

**М.В.БОРДОВСКАЯ
А.С.ГАДЖИ-КАСУМОВ А.А.КАРЦЕВ**

**ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ,
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ПОИСКОВ, РАЗВЕДКИ
И КОНТРОЛЯ
ЗА РАЗРАБОТКОЙ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ
НЕФТИ И ГАЗА**

*Допущено
Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебника
для студентов вузов,
обучающихся по специальности
"Геология нефти и газа"*



Москва "Недра" 1989

ББК 26.301

Б 82

УДК 550.84:553.98(075.8)

Рецензенты: кафедра геологии и разведки нефтяных и газовых
месторождений Грозненского нефт. ин-та; д-р геол.-минер. наук, проф.
И.С. Старобинец

Б $\frac{1804050000 - 364}{043 (01) - 89}$ 82-89

© Издательство "Недра", 1989

ISBN 5-247-01050-7

Роль геохимии в создании теоретических основ поисков нефтяных и газовых скоплений (и ряда других полезных ископаемых) и в практике проведения этих работ очень велика. К сожалению, это пока не находит отражения в учебниках и учебных пособиях по поискам полезных ископаемых. Перед предлагаемой вниманию читателей книгой ставится цель хотя бы отчасти восполнить этот пробел.

Можно выделить два главных направления (или две ветви) нефтегазопоскоковой геохимии, связанные с различными этапами поисковых работ. Первое направление связано с этапом региональных геологоразведочных работ на нефть и газ. Соответствующие геохимические исследования направлены на выявление нефтегазоносных толщ, нефтегазопроизводивших пород, условий формирования и сохранения скоплений нефти и газа в тех или иных зонах, районах, комплексах пород, а также региональных и зональных геохимических полей. Геохимические методы используются и при оценке прогнозных ресурсов нефти и газов.

Второе направление нефтегазопоскоковой геохимии связано с поисковым этапом геологоразведочных работ. При выборе и подготовке площадей для глубокого поискового бурения задача геохимических исследований состоит в основном в прогнозировании нахождения залежей нефти и газов на глубине по данным съемок и изучения разрезов неглубоких скважин. Часть исследований здесь относится к так называемым прямым методам поисков. При глубоком поисковом бурении и опробовании перспективных горизонтов геохимия занимается выявлением нефтегазоносных пластов.

Существенна также роль геохимии в прогнозировании качества и состава нефтей и газов в залежах.

Применение геохимических методов поисков нефти и газа требует знания различных вопросов геохимии, так как приходится изучать минеральную и органическую геохимическую среду, различные ее компоненты, а также обращать внимание не геохимические поисковые признаки ряда полезных ископаемых, являющихся спутниками нефти и углеводородных газов (сера, сульфидные руды некоторых металлов, уран, иод и др.). Поэтому в главе I кратко излагаются основы общей геохимии – рассматриваются общие планетарные геохимические закономерности, геохимия литосферы, гидросферы, атмосферы, биосферы, техногенеза, отдельных элементов, изотопов, органических веществ.

Специальные, преимущественно методические вопросы геохимии органических компонентов осадочной толщи, геохимии нефтей и

газов, играющие значительную роль при решении задач региональных геологоразведочных работ, излагаются соответственно в главах II, III и IV. Глава V содержит характеристику различных направлений геохимических исследований, проводимых на поисковом этапе работ.

В последние годы на основе нефтегазохимических данных стало возможным решение целого ряда задач нефтегазовой геологии. Частично это было рассмотрено в учебном пособии А.С. Гаджи-Касумова и А.А. Карцева "Нефтегазопромысловая геохимия" (1984 г.). В предлагаемой книге этому вопросу посвящена глава VII, в которой показана возможность решения с помощью геохимических данных таких задач, как определение источников нефти, установление связи с ними нефтей конкретных нефтегазоносных комплексов, определение миграции углеводородов, детализация геологического строения месторождений, распознавание типа залежей и т.д. Как видно, часть этих задач относится уже к этапу разведки месторождений нефти и газа.

Отдельно рассмотрена возможность использования нефтегазогеохимических данных для контроля за разработкой залежей и для решения некоторых других вопросов разработки. Как показано в главе VIII, знание начальной геохимической характеристики углеводородов в залежи способствует решению чисто геологических задач, облегчает установление последующих изменений свойств углеводородов и контроль за разработкой. Поэтому значительное внимание в книге уделено изучению зависимости физических и химических свойств нефтей от условий залегания пласта, а также изменения свойств углеводородов в процессе разработки.

При составлении учебника использован не только обширный опубликованный материал, но и результаты научных исследований, проводимых авторами.

Глава II, § 2–6 главы V написаны М.В. Бордовской, главы III, VI, VII и VIII – А.С. Гаджи-Касумовым, главы I, IV и § 1 главы V – А.А. Карцевым.

По определению классиков – основоположников геохимии В.И. Вернадского и А.Е. Ферсмана, эта наука изучает химические элементы в земной коре и, насколько возможно, в пределах всей планеты, их историю, поведение. С современных позиций это определение выглядит слишком узким. По-видимому, дело здесь заключается в том, что и В.И. Вернадский, и А.Е. Ферсман были минералогами, для них химическое соединение отождествлялось с минералом и, следовательно, изучение природных химических соединений относилось к компетенции минералогии. Однако в настоящее время стало совершенно ясно, что органические соединения, находящиеся в жидком и полужидком состоянии, газы и, наконец, молекулы солей в водных растворах нельзя исключать из числа объектов (притом очень важных) геохимии, а к минералам их отнести нельзя. Важными отраслями геохимии сейчас являются органическая геохимия, геохимия газов, гидрогеохимия.

Рассматривая определения геохимии как науки, даваемые в ведущих трудах по геохимии (Я. Мияке, 1969 г.; Б. Мейсон, 1971 г.; А.А. Сауков, 1975 г.; Г.В. Войткевич, 1976 г.; А.И. Перельман, 1979 г.; В.Ф. Барабанов, 1985 г.), можно отметить как наиболее удачное определение, приводимое профессором Ленинградского университета В.Ф. Барабановым: "Геохимия – наука о химическом составе Земли, об истории и судьбах атомов земного вещества, о законах их концентрации и рассеяния". Здесь хотя и делается упор на атомы, но на первое место ставится состав Земли вообще (и конечно же, отнюдь не только земной коры).

В литературе можно встретить различные принципы подразделения геохимии. В уже цитированном руководстве В.Ф. Барабанова дано примерно такое деление: 1) изучение общих закономерностей миграции и распределения химических элементов в пределах Земли в целом; 2) геохимия отдельных геосфер; 3) геохимия отдельных элементов. Такое подразделение общей геохимии, представляющееся вполне правильным и логичным, принято и в данной книге.

Кроме общей геохимии, имеются еще специальные разделы геохимии: органическая геохимия, геохимия газов и гидрогеохимия, региональная геохимия, биогеохимия, прикладная геохимия, включающая основы геохимических поисков полезных ископаемых и экологическую геохимию.

Специальное рассмотрение процессов магматизма, метаморфизма, гидротермального процесса и некоторых других процессов, не имеющих непосредственного отношения к поискам углеводородных залежей, в данной книге нецелесообразно.

§ 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМЛИ. ОБЩИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

К общим вопросам, изучаемым геохимией, относятся химический состав Земли в целом и отдельных геосфер, а также основные закономерности распространения химических элементов.

Состав Земли в целом известен пока еще очень приблизительно, так как основная масса сосредоточена в ее внутренних частях (ядре, нижней мантии), о которых имеются лишь косвенные данные (геофизические материалы, анализы метеоритов). По Б. Мейсону, из существующих в природе 92 химических элементов Земля сложена в основном лишь 15 элементами: железо, кислород, кремний и магний составляют 92 % массы Земли; никель, кальций, сера, алюминий содержатся в количествах более 1 % каждый; натрий, хром, марганец, кобальт, фосфор, калий, титан составляют от 0,05 до 0,5 % каждый.

Средние содержания в Земле названных выше четырех наиболее распространенных элементов следующие, % по массе: железо 34,63; кислород 29,53; кремний 15,2; магний 12,7.

Средние содержания элементов называются кларками по имени американского геохимика Ф. Кларка, впервые выполнившего обширные подсчеты средних содержаний элементов в различных горных породах и других природных средах. Первоначально этот термин был предложен А.Е. Ферсманом применительно только к земной коре (хотя сам Ф. Кларк делал подсчеты и для рек, озер и т.п.). В настоящее время совершенно ясно, что это более широкое понятие, оно может относиться и к Земле в целом, и к различным ее частям, типам горных пород и т. д.

Важнейшее значение для геохимии имеют разделение Земли на геосферы (табл. 1) и различия химического состава этих геосфер.

Следует указать, что мантия в свою очередь подразделяется на верхнюю и нижнюю, а ядро – на внешнее и внутреннее. Земную кору и верхнюю мантию объединяют в литосферу.

Химический состав отдельных геосфер резко различен. Неодинаково и физическое состояние вещества в них, причем для внутренних геосфер (ядро, нижняя мантия) оно проблематично.

Если проследивать состав отдельных геосфер, начиная с внутренних частей Земли (внутреннего ядра), то получается следующая картина. Внутреннее ядро Земли состоит в первую очередь из железа и никеля, внешнее ядро – из тех же элементов с добавлением серы. В нижней мантии преобладают кислород, железо, кремний, магний; верхняя мантия в отличие от нижней кроме перечисленных элементов в существенных количествах содержит еще алюминий и кальций. Химический состав земной коры изучен гораздо более полно. Здесь резко преобладают три элемента: кислород, кремний, алюминий (в убывающем порядке); в количествах, превышающих 1 % по массе,

Таблица 1

СТРОЕНИЕ ЗЕМЛИ БЕЗ ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЫ
(По В.Ф. Барабанову, 1985 г.)

Геосферы	Расстояние от нижней границы до раздела атмосфера—кора, км	Объем, 10^{18} м ³	Масса, 10^{21} кг	Масса геосферы, % массы Земли
Атмосфера	2000*	1320	0,005	10^{-6}
Гидросфера	≤ 11	1,4	1,4	0,02
Земная кора	5–70	10,2	28	0,48
Мантия	≤ 2900	896,6	4013	67,2
Ядро	6371 (центр Земли)	175,2	1934	3,03

* Расстояние до верхней границы нижней атмосферы (атмосферу в целом условно можно считать простирающейся до высоты около 20 тыс. км).

кроме них содержатся кальций, железо, магний, натрий, калий. Во внешней части земной коры – осадочной оболочке, или стратисфере, к последнему перечню элементов нужно прибавить еще один элемент – углерод.

Состав внешних геосфер – гидросферы и атмосферы – очень сильно отличается от состава твердых оболочек и внутренних частей Земли. Гидросфера состоит из кислорода и водорода с небольшой примесью хлора и натрия; масса атмосферы представлена почти нацело азотом и кислородом.

