождений нефти и газа, необходимость повышения эффективности и расширения газогеохимических исследований не вызывает сомнений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антонов П. Л. К теории газовой съемки. Сб. «Геохимические методы поисков нефти». Гостоптехиздат, 1950.
2. Антонов П. Л. К изучению распределения газонасыщенности горных пород с глубиной. Сб. «Геологические и геохимические исследования». Гостоптехиздат, 1958.
3. Басков Е. А., Шугрин В. П. О сопоставимости анализов растворенных газов, извлеченных различными способами. Труды МНИ, вып. 22. Гостоптехиздат, 1958.

4. Белоусов В. В. Очерки геохимии природных газов. ОНТИ, 1937.
5. Брод И. О., Еременко Н. А. О миграции нефти и газа и классификация миграционных процессов. Вестник МГУ, № 3, 1947.
6. Брод И. О., Еременко Н. А. Основы геологии нефти и газа. Гостоптехиздат, 1957.
7. Бродский П. И. Химия изотопов. Изд. АН СССР, 1957.
8. Вассерберг В. Э., Анваер Б. И., Левит А. М., Агабабов Г. М. Термический дегазатор. Нефт. хоз., № 9, 1950.
9. Вернадский В. И. О газовом обмене земной коры. Изв. Академии наук, № 2, 6, 1912.
10. Вернадский В. И. О простых соотношениях некоторых природных газов, выведенных Мура. Изв. Академии наук, т. 10, № 14, 1916.
11. Вернадский В. И. О классификации и химическом составе природных вод. Природа, № 1, 1929.
12. Вернадский В. И. О классификации природных газов. Природные газы. Сб. 2. ГОНТИ, 1931.
13. Высоцкий И. В. Основы геологии природного газа. Гостоптехиздат, 1954.
14. Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений. Труды Всесоюзного совещания по геохимическим методам. Изд. АН СССР, 1959.
15. Гуревич М. Г. Обнаружение водорода в газах каменноугольных месторождений Кузбасса. ДАН СССР, т. 52, № 1, 1964.
16. Гуревич М. Г. О химическом составе газов горных пород и процессах образования водорода и углеводородов в природных условиях. Сб. «Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений». Изд. АН СССР, 1959.
17. Еремينا Б. Г. Газовый анализ. Госхимиздат, 1955.
18. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. Гостоптехиздат, 1962.
19. Карцев А. А., Могилевский Г. А., Суббота М. И., Табасаранский З. М. Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений. Гостоптехиздат, 1954.
20. Козлов А. Л. Проблемы геохимии природных газов. Гостоптехиздат, 1950.
21. Корценштейн В. Н. Гидрогеология газонасыщенной провинции Центрального Предкавказья. Гостоптехиздат, 1960.
22. Косолапов А. И. Полевой термовакuumный дегазатор. Научные сообщения ЯФСО АН СССР, вып. 2, 1957.
23. Лидин Г. Д., Эттингер И. Л. Газы угольных месторождений. Природа, № 4, 1949.
24. Мишина Т. А. Сравнительная характеристика методов извлечения газов, растворенных в природных водах. Сб. «Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений». Изд. АН СССР, 1959.
25. Могилевский Г. А. Газометрия скважин. Бюлл. нефт. геофизики, вып. 4. ОНТИ, 1937.
26. Наги Б. Пласты осадочных пород как хроматографическая колонка. Сб. «Геохимический симпозиум при V всемирном нефтяном конгрессе». Гостоптехиздат, 1960.
27. Озолин Б. П. Пробоотборник для исследования растворенных в воде газов. Сб. «Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений». Изд. АН СССР, 1959.
28. Ранкама К. Изотопы в геологии. ИЛ, 1956.
29. Савченко В. П. К вопросу о геохимии газов. Сб. «Природные газы», № 9. ОНТИ, 1936.
30. Савченко В. П. Законы, управляющие системой жидкость + газы, и их приложение для выяснения генезиса природных газов. Сб. «Природные газы», № 11, ОНТИ, 1936.
31. Савченко В. П. Инструкция по исследованию газонасыщенности подземных вод при глубоком роторном бурении. Сб. методических инструкций для гидрогеологических работ при глубоком роторном бурении. ВСЕГИНГЕО, 1941.