С зональностью химического состава Земли коррелируется геохимическая классификация элементов, предложенная еще в 1922 г. В.М. Гольдшмидтом, но сохраняющая значение и сейчас. Согласно этой классификации все элементы группируются в четыре группы: 1) сидерофильные (железо, никель, кобальт, платина, золото и др.); 2) халькофильные (сера, медь, цинк, свинец, ртуть и т.п.); 3) литофильные (натрий, калий, магний, кальций, алюминий, кремний, кислород и т.д.); 4) атмофильные (азот, гелий и другие инертные газы).

Как можно заметить, сидерофильные элементы (сидерофилы) характерны главным образом для ядра Земли, халькофилы – для внешнего ядра, литофилы – для мантии и коры (литосферы), атмофилы – для атмосферы. Но это общее соответствие отнюдь не исключает нахождения тех или иных элементов в различных геосферах в весьма существенных количествах (например, железо).

Кроме того, можно отметить тенденцию увеличения порядковых номеров химических элементов в периодической системе в ряду: атмофилы – литофилы – халькофилы – сидерофилы (равно, как при переходе от внешних геосфер к внутренним). Так, порядковые номера

указанных выше атмофильных элементов 2–7, литофильных 8–20, халькофильных 16–80, сидерофильных 26–82.

В целом элементы с меньшими порядковыми номерами (и, значит, с меньшими массовыми числами) характеризуются относительно большей распространенностью, относительно большими кларками; это можно видеть хотя бы из того, что максимальный порядковый номер из трех наиболее распространенных в пределах Земли элементов (кислород, кремний, железо) равен только 26.

На распространенность и распределение элементов в природе влияют строение ядер атомов и строение электронных оболочек последних (обуславливающее химические свойства элемента). С этой точки зрения выявлен целый ряд отдельных правил, имеющих, однако, ограниченное значение.

Важной геохимической закономерностью является правило Олдо–Харкинса, согласно которому кларки элементов с четными атомными номерами больше, чем кларки элементов с нечетными атомными номерами. Так, для Земли в целом, по Б. Мейсону, кларк натрия, имеющего атомный номер 11, равен 2,4 % по массе, а кларк соседнего с ним в периодической системе магния с атомным номером 12 равен 13 % и т. д. (табл. 2). Такое сопоставление можно бы продолжить.

Элементы с четными номерами имеют также относительно большие количества изотопов.

Распределение химических элементов в Земле в целом и внутри отдельных геосфер в значительной степени определяется процессами миграции вещества. Миграция вещества происходит под воздействием ряда факторов, среди которых различают внутренние и внешние. К внутренним факторам миграции химических элементов относятся (согласно А.Е. Ферсману) свойства самих элементов: 1) свойства связи элементов, 2) химические свойства соединений, 3) энергетические свойства ионов (определяющие растворимость, кристаллизацию веществ), 4) гравитационные и 5) радиоактивные свойства атомов.

По различиям в свойствах связей, т. е. по силе, противостоящей разобращению атомов (ионов, молекул), можно выделить более или менее подвижные элементы. К наиболее подвижным относятся летучие (газы и некоторые другие элементы) – гелий, аргон, азот, хлор,

Таблица 2

Элементы	Атомные номера	Кларки, % по массе	Элементы	Атомные номера	Кларки, % по массе
Na	11	2,4	K	19	0,07
Mg	12	12	Ca	20	1,1
Al	13	1,1	Mn	25	0,22
Si	14	15	Fe	26	35

сера, иод, ртуть и т. п., они являются и наиболее миграционно-способными элементами.

К внешним факторам миграции относятся (по А.А. Саукову, 1966 г.): 1) концентрация вещества, 2) температура, 3) давление, 4) ионизация раствора и расплавов, 5) окислительно-восстановительный потенциал, 6) концентрация водородных ионов (величина pH), 7) поверхностные силы, 8) фазовые состояния и соотношения.

Особо следует выделить роль биогенных и техногенных факторов миграции.

Миграция химических элементов зависит от сложного сочетания перечисленных факторов, которые должны изучаться в каждом конкретном месте для конкретного момента времени.

На миграцию химических элементов (и их соединений) очень сильное влияние оказывает их способность растворяться в воде. Водные растворы (наряду с газовыми) – главные агенты массопереноса в литосфере (и гидросфере), а следовательно, и важнейшие переносчики различных, в том числе ценных компонентов, к местам их концентрации и аккумуляции в залежах полезных ископаемых. Водные растворы способствуют также и рассеянию элементов.

Б.Б. Польшов, Н.М. Страхов, А.И. Перельман и другие исследователи классифицировали химические элементы по их миграционной способности в водных растворах. По Н.М. Страхову, в условиях избыточности и достаточности растворителя к наиболее миграционно-способным в водных растворах относятся хлор, бром, иод и сера, далее идут кальций, магний, натрий, фтор, стронций, цинк, еще менее подвижными элементами являются медь, никель, марганец, кобальт, молибден, кремний, фосфор и, наконец, наименее подвижными считаются железо, алюминий, хром, ванадий, цирконий, платина, олово и некоторые другие (более редкие) элементы. Для наименее подвижных элементов основными формами миграции при участии воды могут быть коллоидная, взвешенная и биогеохимическая (последняя характерна, например, для ванадия).

§ 2. ГЕОХИМИЯ ЛИТОСФЕРЫ

Для целей настоящей книги интерес представляют внешние геосферы – атмосфера, гидросфера, литосфера. Литосфера – главный объект геологии, а практически и геохимии.

Геохимия литосферы, как и любой другой геосферы, изучает распространение и распределение химических элементов в пределах геосферы, формы их нахождения, геохимические процессы, идущие в геосфере и приводящие к наблюдаемому распределению элементов и их формам. Наибольшее значение для понимания существа геохимии имеют именно эти процессы, поэтому далее основное внимание уделе-

но им. Так, для геохимии литосферы особый интерес представляют следующие комплексы процессов: 1) седиментогенез (идет в основном на границе литосферы с гидросферой); 2) гипергенез (на границе литосферы с атмосферой); 3) катагенез (внутри стратисферы); 4) гидротермальные процессы (внутри стратисферы, массивов магматогенных и метаморфических пород); 5) магматические процессы (весьма широкий комплекс процессов, идущих во всех частях литосферы); 6) процессы регионального метаморфизма.

Перечисленные и другие процессы обуславливают наблюдаемый химический состав всех частей литосферы, т.е. кларки элементов различных типов горных пород.

Остановимся сначала на составе верхней мантии Земли, поскольку при магматических процессах часть мантийного вещества переходит в земную кору. Представления о химическом составе мантии пока в значительной мере гипотетичны. С определенностью можно лишь утверждать, что по сравнению с земной корой в ней содержится больше железа и магния и меньше щелочных элементов, кальция, алюминия, кислорода. Если условно перевести элементный состав в минеральный, то, по-видимому, вещество верхней мантии окажется представленным в основном оливином и пироксеном.

Теперь о химическом составе земной коры. После Ф. Кларка подсчетами элементного состава земной коры занимался ряд исследователей. Весьма детальные расчеты выполнены в 60–70-х годах нашего столетия А.Б. Роновым и А.А. Ярошевским. Согласно этим авторам, земная кора состоит из следующих элементов¹, % по массе: кремний 57,6; алюминий 15,3; кальций 6,98; железо 6,8; магний 3,88; натрий 2,88; калий 2,34; углерод 1,54; водород 1,37; титан 0,84; фосфор 0,22; марганец 0,16; хлор 0,05; сера 0,04. Сравнивая эти числа с приведенными выше кларками элементов для Земли в целом, можно заметить, что в земной коре сравнительно мало железа, магния и, наоборот, повышенное содержание алюминия.

Земная кора подразделяется на базальтовую, гранитную, метаморфическую и осадочную оболочки, которые хотя и не являются сплошными и в известной мере разграничиваются условно, все же могут рассматриваться как своеобразные субгеосферы, различающиеся по химическому составу.

В качестве иллюстрации различий состава базальтовой и гранитной оболочек можно привести данные по составу габбро и гранита, рассчитанные Я. Мяке на основе таблиц Р. Дэли (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что базальтовая субгеосфера отличается большими, чем гранитная, кларками водорода, магния, алюминия, кальция,

¹ Как принято в геохимии, содержания большинства элементов (за исключением хлора и серы) даны в виде содержаний их оксидов, но кислород как бы не вынесен за скобки.

Таблица 3

Элементы	Кларки, % числа атомов		Элементы	Кларки, % числа атомов	
	гранит	габбро		гранит	габбро
H	1,82	3,34	P	0,05	0,08
O	62,14	59,34	K	1,78	0,4
Na	2,29	1,73	Ca	0,72	4,11
Mg	0,45	3,91	Mn	0,1	0,25
Al	5,81	7,37	Ti	0,03	0,04
Si	23,9	16,87	Fe	0,91	2,56

железа, а гранитная – соответственно кислорода, натрия, кремния, калия.

Метаморфическая оболочка, по-видимому, не может быть представительно охарактеризована какими-либо типами пород.

С точки зрения поисков нефти и газа наибольший интерес вызывает химический состав осадочной оболочки (стратисферы). По А.Б. Ронову и А.А. Ярошевскому (1976 г.), в стратисфере в пределах платформ глинистые породы составляют 46 %, песчаные и карбонатные по 22 %, эффузивы около 5 %, соли около 3 %, а в пределах геосинклиналей – глинистые породы 38 %, песчаные 18 %, карбонатные 21 %, эффузивы 21 %, соли менее 1 %.

Средний состав главных типов осадочных пород, по А. Польдерваарту, приводится в табл. 4. Еще около 1 % составляют в сумме титан, марганец и фосфор.

Таблица 4

Основные компоненты (в виде оксидов)	Кларки, % по массе			
	в глинистых породах	в песчаниках	в известняках	в осадочной оболочке в целом
Si	58,1	78,33	5,19	44,5
Ca	3,11	5,5	42,57	19,7
Al	15,4	4,77	0,81	10,9
C	2,63	5,03	41,54	12,4
Fe	6,88	1,40	0,54	4,9
Mg	2,44	1,16	7,89	2,6
K	3,49	1,31	0,33	1,9
Na	1,3	0,45	0,05	1,1
H ₂ (вода)	4,26	1,63	0,77	3,2*
S	0,64	0,07	0,05	0,5*

* По С. Лейту и У. Миду.

Если сравнить состав магматических пород с составом пород осадочной толщи, то окажется, что стратисфера в целом резко отличается увеличением содержаний углерода и кальция за счет уменьшения содержаний кремния, алюминия и других элементов.

Основными процессами, формирующими земную кору, являются литогенез, метаморфизм и магматизм. Литогенез в узком смысле, т. е. формирование и преобразование осадочных пород (стратолитогенез), с точки зрения поисков нефти и газа представляет, конечно, наибольший интерес. Следует также подчеркнуть, что продукты литогенеза, т. е. материал осадочных пород, принимают существенное (или даже решающее) участие в формировании метаморфитов, гранитов, вероятно, даже базальтовой субгеосферы. Исходя из сказанного, характеристику основных геохимических процессов земной коры целесообразно начать с характеристики седиментогенеза – первой стадии литогенеза.