32. Сауков А. А. Геохимия. Госгеолиздат, 1950.
33. Соколов В. А. Прямые геохимические методы поисков нефти. Гостоптехиздат, 1947.
34. Соколов В. А. Очерки генезиса нефти. Гостоптехиздат, 1948.
35. Соколов В. А. Миграция газа и нефти. Изд. АН СССР, 1956.
36. Соколов В. А. Методы анализа газов. Гостоптехиздат, 1958.
37. Соколов В. А. Научные основы геохимических методов поисков нефти и газа. Сб. «Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений». Изд. АН СССР, 1959.
38. Соколов В. А., Григорьев Г. Г. Методика и результаты газовых геохимических нефтегазопоисковых работ. Гостоптехиздат, 1962.
39. Старобинец И. С., Сагидова Ф. З. Геохимия нефтей и газов Ферганской депрессии. АН УзССР, 1963.
40. Суббота М. И. Новая методика газокерновой съемки. Сб. «Геохимические методы поисков нефти и газа». Гостоптехиздат, 1953.
41. Флоренский К. П. Инертные газы в геохимических исследованиях природных газов. Вестник АН СССР, № 6, 1956.
42. Флоренский К. П. Классификация природных газов по признакам, диагностирующим их происхождение. Геохимия, № 8, 1956.
43. Хлопин В. Г. Природные газы и их изучение и использование. Природа, № 5, 1930.
44. Хлопин В. Г. Избранные труды, т. 1. Изд. АН СССР, 1957.
45. Хоуринг Т. К. Изменения отношения N^{15}/N^{14} в нефтях и глинистых сланцах. Сб. «Геохимический симпозиум при V всемирном нефтяном конгрессе». Гостоптехиздат, 1960.
46. Хоуринг Т. К., Мур Х. Е. Азот, неон, аргон, криптон и ксенон в природном газе. Сб. «Геохимический симпозиум при V всемирном нефтяном конгрессе». Гостоптехиздат, 1960.
47. Чайлдс У. Физические постоянные. Физматгиз, 1961.
48. Черепеников А. А. Химический состав природного газа из массивно-кристаллических пород на Урале. Вестник геологического комитета, № 6, 1925.
49. Черепеников А. А. Руководство по опробованию и анализу природных газов. Госгеолиздат, 1951.
50. Шугрин В. П. Солевой и газовый состав подземных вод как показатель газоносности. Сб. «Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений». Изд. АН СССР, 1959.
51. Шуфтан П. Газовый анализ в технике. Гос. научн. техн. изд-во Украины, 1933.
52. Эллисон М. М. К вопросу о методике изучения газосодержания в горных породах. Изв. АН СССР, Отд. техн. наук. № 2, 1949.
53. Эллисон М. М. Газоанализатор для экспрессанализа углеводородов в природном газе. Сб. «Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений». Изв. АН СССР, 1959.
54. Ядерная геология. Сборник статей. ИЛ, 1956.
55. Яснев Б. П. Результаты и эффективность газовой съемки. Сб. «Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений». Изд. АН СССР, 1959.
56. Яснев Б. П. Прямые геохимические методы поисков нефти и газа. Гостоптехиздат, 1962.
57. Anderson E. C., Levi H. Some problems in radiocarbon dating. Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-fus. Medd., 27, No. 6. 1952.
58. Czako E. m. Beitrage zur Kenntniss naturlicher Gasansströmungen. Diss. Karlsruhe, 1913.
59. Krejci-Graf K. Zur Geochemie der Naturgase Kali, H. 20, 21, 22, 23, 1934.
60. Soliman Mahmoud Soliman. Geochemical prospecting for petroleum and its possible application in the middle East. Second Arab Petroleum Congress. Beirut, 1960.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение целесообразно вкратце остановиться на месте геохимических исследований на различных этапах поисковых работ на нефть и газ и в общем комплексе этих работ.

Как следует из всех помещенных выше глав данной книги, роль геохимических исследований при поисках нефти и газа довольно разнообразна.

Геохимические исследования проводятся в комплексе с другими видами исследований на всех этапах поисковых работ, в различных условиях и с различными целями.

На первом этапе — при предварительных поисковых работах — основные задачи геохимических исследований заключаются в выявлении нефтеносных, газоносных и нефтегазоносных свит, выявлении нефтепроизводящих пород, выявлении районов вероятного наличия залежей нефти и газа, оценке условий сохранения нефти и газа в тех или иных районах и комплексах пород.

На этапе предварительных поисков проводятся геохимические исследования газов, вод, органических и минеральных компонентов пород.

Исследования проводятся в виде маршрутных съемок, спорадического изучения полученных разными путями образцов и проб и т. д.

Несколько особый характер имеют геохимические исследования при опорном бурении, которое также относится к этапу предварительных поисковых работ. По опорным скважинам проводятся изучение газов, гидрохимическое исследование разреза, изучение органических и минеральных компонентов пород по кернам.

На втором этапе — при детальных поисковых работах — задачи геохимических исследований существенно отличаются от задач первого этапа поисков.

При детальных поисках целесообразно проводить главным образом геохимические исследования газов и вод.