Геохимия седиментогенеза и диагенеза. Седиментогенез – осадконакопление, диагенез – преобразование осадков в осадочные породы. Эти явления сопровождаются комплексом геохимических процессов.

Часть вещества при седиментогенезе поступает в литосферу в твердой фазе в виде обломочного материала, часть – путем выпадения из растворов. Из растворов поступает большая часть кальция, магния, карбонатного углерода, а при специфической форме седиментогенеза – галогенезе – также значительная часть таких элементов, как сера, хлор, натрий.

Главную роль при диагенезе играют окислительно-восстановительные реакции биохимического характера, направленные в сторону восстановления (железа, серы). Идут также процессы растворения, переноса и переотложения карбонатов, оксидов (в первую очередь кремния, алюминия, железа) и некоторых других веществ.

В.М. Гольдшмидт, К. Ранкама и Т. Сахама предложили следующую геохимическую классификацию осадков:

1) остаточные продукты, т. е. неразложившийся материал – галечник, гравий, песок;

2) гидролизаты – продукты гидролиза, частично или полностью разложившийся материал, дающий начало глинам, бокситам и т. п.;

3) оксидаты – преимущественно гидроксиды железа и марганца, образующиеся в богатых кислородом морях и озерах;

4) редусаты – осадки, возникшие в восстановительных условиях (например, богатые сульфидами и органическими веществами глины и известняки);

5) продукты осаждения – осадки, отложенные в результате превышения концентрации растворенных веществ над произведением растворимости (в большинстве карбонаты);

6) эвапориты – осадки, образовавшиеся при испарении водных растворов (в большинстве хлориды и сульфаты);

7) биолиты – органогенные осадки (карбонаты, угли и др.).

Эта классификация включает лишь продукты "чистой линии" седиментогенеза. В реальных условиях встречаются сочетания выделенных геохимических типов продуктов седиментационных процессов.

Важные особенности геохимии диагенеза определяются огромной ролью, которую играют на этой стадии водная среда, водные растворы (масса их иногда преобладает даже над массой твердых фаз). Отсюда и существенное значение процессов гидратации различных химических соединений.

Начиная с диагенеза, вступают в действие важнейшие факторы, влияющие на геохимию стратисферы, – это изменения наиболее лабильных компонентов осадочных толщ, а именно органических веществ и глинистых минералов. Под влиянием этих факторов идет образование сульфидов, обмен катионов между водными растворами и минералами осадков, доломитизация и другие процессы.

Геохимия катагенеза. Катагенез осадочных образований начинается после диагенеза и продолжается вплоть до их метаморфизма. По Н.Б. Вассоевичу, катагенез подразделяется на: протокатагенез, мезокатагенез и апокатагенез. Протокатагенез – период относительно малой активности геохимических процессов. Биохимические процессы затухают, ресурсы сульфатов (в терригенных и чистых карбонатных отложениях) и других окислителей (оксидов трехвалентного железа, например) исчерпаны, температура недостаточно высока для интенсивной трансформации глинистых минералов и разложения органических веществ.

В начале мезокатагенеза благодаря уже значительной температуре (100 °C и выше) происходят важнейшие процессы преобразования глинистых минералов и органических веществ с выделением дегидратационной воды и углеводов. Значение этих геохимических явлений очень велико для генезиса полезных ископаемых – нефти и некоторых металлических руд.

При апокатагенезе постепенно исчерпывается ресурс дегидратационной воды.

Далее наблюдается уже переход к метаморфизму. Но прежде чем остановиться на геохимии процессов метаморфизма, следует затронуть вопрос о геохимии гидротермальных процессов, тесно соприкасающейся как с геохимией катагенеза, так и с геохимией метаморфизма и магматизма.

Геохимия гидротермальных процессов. Гидротермами в современном понимании считаются, во-первых, водные растворы с температурой, превышающей температуру окружающих пород, во-вторых, все водные растворы с температурой выше 50–75 °C (кондиционные значения в каждом конкретном случае принимаются в зависимости от

различных теоретических принципов и практических установок). Водные растворы-гидротермы могут находиться в осадочных, метаморфических и магматогенных (охладившихся) породах. Происхождение гидротерм различное: это могут быть талассогенные (морского происхождения), атмосферные (атмосферного происхождения), литогенные (возникшие вследствие дегидратации осадочных пород), гипогенные (метаморфогенные, мантийногенные и магматогенные) водные растворы. Роль последней генетической группы гидротерм по данным новейших исследований минимальна (кроме метаморфогенных). Температуры же гидротерм могут либо отвечать нормальному геотермальному градиенту, либо зависеть от близости магматических очагов (аномально повышенный геотермический градиент), либо, наконец, отличаться от температуры окружающих пород вследствие быстрой субвертикальной миграции растворов.

Геохимические процессы, протекающие под воздействием гидротерм, состоят главным образом в метасоматических изменениях окружающих пород, т. е. в их химических изменениях, обусловленных химическими и физико-химическими различиями растворов и твердой фазы и усиливающихся благодаря повышенной температуре.

Метасоматоз состоит в ряде изменений пород, в том числе в гидратации и трансформации различных алюмосиликатов, сопровождается выделением из водных растворов различных компонентов (кремнезема, карбонатов, сульфатов, сульфидов и др.), их перекристаллизацией и т. д. Так образуются минеральные жилы и окружающие их околожильные измененные зоны, причем и те, и другие часто содержат рудные концентрации металлов.

Вопросы миграции элементов при метасоматозе особенно детально рассмотрены Д.С. Коржинским. Он считает, что межгранулярная жидкость служит той средой, в которой происходит миграция вещества при метасоматозе. Выделяются два типа метасоматоза: диффузионный и фильтрационный. В первом случае растворы остаются неподвижными, во втором случае транспортировка вещества осуществляется движущимся раствором (обычно в зонах дробления, расщепления и т. п.).

Д.С. Коржинский установил следующий ряд подвижности компонентов при метасоматозе (в порядке уменьшения подвижности): H_2O , CO_2 , S, SO_3 , K_2O , Na_2O , F, CaO, O_2 , FeO, P_2O_5 , BaO, MgO, SiO_2 .

В результате дифференциальной подвижности элементов возникает метасоматическая зональность.

Осаждение различных, в том числе рудных, компонентов из гидротермальных (и вообще из водных) растворов происходит на так называемых геохимических барьерах. Геохимические барьеры — участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических эле-

ментов и, как следствие этого, их концентрации. В разработке теории геохимических барьеров особенно большие заслуги принадлежат А.И. Перельману, который различает термодинамические, окислительно-восстановительные и кислотнo-щелочные геохимические барьеры. В основном они проявляются там, где движущиеся водные растворы приходят в контакт со средой, достаточно резко отличающейся от них по температуре, давлению, окислительно-восстановительному потенциалу и щелочно-кислотной характеристике.

Минералы, образующиеся при осаждении вещества из гидротерм, обычно содержат водные или газо-водные (газо-жидкие) включения исходного раствора. Изучением этих включений, позволяющим реконструировать характеристику исходного гидротермального раствора, занимается особый раздел геохимии – термобарогеохимия, в разработке которой особенно много сделано Н.П. Ермаковым.

Геохимия процессов метаморфизма. Геохимия метаморфических процессов и геохимия гидротермальных процессов в принципе различаются, во-первых, тем, что при метаморфизме охватываются несравненно большие объемы пород, и, во-вторых, тем, что при метаморфизме следует говорить о деятельности не только и не столько водных растворов, сколько газо-водных, основу которых составляют воды дегидратационного генезиса (образовавшиеся, например, при серицитизации гидрослюд, выделении гидроксильных групп при разложении слюд – метаморфогенные воды) и диоксид углерода. Однако, по-видимому, справедливы слова В. Линдгрена: "Уберите метасоматизм, и от метаморфизма мало что останется". Останется, вероятно, ультраметаморфизм, при котором главное значение имеет переплавление минералов при высоких температурах, хотя и в этом случае сохраняется геохимическая роль газовых компонентов.

Воздействие собственно метаморфических факторов частично переплетается с проявлением магматизма, поэтому геохимия метаморфизма имеет много общего с геохимией магматических процессов.

Геохимия магматических процессов. Среди магматических процессов наибольшее значение имеют кристаллизационная дифференциация и ассимиляция, в основном обуславливающие химический состав формирующихся магматогенных пород. Исходное вещество магм поставляют и верхняя мантия, и базальтовая субгеосфера, и гранитная субгеосфера, и стратисфера. Ассимиляция вещества из пород, в том числе и из осадочных, с которыми контактирует магма, по представлениям очень многих исследователей, решающим образом определяет геохимию магматогенных минералов и пород. Важнейшее значение, по-видимому, имеет ассимиляция магмами воды из окружающих пород, особенно из осадочных. Вода в магме (поступившая по механизму ассимиляции, так как по новейшим данным, например, Г.Б. и В.Б. Наумовых, в мантии воды нет) оказывает большое влияние на кристаллизацию минералов.

По вопросу наличия и роли воды в магме имеются разноречивые мнения, так как фактических данных недостаточно. Недавно Г.Б. и В.Б. Наумовы (1985 г.) выступили с детально обоснованной концепцией о незначительной роли (вплоть до отсутствия) воды в мантии и даже в нижней коре (базальтовая оболочка). Такое заключение сделано на основании анализа распределения газо-жидких включений в минералах в координатах температура–давление, показавшего, что с ростом температуры и давления доля воды в этих включениях уменьшается, газо-жидкие включения замещаются "сухими" газовыми включениями (состоящими главным образом из оксида углерода с примесями аммиака и метана). Воды совсем нет при давлениях 600 МПа и выше, а при температуре выше 900 °С ее нет уже и при давлении 200 МПа. "Безводные" газовые включения вообще характерны для базальтов, а содержащие воду – для гранитов; по Г.Б. и В.Б. Наумовым – "кончается вода, кончается и гранитообразование".

Из этих сопоставлений следует, что вода характерна только для верхней коры, а для нижней (базальтовой) коры и тем более для мантии (т.е. на глубинах, превышающих 22–25 км) ее количество и роль, по-видимому, совершенно незначительны.

Таким образом, поскольку вода в гранитной оболочке в основном экзогенна – поступает из осадочной толщи, геологическое и геохимическое значение гипогенной (мантийной) воды пренебрежимо мало.

С магматическими процессами непосредственно связаны постмагматические – пегматитовый, пневматолитовый, в свою очередь постепенно приближающиеся к гидротермальным процессам.

Важно подчеркнуть, что процессы магматизма развиваются также внутри осадочной субгеосферы (стратисферы), оказывая значительное воздействие на последнюю и определенным образом трансформируясь под влиянием осадочной среды (где их результаты сочетаются с результатами различных процессов, характерных для катагенеза, даже гипергенеза, диагенеза, седиментогенеза, например, при подводном вулканизме).

Геохимия гипергенеза. Гипергенез включает процессы изменения вещества литосферы в результате его контактов с атмосферой и отчасти гидросферой. Эти изменения идут под влиянием механического, физического и химического воздействия указанных внешних геосфер, состоят в механической дезинтеграции, растворении, окислении компонентов горных пород. Часть (небольшая) этих компонентов переходит в атмосферу, часть (большая) в гидросферу и, наконец, еще одна часть с измененным химическим и минеральным составом остается в литосфере.

Наиболее легко покидают литосферу элементы, образующие водорастворимые соли. В свое время Б.Б. Польшовым выделены

декады элементов, различающихся по интенсивности водного выноса их из горных пород: в первую декаду (наиболее энергично выносимые) входят хлор и сера, во вторую – калий, натрий, магний, кальций, в третью – кремний, фосфор, марганец, в четвертую (слабо подвижных) – железо, алюминий, титан.

При гипергенезе геохимия литосферы, как и при седиментогенезе, соприкасается с геохимией гидросферы.

Окислительные процессы воздействуют непосредственно на соединения главным образом углерода, железа, серы (на формы нахождения именно этих элементов). Органические образования при окислении дают диоксид углерода и карбонаты, сульфиды – соответственно сульфаты, а железо переходит из сульфидной в дисульфидную и далее в оксидную формы.

Окислительно-восстановительные гипергенные процессы идут не только непосредственно на границах литосферы с атмосферой (кора выветривания и т.п.), но отчасти и на границе литосферы с гидросферой – процессы гальмиролиза (подводного выветривания), и внутри литосферы.

Гипергенные процессы внутри земной коры развиваются при инфильтрации атмосферных вод. Происходит взаимодействие водных растворов и твердой фазы пород: растворение (например, карбонатов), гидролиз, окисление (сульфидов, углеводов), гидратация различных минералов (оксидов, силикатов, сульфатов). Вследствие этого появляются многочисленные минеральные новообразования: оксиды и гидроксиды железа, гипс, опал, каолинит и др. Эти процессы идут главным образом на окислительно-восстановительных геохимических барьерах. Рассмотренные процессы имеют большое значение для формирования и разрушения залежей различных полезных ископаемых.

В заключение следует обратить внимание на большую роль, которую при гипергенезе играют биогеохимические процессы.

§ 3. ГЕОХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ

Гидросфера – водная оболочка Земли, охватывает океаны, водоемы суши, материковые льды (Антарктида, Гренландия и др.). Часто в нее включают также воды в литосфере, что вряд ли правомочно, так как эти воды находятся внутри твердой оболочки, в горных породах, занимая там по объему обычно не более 10 % (а по массе еще в 2–3 раза меньше).

Гидросфера представляет интерес сама по себе, как почти сплошная оболочка планеты, и, кроме того, как основноеместилище жизни (биосферы) и как источник образования основной части осадочной и частично магматогенной оболочек (продукты подводных и прибрежных вулканов).

Морская вода составляет около 98 % гидросферы – 1372 млн. км³, остальная ее часть – материковый лед (23 млн. км³) и воды суши (всего 1 млн. км³).

Основная часть массы гидросферы состоит из воды – соединения водорода и кислорода. Эти элементы представлены пятью стабильными изотопами: ¹H, ²H(D), ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O, из которых в природе образуется девять изотопных разновидностей воды. В стандартной воде¹ их содержание в мольных долях, %, распределяется следующим образом:

¹H₂ ¹⁶O – 99,7; ²H₂ ¹⁶O – 0,03; D₂ ¹⁶O – 2,3 · 10⁻⁶;

¹H₂ ¹⁷O – 0,04; ²H₂ ¹⁷O – 1,2 · 10⁻¹⁵; D₂ ¹⁷O – 0,9 · 10⁻⁹;

¹H₂ ¹⁸O – 0,2; ²H₂ ¹⁸O – 5,7 · 10⁻¹⁵; D₂ ¹⁸O – 4,4 · 10⁻⁹.

Из приведенных данных следует, что наибольшие концентрации помимо основных изотопов – против ¹H и кислорода ¹⁶O, характерны для дейтерия D и ¹⁸O. Важнейшее значение имеют концентрации водорода и кислорода в морской воде. В среднем один атом дейтерия приходится на 6500 атомов противя в водах океана и на 6720 атомов в водах рек, один атом ¹⁸O – соответственно на 501 и 504 атома ¹⁶O. Основная причина повышения концентраций более тяжелых изотопов в воде океана по сравнению с речной водой объясняется так называемым эффектом Рэлея, согласно которому при испарении из океана тяжелые изотопы концентрируются преимущественно в остатке, т.е. в океанической воде.

Большое значение в геохимии гидросферы имеет также состав растворенных в морской воде веществ, представленных главным образом в форме ионов. Содержание основных ионов в нормальной морской воде (по Х. Свердрупу и др.) приведено в табл. 5.

Таблица 5

Ионы	Содержание в морской воде		
	г/кг	ммоль/л	% суммы ионов
Cl ⁻	19,36	560,7	55,05
SO ₄ ²⁻	2,701	28,88	7,68
HCO ₃ ⁻	0,116	1,9	0,41
CO ₃ ²⁻	0,012	0,2	0,04
Br ⁺	0,066	0,85	0,19
Na ⁺	10,77	480,8	30,61
Mg ²⁺	1,298	54,78	3,69
Ca ²⁺	0,408	10,46	1,16
K ⁺	0,387	10,18	1,1

¹ Вода океана.

Из приведенных данных видно, что наиболее важным в количественном отношении элементом в гидросфере (после водорода и кислорода) является хлор. Существует даже прямая зависимость солености морской воды (т.е. суммы растворенных ионов) от содержания хлора, отражаемая эмпирической формулой М. Кнудсена: $S = 0,03 + 1,805Cl$, где S – соленость; Cl – хлорность.

Кроме растворенных веществ в ионно-солевой форме в гидросфере содержатся растворенные газы, см³/л: диоксид углерода 34–56, азот 8–15, кислород 0–9, сероводород (в отдельных относительно небольших придонных участках) 0–22. Как можно заметить, газосодержание морской воды весьма неравномерно (в отличие от ионного состава).

Концентрации элементов в морской воде по декадам, согласно подсчетам А.П. Виноградова, приведены в табл. 6.

По данным табл. 6 можно заключить, что хотя в гидросфере находятся практически все элементы периодической системы, почти всю массу гидросферы составляют всего пять из них – кислород, водород, хлор, магний и натрий.

Если концентрации главнейших элементов в океане весьма стабильны в пространстве (отклонения намечаются для внутренних морей и т.п.), то об элементах, присутствующих в микроколичествах, этого сказать нельзя. Так, содержание золота, по данным Ф.П. Кренделева, в Тихом океане колеблется в пределах, превышающих порядок.

Вопросы формирования и истории гидросферы и ее химического состава относятся к числу дискуссионных. Имеются представления о первичном генезисе гидросферы Земли, т.е. синхронном с образованием твердых частей этой планеты, о вторичном возникновении

Таблица 6

Содержание, %	Элементы
$n \cdot 10$	Кислород, водород
$n \cdot 10^0$	Хлор, магний, натрий
$n \cdot 10^{-1}$	—
$n \cdot 10^{-2}$	Сера, калий, кальций
$n \cdot 10^{-3}$	Углерод, бром
$n \cdot 10^{-4}$	Бор, фтор, кремний, стронций
$n \cdot 10^{-5}$	Литий, рубидий, азот
$n \cdot 10^{-6}$	Алюминий, фосфор, железо, цинк, марганец, иод, барий
$n \cdot 10^{-7}$	Гитан, ванадий, молибден, никель, медь, мышьяк, олово, уран
$n \cdot 10^{-8}$	Кобальт, селен, криптон, иттрий, гадолиний, сурьма, цезий, вольфрам, висмут, неон, серебро
$n \cdot 10^{-9}$	Скандий, хром, галлий, германий, цирконий, ниобий, индий, ртуть, таллий, свинец, торий

водной оболочки за счет твердых геосфер, о постепенном росте объема Мирового океана и т.д.

В настоящее время всеми исследователями признается изменение состава гидросферы в истории Земли, но стабилизация этого состава, отвечающая его современной характеристике, одними учеными отодвигается вглубь протерозойской эры, другими относится к началу мезозойской и даже к еще более поздним временам.

Генезис отдельных компонентов водного раствора, образующего гидросферу, тоже трактуется неоднозначно. Различают продукты речного стока, вулканизма, биогенных процессов и т.д. Генезис состава океанических вод не удается объяснить, исходя только из принципа актуализма.

Важнейшее значение для геохимии гидросферы имеет ее взаимодействие с атмосферой.

В отношении генезиса и эволюции гидросферы альтернативными можно считать представления о постоянстве объема гидросферы, возникшей уже на этапе формирования Земли (первичность гидросферы), и о постепенном образовании гидросферы на протяжении геологической истории за счет миграции летучих компонентов из глубинных геосфер (вторичность гидросферы). То же можно сказать относительно состава растворенных компонентов гидросферы: состав Мирового океана постоянен или эволюционировал в течение истории Земли.

В последнее время большинство исследователей высказывается за постепенное нарастание объема гидросферы, хотя некоторые признают изначальное существование этой оболочки планеты с относительно небольшим (по сравнению с современным) объемом. В пользу глубинного генезиса гидросферы приводятся доводы в виде сходства состава летучих компонентов, заключенных в Мировом океане и в гипоксидогенных продуктах – лавах, вулканических газах, фумаролах и т.п. (У. Руби), доказательства, основанные на результатах сопоставления планетарных балансов воды и аргона (Дж. Калп), и др.

В пользу постоянства состава гидросферы высказывались В.И. Вернадский, У. Мейсон, отчасти У. Руби. Однако в настоящее время имеются достаточные доказательства некоторой эволюции состава морских вод – в сторону относительного увеличения в течение фанерозойского периода содержания натрия за счет уменьшения содержания кальция и магния (Е.В. Посохов, Ю.Ф. Кореннов и др.).

§ 4. ГЕОХИМИЯ АТМОСФЕРЫ

Атмосфера – внешняя газовая оболочка Земли. Значение ее, как оболочки, насущно необходимой человеку и вмещающей наряду с гидросферой основную часть живого вещества, не нуждается в особых

пояснениях. Через атмосферу происходит также обмен веществом между Землей и космическим пространством.

Атмосфера имеет весьма неоднородное строение, подразделяясь, подобно другим геосферам, на ряд субгеосфер. Правда, выделяемые по разным признакам, они в различных схемах частично накладываются друг на друга.

Наиболее обосновано деление атмосферы на следующие пять субгеосфер: тропосферу, стратосферу, мезосферу, термосферу, экзосферу. Они различаются плотностью, температурой, характером циркуляции вещества, химическим составом, физическим состоянием вещества, характером геохимических процессов. Внутренние (по отношению к центру планеты) части атмосферы – тропосфера и стратосфера – иногда объединяются в гомосферу (по признаку относительной однородности химического состава), а следующие две субгеосферы – мезосфера и термосфера – соответственно в гетеросферу (в которой химический состав разнороден, изменчив.)