Второй этап делится на два подэтапа: 1) выбор и подготовка площадей для глубокого поискового бурения; 2) глубокое поисковое бурение и опробование перспективных горизонтов.

На первом из этих подэтапов задачи геохимических исследований сводятся в основном к прогнозам наличия залежей нефти и газа на глубине по данным съемок на более или менее ограниченных площадях или к изучению разрезов неглубоких скважин, а на втором — к выявлению нефтегазоносных горизонтов в процессе бурения.

Основными видами геохимических исследований при выборе и подготовке площадей к глубокому поисковому бурению являются площадные съемки и изучение образцов газов, вод и пород из неглубоких скважин — сейсмических, картировочных, структурных и т. п.

При глубоком поисковом бурении основное значение имеют геохимический картаж разных видов (по промысловым жидкостям, пламу и т. д.) и гидрохимические исследования.

Как третий этап поисковых работ можно условно рассматривать сравнительную оценку перспектив частично разведанных районов.

При такой сравнительной оценке геохимические исследования проводятся в основном для определения условий формирования, сохранения и разрушения скоплений нефти и газа, а также для прогноза качества нефтей, корреляции разрезов и т. д. Наибольшее значение придается геохимическому изучению нефтей, газов и вод. Используются все ранее полученные геохимические и геологические материалы. Работы имеют характер тематических исследований.

Возможности геохимических исследований, проводимых при поисках нефти и газа, сказанным не исчерпываются. Развитие науки уже в ближайшем будущем даст возможность применять для поисков нефти и газа ряд новых геохимических показателей, значение которых пока еще недостаточно раскрыто.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
В в е д е н и е	3
<i>Глава 1. Геохимические исследования нефтей</i>	<i>5</i>
Химический состав нефтей	5
Геохимические закономерности размещения нефтей разного состава в недрах	21
Геохимические процессы изменения и превращения нефтей	37
Геохимические критерии при изучении формирования нефтяных залежей	53
Геохимические критерии прогнозов качества нефтей и поисков нефтей определенных качеств	54
Геохимическая корреляция разрезов по составу и свойствам нефтей	57
Л и т е р а т у р а	57
<i>Глава 2. Геохимические методы исследования органических компонентов пород</i>	<i>60</i>
Дисперсное органическое вещество	61
«Летучий» углерод и функциональные группы в составе дисперсного органического вещества пород	68
Дисперсные битумы	78
Дисперсные углеводороды	90
Геохимическое изучение макроконцентраций органиков	92
Л и т е р а т у р а	95
<i>Глава 3. Геохимические методы исследования вод</i>	<i>98</i>
Органические вещества в водах	99
Минеральные гидрохимические показатели наличия и условий сохранения (разрушения) нефти и газа	103
Гидрохимические аномалии в верхних водах	109
Гидрохимические показатели происхождения и движения подземных вод	112
Л и т е р а т у р а	115
<i>Глава 4. Геохимические методы исследования минеральных компонентов пород</i>	<i>117</i>
Геохимические изменения минеральной части пород, связанные с нефтегазоносностью	117
Палеогеохимические показатели при изучении нефтепроизводящих и других осадочных пород	122
Геохимические показатели при стратиграфической корреляции	126
Л и т е р а т у р а	128
<i>Глава 5. Геохимические методы исследования газов</i>	<i>129</i>
Химический состав, свойства и распространение природных газов	130
Миграция газов в литосфере	136

	Стр.
Геохимические процессы образования и изменения газов	144
Методика и техника отбора проб газов при различных видах газо- геохимических работ	147
Отбор проб газов	148
Дегазация жидкостей	159
Дегазация керны, шлама и грунтов	164
Анализ газов	167
Общий анализ	168
Анализ углеводородных газов	170
Анализ благородных газов	179
Инфракрасная спектрометрия	181
Масс-спектрометрия	182
Интерпретация данных геохимических исследований газов	182
Л и т е р а т у р а	196
З а к л ю ч е н и е	199

*Алексей Александрович Карцев,
Валерий Петрович Шугрин*

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
ПРИ ПОИСКАХ НЕФТИ И ГАЗА**

Ведущий редактор Ю. К. Бекман
Технический редактор З. И. Яковлева
Корректор И. М. Авейде

Сдано в производство 20/IV 1964 г.
Подписано к печати 26/VI 1964 г.
Формат 60×90^{1/16}. Печ. л. 12,75.
Уч.-изд. л. 14,0. Т-10023. Тираж 2000 экз.
Зак. № 1689/533. Цена 64 коп.
Объявлено в Темплане
Б. Гостоптехиздата 1964 г. № 9.

Издательство «Недра».
Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.
Ленинградская типография № 14
«Красный Печатник» Главполиграфпрома
Государственного комитета
Совета Министров СССР по печати.
Московский проспект, 91.