Тропосфера имеет высоту (по поверхности океана) до 16–18 км, отличается перемешиванием слагающих ее воздушных масс. Именно тропосфера имеет прямое отношение к жизни на Земле, а также к геохимии гидросферы и гипергенезу литосферы. Когда говорят о составе атмосферы, обычно подразумевают состав тропосферы. Химический состав ее приведен в табл. 7.

Кислород, диоксид углерода, водород, метан, оксиды азота относятся к неустойчивым компонентам, поэтому приведенные в табл. 7 средние концентрации двух первых из них не совсем точно отражают картину, имеются некоторые вариации их содержаний.

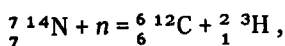
Таблица 7

Компоненты	Содержание на сухой воздух	Компоненты	Содержание на сухой воздух
Важнейшие компоненты	%	Непостоянные примеси	части на 1 млн.
Азот	78,084	Вода	40–4000
Кислород	20,946	Водород	0,4–1
Аргон	0,934	Озон	0–0,05
Диоксид углерода	0,033	Оксид углерода	0,01–0,2
Микрокомпоненты	%	Метан	1,2–1,5
Гелий	0,00052	Формальдегид	0–0,01
Неон	0,00182	Диоксид азота	0,25–0,6
Криптон	0,00011	Оксид азота	0–0,003
Ксенон	0,0000087	Аммиак	0–0,02
		Оксиды серы	0–0,02
		Сероводород	0,002–0,02

Тритий, самый легкий радиоактивный изотоп водорода из всех геосфер более всего характерен, по-видимому, для атмосферы. Поэтому, говоря о составе атмосферы, имеет смысл затронуть вопрос о тритии, имеющий, учитывая его радиоактивность, существенное значение.

Атомное отношение Н/Т в атмосфере равно приблизительно 10^{14} п, т.е. 1 атом трития приходится на 10 см³ воздуха. Концентрация трития в атмосферном (газообразном) водороде примерно в 10^3 раз больше, чем в водороде дождевой воды. Содержание трития в дождевой воде колеблется от 0,5 до 67 атомов на 10^{18} атомов водорода (по Я. Мияке).

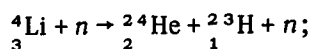
Образование трития ^3H в атмосфере может происходить несколькими путями, но главным образом по нейтронной реакции



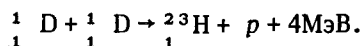
т.е. за счет бомбардировки атомов азота нейтронами космического излучения высоких энергий. Аналогично тритий образуется при бомбардировке атомов углерода и кислорода космическими протонами или мезонами.

Есть предположение, что часть трития имеет солнечный генезис. Пока нет ясности в вопросе о возможности выделения гипогенного трития при вулканических извержениях.

Наконец, имеется техногенный тритий. Так, в ядерных котлах-реакторах идет реакция:



при термоядерном синтезе:



В период проведения испытаний ядерного оружия в атмосфере наблюдались резкие повышения концентраций трития.

На границе атмосферы с литосферой и гидросферой кислород реагирует с оксидом железа (FeO), сульфидами, органическими соединениями; диоксид углерода медленно реагирует с силикатами литосферы. Водород вступает в реакцию с кислородом, давая воду; при взаимодействии метана с водой тоже выделяется вода и, кроме того, диоксид углерода; наконец, оксиды азота могут разлагаться на молекулярные азот и кислород.

Некоторые из перечисленных в табл. 7 компонентов частично могут иметь техногенную природу: диоксид углерода, метан, оксиды азота и серы. В атмосфере имеется еще ряд техногенных примесей.

Тропосфера находится в геохимическом взаимодействии с границающими с ней природными средами — литосферой, гидросферой, биосферой, верхними слоями атмосферы. На химические реакции с компонентами литосферы расходуется кислород. Из глубин литосферы в

результате вулканических процессов поступают диоксид углерода и, по-видимому, азот. Газообмен между атмосферой и гидросферой оказывает существенное влияние на содержание как в первой, так и во второй, кислорода и углекислого газа. Биосфера отдает атмосфере весь кислород, поглощает излишки диоксида углерода; роль взаимодействия атмосферы и биосферы в геохимии атмосферного азота довольно сложна и неоднозначна.

В верхние слои атмосферы идет преимущественно диссипация газов тропосферы.

Стратосфера простирается примерно от высот 10–18 км до 50 км. Температура в нижней ее части – 50 °С и ниже, а в верхних слоях возрастает снизу вверх (температурная инверсия), достигая приблизительно 0 °С. По составу стратосфера мало отличается от тропосферы, но характеризуется важной особенностью: в стратосфере значительно увеличивается содержание озона (O_3), в результате чего образуется так называемый озоновый слой, или озоновый экран (с максимумом давления O_3 до 40 Па в столбе воздуха высотой 1 км при нормальных условиях). Этот экран играет важную роль в защите живых организмов от опасного воздействия коротковолнового ультрафиолетового излучения Солнца.

Озон образуется в результате перехода части молекул кислорода O_2 в возбужденное состояние под влиянием ультрафиолетового излучения, выделения из этих возбужденных молекул атомарного кислорода и реакций последнего с другими молекулами кислорода по схеме $O_2 + O \rightarrow O_3$.

Выше стратосферы расположена мезосфера, верхней границей которой на высоте около 80 км, является мезопауза. В пределах мезосферы температура опять убывает в направлении снизу вверх (до –80 °С).

Мезосфера – переходная зона между гомосферой и гетеросферой. Характерной особенностью верхних частей атмосферы, относимых к экзосфере, является значительная ионизация находящихся там газов. На высоте около 1000 км доля ионов в составе всех газовых частиц достигает 20 %, а выше 3000 км ионы, по-видимому, доминируют. На высотах до 200 км, по М. Мак-Ивэну и Л. Филлипс, в составе ионов преобладает NO^+ , от 200 до 1000 км – O^+ , выше 1000 км – H^+ .

В самых внешних слоях атмосферы (выше 3000 км) основное значение среди других компонентов приобретает водород в форме протонов (меньшее – гелий), почему эти слои получили также название протоносферы. Эта водородная оболочка постепенно переходит в межпланетный газ.

Основные составляющие атмосферы – азот и кислород – на высоте более 100–150 км в основной массе в результате фотохимических процессов переходят в ионное и атомарное состояние. При взаимодей-

ствии атомов кислорода и азота образуются также оксиды азота (ионы).

С высоты около 1000 км начинается экзосфера, она постепенно переходит в межпланетное пространство. В экзосфере относительно большое место в составе вещества, по-видимому, занимают самые легкие элементы – водород и гелий, попадающие туда в результате диссипации из внутренних частей планеты в сторону межпланетного пространства. Водород находится преимущественно в форме протонов, поэтому иногда часть экзосферы с большим содержанием протонов называют протоносферой.

Генезис и эволюция атмосферы вызывают не меньший интерес, чем ее зональное строение. В настоящее время эти вопросы еще далеки от решения. Согласно одним воззрениям (А.П. Виноградов), атмосфера, как и гидросфера, отсутствовала на начальном этапе формирования Земли и возникла позже за счет выделения летучих из твердых частей планеты. Согласно другим гипотезам (Х. Альфвен и Г. Аррениус), атмосфера существовала уже при аккреции вещества исходного газопылевого облака.

Все гипотезы сходятся на том, что исходная первичная атмосфера была существенно бескислородной, а кислород – продукт биосферы, возникшей позже. Менее ясны вопросы генезиса атмосферного азота, времени его накопления и начала преобладания в газовой оболочке Земли. В.И. Вернадский считал атмосферный азот тоже биогенным.

Изучение геохимии атмосферы показывает теснейшую ее связь с геохимией биосферы.

§ 5. ГЕОХИМИЯ БИОСФЕРЫ

Биосфера представляет собой наиболее сложную по строению оболочку Земли: она охватывает пространство внутри других геосфер. Биосфера – часть Земли, заселенная живыми организмами; она включает нижнюю часть атмосферы (тропосферу), всю гидросферу и верхнюю пленку литосферы – пелосферу (неконсолидированные донные отложения морей и других водоемов), педосферу (почвы), участки (языки) проникновения в земную кору инфильтрационных атмогенных вод (возможно, до глубины около 2 км). Это приблизительные рамки распространения биосферы на данный момент. Воздействие же биосферы в течение всей истории ее существования на Земле (воздействие "былых биосфер") оказывается значительно шире: как уже отмечалось, состав всей атмосферы Земли сформировался благодаря влиянию органического мира, что касается литосферы, то следы такого влияния несет не только вся осадочная оболочка, но и гранитная (продукт переработки осадочных пород), и метаморфическая оболочки.

Учение о биосфере в основных чертах разработано В.И. Вернадским (понятие о биосфере впервые введено еще Ж.Б. Ламарком).

Живое вещество образует основу биосферы, хотя масса живых организмов сравнительно невелика: по разным оценкам от 10^{11} до 10^{13} т (для сравнения: масса гидросферы около 10^{18} т). Самую большую часть биомассы составляет лес.

Первое определение понятия "биосфера" дал в 1875 г. Э. Зюсс: оболочка Земли, в которой распространены организмы. С тех пор предложен ряд других определений, в которых отражаются различные подходы. Так, по одним определениям, биосфера отождествляется с общей массой живого вещества, биоса (биотой). Согласно другим определениям биосфера – это часть земного вещества, в состав которого входят живые организмы (близко к определению, данному Э.Зюссом). Наконец, некоторые исследователи считают, что к последнему определению следует добавить еще реликты жизнедеятельности, т.е. биогенные осадки и породы.

Определение Э. Зюсса до сих пор сохраняет свое значение.

Общая масса биоса, по В.И. Вернадскому, имеет порядок 10^{13} – 10^{14} т. По большинству данных, наиболее крупная часть всей биоты – лес, а масса морского биоса (по В.Г. Богорову) на порядок меньше. Точность соответствующих чисел, по-видимому, недостаточная.

Для биогеохимии не меньшее, а возможно, большее значение имеет не биомасса, а скорость размножения организмов – биопродукция. По О.П. Добродееву, биомасса океана обновляется за 33 дня, а фитомасса суши (подавляющая часть биомассы суши) – за 14 лет, т.е. в соответствии с этими числами биопродукция моря почти на два порядка (!) превосходит биопродукцию суши.

На основе этих чисел возможны подсчеты биопродукции за все время существования жизни на Земле (или хотя бы только за время фанерозоя), результаты которых показывают поразительные количественные соотношения между биосом и косным веществом планеты. Так, по В.И. Вернадскому, некоторые бактерии размножаются делением 64 раза в сутки. При идеальных условиях потомство такой бактерии могло бы покрыть всю поверхность Земли сплошным однослойным покровом в течение 36 ч.

Роль биосферы в геохимии и геологии колоссальна.

В табл. 8 приводится элементный состав важнейших типов живого вещества (по А.П. Виноградову).

Таблица 8

Вещество	Массовая доля, %			
	С	Н	О	N
Фитопланктон	45	7	45	3
Зоопланктон	50	8	32	10
Растения суши	54	6	37	3
Почвенный гумус	56	4,5	36	3,5

Таблица 9

Массовая доля, %	Элементы
$n \cdot 10^1$	Углерод, кислород
$n \cdot 10^0$	Водород, азот
$n \cdot 10^{-1}$	Кальций, натрий, калий, фосфор, сера
$n \cdot 10^{-2}$	Кремний, хлор, магний
$n \cdot 10^{-3}$	Алюминий, железо, цинк
$n \cdot 10^{-4}$	Стронций, бром, иод, фтор, бор, марганец
$n \cdot 10^{-5}$	Медь, никель, барий, рубидий, титан, мышьяк, серебро, олово, цирконий
$n \cdot 10^{-6}$	Кобальт, ванадий, молибден, литий, кадмий, свинец, лантаниды
$n \cdot 10^{-7}$	Хром, селен, цезий, гафний, сурьма, висмут
$n \cdot 10^{-8}$	Вольфрам, уран, галлий, ртуть

Живое вещество практически нацело состоит из четырех элементов – органогенов. Однако биогеохимическое его значение отнюдь не определяется только этим составом, очень важно также содержание в живом веществе (в различных формах) других элементов, далеко не все из которых можно отнести к числу микроэлементов. В табл. 9 приведены средние содержания элементов по декадам в сухом веществе организмов (по А. Боуэну, 1966 г., с изменениями).

Интерес представляет не только содержание тех или иных химических элементов в живом веществе, но и их относительная концентрация, т.е. отношение их кларков в живом веществе и в земной коре и других средах, – кларк концентрации в живом веществе. Эти последние величины отражают так называемую биофильность элементов. Согласно подсчетам А.И. Перельмана, величины коэффициентов биофильности элементов имеют следующий порядок: углерод, азот – 10^2 ; водород – 10^1 ; кислород, сера, хлор – 10^0 ; фосфор, бром, бор, кальций, калий, германий, мышьяк – 10^{-1} ; магний, барий, рубидий, цинк, свинец, медь, молибден, марганец, кобальт – 10^{-2} .

Если сравнить порядок убывания величин данной последовательности с тем порядком, который прослеживается в табл. 9, то можно заметить значительные различия. Так, среди биофильных элементов, т.е. элементов с коэффициентом биофильности более 10^{-1} , нет натрия, кремния, железа – элементов, содержащихся в живом веществе в существенных количествах.

Большое значение для биогеохимии имеет знание распределения концентраций различных химических элементов в отдельных представителях органического мира (типах, классах и других таксонах растений и животных), а также соотношения таких концентраций с соответствующими кларками сред обитания. Наибольший интерес в этом

Таблица 10

Элементы	Содержание, %		КК (порядок)
	в морской воде	в организмах	
Кремний	$5 \cdot 10^{-5}$	Губки 30 Диатомеи 3	10^6 10^5
Иод	$5 \cdot 10^{-6}$	Губки 2 Водоросли 0,6	10^6 10^5
Ванадий	$3 \cdot 10^{-8}$	Асцидии 0,2	10^7
Железо	$5 \cdot 10^{-5}$	Морская гравя 0,1	10^4
Марганец	10^{-6}	Водоросли 0,004	10^3

отношении представляют, пожалуй, морские организмы. Отношение содержания элемента в организме к его содержанию в среде обитания (в данном случае в морской воде) называется коэффициентом концентрации данного элемента (КК).

В табл. 10 приведены коэффициенты концентрации в различных морских организмах некоторых химических элементов (по А.А. Саукову и Я. Мияке).

Как следует из приведенных данных, концентрация некоторыми организмами отдельных химических элементов достигает поразительно высокой степени, причем наибольшее концентрирование наблюдается для ванадия. Это самая большая известная (пока?) величина.

Как уже отмечалось, на геохимию биосферы оказывает значительное влияние не столько масса живого вещества — биомасса, сколько скорость размножения организмов — биопродукция. Согласно расчетам В.И. Вернадского, суточный прирост числа бактерий составляет $n \cdot 10^{18}$ особей, а время заселения поверхности Земли потомством одной особи немного превышает сутки (при беспрепятственном ходе процесса, разумеется). Для высших организмов соответствующие числа выглядят гораздо скромнее, например, для высших растений время заселения поверхности Земли составляет около 10 лет. Так или иначе масштабы биологических, а следовательно, и биохимических процессов грандиозны и поэтому столь важную роль играют они в геохимии биосферы, в миграции элементов в пределах атмосферы, гидросферы и земной коры.

Биогеохимические процессы весьма разнообразны. Назовем здесь лишь важнейшие из них: а) фотосинтез, б) карбонатакопление, в) углеобразование.

Процесс фотосинтеза оказывает решающее влияние на геохимию таких элементов как углерод и кислород, на геохимию атмосферы и биосферы в целом. Реакция фотосинтеза может быть представлена следующим образом: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$. В результате реакции

происходят: образование живого вещества (здесь условно обозначенного как CH_2O), наполнение атмосферы кислородом, очистка ее от углекислоты.

Другой процесс – осаждение карбонатов на дне водоемов (главным образом морей). Этот биогеохимический процесс регулируется жизнедеятельностью многочисленных морских организмов, извлекающих карбонат кальция из водного раствора и строящих из него свой скелет. После отмирания организмов это вещество попадает в донные отложения. К подобным организмам относятся одноклеточные водоросли, простейшие, кораллы, губки, моллюски и др. Процесс имеет важнейшие последствия для геохимии гидросферы и земной коры: карбонаты (преимущественно биогеохимического генезиса) составляют до 20 % массы осадочной оболочки, играют важную геохимическую роль при метаморфизме (когда разлагаются с выделением CO_2).

Третий важнейший биогеохимический процесс – накопление органического углерода в виде угля в стратифере. Он относится уже к области органической геохимии.

Из всех примеров становится очевидным глобальное значение геохимических процессов биосферы. Не меньшую роль играют они в формировании залежей полезных ископаемых: не говоря уже об углях, известняках, мраморах, можно указать на вовлечение в упомянутые и многие другие биогеохимические процессы многочисленных микроэлементов, металлов – биофилов (см. табл. 9 и 10). В качестве примера можно назвать залежи свинца, цинка, связанные с доломитами.

Биогеохимия тесно смыкается с техногенезом хотя бы уже потому, что человек является частью биосферы.

Жизнь возникла в архейскую эру более 4 млрд. лет назад. Наиболее древние органические остатки зафиксированы к настоящему времени в осадочной формации Фиг-три в Свазиленде (Южная Африка), возраст которой определен в 3,5 млрд. лет. Предшественниками жизни были абиогенные органические вещества (протобионты) типа карбоновых кислот, аминокислот, эфиров, образовавшихся при действии электрических разрядов (грозовых и тихих), жесткой ультрафиолетовой радиации (не доходящей сейчас до поверхности Земли благодаря наличию озонового экрана) из воды, метана, аммиака. Представления о процессах возникновения жизни разработаны А.И. Опариным, Дж. Берналом, М. Калвином, М. Руттенем и другими учеными и продолжают совершенствоваться и уточняться.

Первичными организмами (эобионтами) были гетеротрофы, питавшиеся абиогенными органическими веществами (которых в наше время уже нет). В процессе жизнедеятельности гетеротрофы выделяли диоксид углерода.

Большинство исследователей считает, что зарождение жизни шло в основном в океане, представлявшем тогда, по выражению Н. Пири,

”протобиотический бульон”, который по мере развития эобионтов ”съедал самого себя”, т.е. гетеротрофы потребляли находившиеся там абиогенные органические соединения.

Начало появления автотрофных организмов датируется поздним археем – ранним протерозоем. Автотрофы – фотосинтезирующие (в гораздо меньшей, по-видимому, степени также хемосинтезирующие) организмы, потреблявшие углерод уже из диоксида углерода в гидросфере и атмосфере. С их появлением постепенно, но коренным образом изменяются важнейшие геохимические процессы во внешних оболочках планеты.

§ 6. ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА

Техногенез, по А.Е. Ферсману, это геохимическая деятельность человека с его техникой. Техногенные процессы охватывают в настоящее время практически всю атмосферу, всю гидросферу, весьма значительные объемы литосферы (Кольская сверхглубокая скважина проникла в литосферу на глубину более 12 км), выходят в космос. Иногда выделяют особую оболочку планеты, в которой проявляется геохимическая деятельность человека, называя ее ноосферой (т.е. сферой проявления деятельности разума, по Е. Леруа, В.И. Вернадскому) или техносферой, техногеосферой. Но, возможно, выделять особую геосферу техногенеза и не следует: во-первых, ее можно совмещать с биосферой (человек – часть органического мира), во-вторых, границы ее очень быстро расширяются. Области наиболее интенсивного влияния техногенеза – нижние слои атмосферы, верхние части гидросферы и земной коры, зона контакта. В пределах этих зон геохимическая роль техногенеза громадна. Это видно хотя бы из данных Е.М. Сергеева: ежегодно добывается около 100 млрд. т минерального сырья, при горных и строительных работах ежегодно перемещается не менее 10 тыс. км³ горных пород, что соизмеримо с денудационной деятельностью рек. Кроме того, следует помнить о почвопреобразующей роли сельскохозяйственной деятельности.

Техногенез охватывает большое влияние на миграцию ряда химических элементов, в первую очередь тех, которые интенсивно извлекаются человеком из их природных месторождений. Те элементы, на миграцию которых техногенез оказывает особенно большое влияние, называют технофильными. В.И. Вернадский подсчитал, что в античную эпоху использовалось лишь 19 химических элементов, в XVIII в. – 28, в XIX в. – 50, в начале XX в. – 60. В середине XX в. стали использоваться все 89 элементов, известных к тому времени в природе, началось получение и частичное использование элементов, не известных тогда в природе – плутония, нептуния, калифорния и др.

Однако технофильность элементов зависит не только от их использования. По А.И. Перельману (1979 г.), технофильность элемента опре-

деляется как отношение ежегодной добычи элемента к его кларку. Если использовать этот показатель (далеко, кстати, несовершенный), то к числу наиболее технофильных элементов следует отнести углерод, хлор, рутений, висмут, свинец, теллур, затем – серебро, ртуть, медь, вольфрам, кадмий.

Влияние техногенеза на геохимию элементов проявляется в том, что изменяются формы нахождения и миграции элементов, возникают их техногенные аномалии. Для техногенеза характерен переход многих элементов (металлов) из соединений в свободные формы. Техногенные аномалии обычно представляют собой повышения (иногда очень резкие) концентраций определенных элементов в природных средах. Они могут располагаться как вблизи мест добычи элементов (причем концентрации элементов в аномалиях могут значительно превосходить природные их концентрации в залежах благодаря искусственному обогащению и т.п.), так и в районах интенсивного их потребления, переработки и т.п., где накапливаются различные промышленные, бытовые и другие отходы.

Техногенные геохимические аномалии, как правило, загрязняют окружающую среду – экосферу, оказывают важнейшее влияние на экологию. Отрасль геохимии – экологическая геохимия (экогеохимия) – занимается изучением влияния геохимических условий на развитие органического мира и человеческого общества (отчасти смыкается с биогеохимией). Экогеохимия имеет дело и с чисто природными явлениями (например, местные вариации концентраций иода и фтора, влияющие соответственно на развитие таких болезней как эндемический зоб и кариес зубов). Но в настоящее время главная задача экогеохимии – изучение экологического влияния техногенных геохимических аномалий. Эта задача приобретает, по-видимому, значение главного прикладного направления геохимии вообще.

Техногенные геохимические процессы, влияющие на миграцию элементов, можно подразделить (именно с позиции характера этого влияния на миграцию) на прямые и косвенные. Первые связаны прежде всего с добычей тех или иных элементов, с горной промышленностью (и отчасти с перерабатывающими отраслями – металлургией, химией). Различные сбросы промышленных отходов, "хвостов", утечки стоков служат начальными звеньями техногенных миграционных потоков тех или иных элементов в грунтовых водах, поверхностных водотоках, атмосфере и т.д.

Косвенные техногенные геохимические процессы меняют условия миграции в какой-либо среде сразу нескольких элементов, могут иметь глобальный характер. К таким глобальным процессам относятся накопления углекислого газа в атмосфере (тропосфере), восстановление озона в стратосфере, образование углеводородной пленки на поверхности гидросферы.

Процесс обогащения атмосферы диоксидом углерода особенно интенсивно протекает в XX в., что обусловлено сжиганием огромных масс органического топлива (угля, газа, нефти). Процесс этот по своим геохимическим последствиям в основном обратен процессу фотосинтеза. Накопление углекислого газа (по новейшим данным – еще и оксидов азота и некоторых других газов) ведет к так называемому парниковому эффекту, повышению температуры нижних слоев атмосферы. А это (т.е. изменение климата) вообще меняет геохимическую обстановку внешних геосфер и общие экологические условия. В результате ожидается таяние полярных льдов, поднятие уровня Мирового океана, затопление приморских территорий и т.д. В качестве мер предотвращения этих явлений рекомендуется сокращение сжигания органических топлив и сокращение сведения лесов. Всемирная конференция по атмосфере в 1988 г. предупредила о возможном потеплении климата. В Институте физики атмосферы АН СССР установлено, что процент "парниковых газов" в атмосфере (углекислый газ, оксиды азота) растет на 1,5 единицы в год.

Восстановление озона за счет выделяемых углеводородов и особенно за счет хлорфторуглеводородов и некоторых других искусственных продуктов ведет к разрушению озонового экрана, проникновению коротковолнового ультрафиолетового излучения в низы атмосферы, изменениям геохимических и экологических условий в биосфере (коротковолновая ультрафиолетовая радиация, как известно, губительна для живых тканей). Одна молекула фреона, по некоторым данным, может разрушить десятки тысяч молекул озона. Новейшие наблюдения показывают наличие разрывов озонового экрана, которые, по-видимому, увеличиваются (в Антарктике).

За 6 лет, с 1979 по 1985 г., содержание озона над областью Южного полюса, по данным Британской антарктической службы, снизилось на 40 %, т.е. снижалось на 6–7 % ежегодно (а с 1984 по 1985 г. – на 16 % !). Стало возможным говорить о "дыре" в озоновом слое площадью около 4 млн. км². Подобное явление, хотя и в меньших размерах (убыль озона 1–2 % в год), выявлено и над областью близ Северного полюса.

Однако в 1986 г. американские исследователи установили сезонность в изменениях содержания озона, видимо, связанную с особенностями атмосферной циркуляции в приполярных областях. Отмечено также сложное строение (в смысле распределения концентраций) озонового слоя атмосферы. Тем не менее проблема направленного во времени убывания озона ни коим образом не утратила своего значения.

Предполагается, что важнейшую роль в исчезновении озона играют галогидопроизводные углеводороды, используемые в виде фреонов (в холодильных и кондиционирующих установках), инсектицидов и т.д., которые благодаря большой летучести высоко поднимаются в атмо-

феру. В стратосфере под действием ультрафиолетового излучения они распадаются, выделяя галоиды, которые реагируют с озоном, восстанавливая его. Вероятна, например, такая реакция: $2\text{H} + 2\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Сходную с галоидоуглеводородами роль может играть оксид азота N_2O , появляющийся в выхлопах самолетов при высотных полетах: $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$.

Исследования нарушений озонового слоя в атмосфере продолжаются.

В соглашении, подписанном в 1987 г. в Монреале 24 государствами и Европейским сообществом, предусматривается замораживание применения хлорфторуглеводородов с 1989 г. Советский Союз ратифицировал монреальский протокол 1987 г. по веществам, разрушающим озоновый слой. Вместе с венской конвенцией 1985 г. об охране озонового слоя монреальский протокол закладывает международно-правовую основу для решения одной из важнейших глобальных проблем современности.

Наконец, процесс образования нефтяной пленки на поверхности морей (в результате утечек с танкеров, аварий и др.) ведет к нарушению массообмена (т.е. миграции элементов) между гидросферой и атмосферой. Дальние геохимические последствия этих техногенных явлений пока не совсем ясны, но во всяком случае очевидно, что они велики для геохимии как атмосферы, так и гидросферы. В первую очередь речь здесь должна идти о нарушении миграции таких веществ как O_2 и CO_2 .

Таким образом, глобальность техногенных геохимических процессов не вызывает сомнений. За сравнительно короткое геологическое время они привели уже к значительным изменениям геохимии внешних оболочек планеты, поэтому есть основания к выделению особого геологического периода — техногенового, или "пятеричного", следующего за антропогеновым, или четвертичным, что недавно предложено Г.И. Тер-Степаняном. Сейчас наблюдается начало этого периода.

§ 7. ГЕОХИМИЯ УГЛЕРОДА

Геохимия отдельных элементов составляет важный раздел геохимии. Здесь он будет рассмотрен на примере геохимии углерода, являющегося наряду с водородом главным элементом нефти и углеводородных газов.

Углерод — элемент четвертой группы периодической системы элементов (второго ряда); его порядковый номер (заряд ядра) 6, атомная масса 12,011.

Углерод почти всегда четырехвалентен. Атомы его могут связываться друг с другом в сложные длинные цепи, что обуславливает

огромное разнообразие соединений углерода и возможность образования очень больших молекул (полимеры). Это и является фундаментом органической химии, необходимым условием жизни, основой химии нефти.

В отличие от связей между двумя четырехвалентными атомами С связи одного атома С с двумя двухвалентными атомами О образуют полностью насыщенную молекулу диоксида углерода. Это соединение очень устойчиво и играет чрезвычайно важную роль в природе.

Количество углерода в Земле невелико: он даже не входит в число наиболее распространенных элементов Земли. Атомный кларк углерода для Земли в целом по новейшим данным (А. Браунлоу, 1984 г.) составляет около 0,1 %. В земной коре массовая доля углерода уже, по-видимому, несколько больше (0,14 %, по А.Б. Ронову и А.А. Ярошевскому, 1971 г.), а в осадочной оболочке значительно больше (около 1,4 %, по В.А. Успенскому, 1970 г.).

Углерод в природе находится частично в составе органических (углеводородистых) соединений, число которых чрезвычайно велико, но в основном (по массе) в виде сравнительно небольшого числа (около 200) неорганических соединений и в свободных формах.

Органические соединения в природе являются объектом особой ветви геохимии – органической геохимии.

Среди неорганических минералов углерода известны самородные формы (алмаз, графит), оксиды, карбонаты, сложные карбонаты (карбонатосиликаты, карбонатфосфаты и др.), карбиды.

В магматических и метаморфических породах преобладающая часть углерода присутствует в виде CO_2 (главным образом в форме газо-жидких включений). В осадочных породах углерод содержится в основном в составе карбонатов и органических веществ (соответственно около 80 и около 20 %). В гидросфере более 90 % углерода представлено в виде ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- и в виде CO_2 . В атмосфере почти весь углерод находится в составе CO_2 .

Общий круговорот (геохимический цикл) углерода в пределах Земли весьма сложен и распадается на ряд циклов. На рис. 1 показаны только главные направления миграции и геохимических превращений его.

Выделяют три главных цикла миграции углерода: жизненный цикл, седиментационно-денудационный цикл и метаморфический цикл. Жизненный цикл охватывает живое вещество суши и моря, углекислый газ в атмосфере, компоненты карбонатного равновесия (т.е. CO_2 , CO_3^{2-} и HCO_3^-) в гидросфере и осуществляется через фотосинтез, дыхание гетеротрофов, газообмен между атмосферой и морем. Через карбонатное равновесие ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ + \text{H}^+$) часть углерода в гидросфере выходит из жизненного цикла, давая начало карбонатной форме.

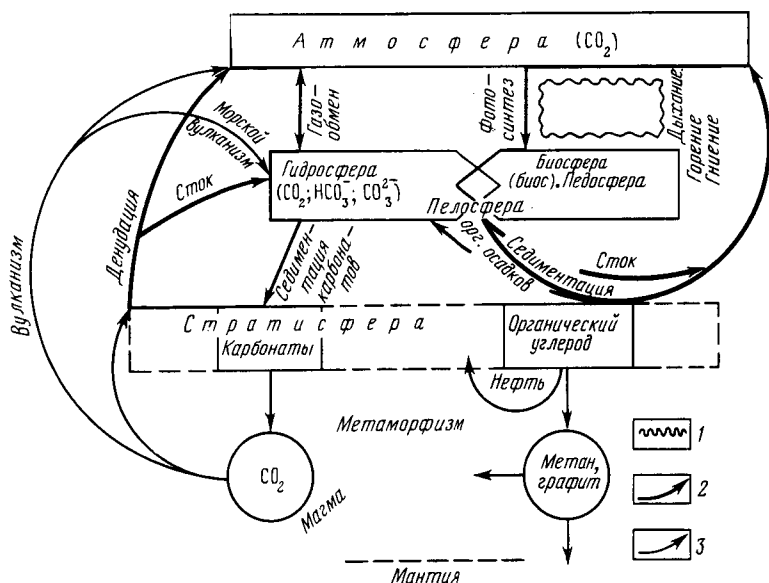


Рис. 1. Схема общего круговорота углерода в пределах Земли (по А.А. Карцеву, 1978 г.).

Циклы: 1 — жизненный; 2 — седиментационно-денудационный; 3 — метаморфический

Живое вещество (биос) играет громадную роль в круговороте углерода внешних геосфер. Подсчеты В.А. Соколова показали, что фотосинтез поглощает ежегодно $n \cdot 10^{12}$ т диоксида углерода и может исчерпать весь запас С в атмосфере уже за несколько лет, а в гидросфере за несколько тысяч лет (включая растворенные карбонаты и гидрокарбонаты).

Седиментационно-денудационный цикл углерода начинается с седиментации, в которой участвуют карбонаты и органический углерод остатков биоса суши и моря. Цикл заканчивается возвращением элемента в атмосферу и гидросферу в виде диоксида после прохождения через процессы денудации осадочных образований. Длительность цикла, по В.А. Успенскому, десятки миллионов лет. В этом цикле образуется нефть.

Метаморфический цикл углерода начинается при переходе осадочных пород в метаморфические, в ходе метаморфизма карбонатный С постепенно переходит в CO_2 , а органический — в основном в графит. Завершение цикла идет двумя путями. Первый заключается в денудации метаморфических и магматогенных пород при центробежных тектонических движениях, углерод в виде CO_2 переходит в гидросферу и атмосферу. Второй путь — вулканизм, приводящий к тем же

результатам. Длительность метаморфического цикла, по В.А. Успенскому, измеряется сотнями миллионов лет.

Как и два предыдущих цикла, метаморфический цикл разомкнут и в сторону внутренних частей планеты: в него вовлекается и мантийный углерод. Однако эти звенья планетарного круговорота углерода пока остаются малоизученными. Здесь необходимо напомнить, что в глубинных геосферах кларки углерода много меньше, чем во внешних.

Следует подчеркнуть, что описанный круговорот С в пределах Земли (в котором, кстати сказать, важную роль стали играть и техногенные процессы) существовал в таком виде отнюдь не на всем протяжении истории нашей планеты: он стал таким примерно к концу протерозойской эры. До возникновения жизни, на абиогенном этапе развития Земли, в круговороте углерода отсутствовал жизненный цикл, другие циклы тоже имели иной вид. С возникновением жизни начался биогенный этап развития Земли, однако на его первом подэтапе (архей – протерозой) геохимия углерода внешних геосфер тоже еще сильно отличалась от более поздней – фанерозойской. Первичные организмы (эобионты) были гетеротрофами, т.е. питались готовыми органическими веществами (в то время – абиогенными). Поэтому первый подэтап биогенного этапа развития Земли можно называть гетеротрофным подэтапом. Фотосинтеза (точнее биофотосинтеза) еще не было.

Существенное изменение геохимических условий (развития Земли вообще и миграции углерода, в частности) началось с появлением автотрофных фотосинтезирующих организмов. Развитие процессов фотосинтеза привело к замене углекислой атмосферы кислородной, к появлению озонового экрана для коротковолновой космической радиации, к исчезновению абиогенных органических веществ и возникновению карбонатного осадконакопления. Геохимическая функция углерода возросла, он стал важным порообразующим элементом. Начался автотрофный подэтап геохимической истории углерода.

Эволюция геохимического круговорота С продолжалась и в фанерозое. Так, начиная с девона, с развитием наземной растительности сокращалась роль гидросферы как единственной геосферы, в которой происходили процессы фотосинтеза и поглощения CO_2 . В течение всего фанерозоя росло абсолютное и относительное количество органического (иначе – некарбонатного) углерода в осадочной толще.

В геохимии углерода важное значение имеют различия его изотопов.

§ 8. ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ

Геохимия изотопов – особенно интенсивно развивающаяся в последние десятилетия отрасль геохимии. Большое значение она приобрела и в поисках нефти и газа.

Как известно, изотопы представляют собой атомы одного и того же химического элемента с различными атомными массами. Различают изотопы радиоактивные и стабильные, геохимическое значение тех и других неодинаково. В настоящее время, по данным Й. Хёфса, известно около 300 стабильных изотопов и более 1200 радиоактивных. Большее число изотопов характерно для элементов с четными значениями атомного номера.

Разделение (фракционирование) изотопов в природе (без учета процессов радиоактивного распада) происходит при процессах диффузии, испарения, дистилляции, кристаллизации, при биохимических процессах.

Теоретическое и практическое значение геохимии изотопов (или изотопной геохимии) весьма велико. Изучение геохимии радиоактивных изотопов используется для абсолютной геохронологии, при поисках залежей руд радиоактивных элементов. Изучение распределения в природе различных стабильных изотопов позволяет уточнять генезис тех или иных образований, что важно для поисковой геохимии, для экологической геохимии, для решения некоторых других проблем (даже археологических).

Чаше приходится иметь дело с существенными концентрациями двух изотопов одного элемента (практически резко преобладает один изотоп). В таком случае содержание изотопа, присутствующего в меньшем количестве, обозначается δ :

$$\delta = [(C_{\text{обр}}/C_{\text{ст}}) - 1] \cdot 10^3, \%$$

где $C_{\text{обр}}$ – изотопное соотношение в исследуемом образце; $C_{\text{ст}}$ – такое же соотношение в стандартном образце.

Стандарты, используемые при изотопном анализе водорода, углерода, кислорода и серы, приведены в табл. 11.

Геохимия изотопов отдельных элементов будет рассмотрена здесь на примерах углерода и серы.

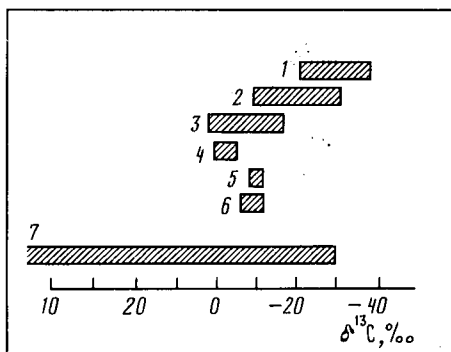
Распространенность в природе трех изотопов углерода резко различна: относительная распространенность изотопа ^{12}C составляет 98,9 %, изотопа ^{13}C – 1,1 %, изотопа ^{14}C – 10^{-10} % (т.е. распространен-

Таблица 11

Элементы	Стандарты	Обозначения
H	Стандартная среднеокеаническая вода	SMOW
C	Belemnite americana из свиты Пи-Ди, шт. Южная Каролина (США)	PDB-1
O	Стандартная среднеокеаническая вода	SMOW
S	Троилит из железного метеорита Каньон-Дьябло	CD

Рис. 2. Соотношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в наиболее распространенных природных веществах (по И. Хёфсу, 1983 г.):

1 – ОВ осадочной толщи; 2 – организм; 3 – пресноводных карбонатах; 4 – морских карбонатах; 5 – CO_2 атмосферы; 6 – карбонатах, алмазах; 7 – внеземных веществах



ность третьего изотопа ничтожна). Превые два изотопа С стабильны, третий радиоактивен.

Обычно в геохимии углерода изучается соотношение стабильных изотопов, а для характеристики относительных их содержаний пользуются величиной $\delta^{13}\text{C}$. Соответственно в приведенную выше формулу в качестве величины C подставляют отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Таким образом, для углерода формула принимает вид:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{обр}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{ст}}} - 1 \right] 10^3, \text{‰}.$$

Величины δ положительные, если содержание более тяжелого изотопа ^{13}C в исследуемом образце больше, чем в стандартном, и наоборот.

Основные данные о величинах соотношения стабильных изотопов С в различных геологических образованиях приведены на диаграмме рис. 2. Максимальные концентрации изотопа ^{13}C присущи веществам с кислородными связями углерода – карбонатам и CO_2 , минимальные – веществам, в которых особенно развиты углерод-водородные связи (нефть и т.п.). Особо следует отметить, что на диаграмме рис. 2 не показаны природные углеводородные газы (в болотах, осадочных образованиях, газовых залежах и т.д.), состоящие, как правило, в основном из метана. Для этих газов характерны наиболее низкие величины $\delta^{13}\text{C}$ – до -80 ‰ (т.е. выходят далеко за пределы шкалы на рис. 2).

Наблюдаемые на рис. 2 закономерности объясняются процессами фракционирования изотопов при круговороте углерода в природе. Главную роль при этом играет фракционирование при биосинтезе. При усвоении углерода живым веществом связывается преимущественно ^{12}C , поэтому живое вещество и его производные (органическое вещество осадков, уголь, нефть, метан) характеризуются относительно низкими содержаниями ^{13}C по сравнению с источниками усваиваемого организмами углерода.

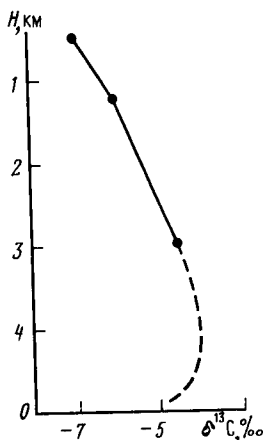


Рис. 3. Кривая изменения изотопного состава углерода в метане с глубиной залегания H (по В.С. Лебедеву и др., 1973 г.)

Особый интерес для геохимических методов поисков залежей нефти и газа представляет изотопный состав углерода метана. На рис. 3 показано изменение изотопного состава C в метане с глубиной залегания осадочных толщ; точки отвечают средним значениям, рассчитанным по большому числу определений для крупных интервалов глубин. Уменьшение доли изотопа ^{13}C в метане с глубиной объясняется тем, что на сравнительно небольших глубинах, примерно до 1,5 км, велика доля метана биохимического генезиса (метановое брожение клетчатки и т.п.).

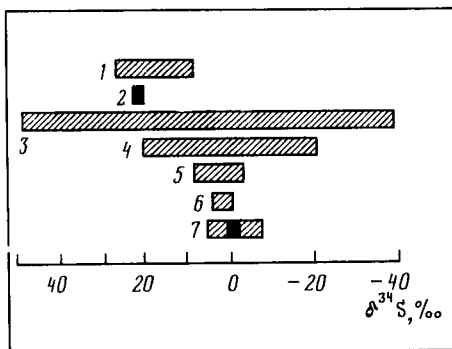
Специфический интерес вызывает изотоп ^{14}C , так называемый радиоуглерод. Атомы ^{14}C образуются в верхних слоях атмосферы при реакциях нейтронов (образованных, в свою очередь, космическим излучением) с азотом: $^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$.

Атомы ^{14}C нестабильны и превращаются в ^{14}N при β -распаде. Радиоуглерод, соединяясь с кислородом, входит в состав диоксида углерода $^{14}\text{CO}_2$. Вместе с обычным диоксидом углерода ($^{12}\text{CO}_2$) последний участвует в процессе фотосинтеза. Все живое имеет то же отношение $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, что и атмосфера. После отмирания организмов радиоактивный распад приводит к уменьшению содержания ^{14}C , постоянство $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ нарушается. На этом и основана углеродная геохронология. Однако, поскольку период полураспада ^{14}C сравнительно короткий (5730 лет), метод применим лишь для "молодых" объектов (моложе 70 тыс. лет). Обычно радиоуглерод определяется в таких объектах, как древесина, древесный уголь, торф, а также раковины, кости, бумага, ткань, пергамент, волосы. Метод незаменим в археологии.

Своеобразна геохимия изотопов серы. Сера имеет четыре стабильных изотопа: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S , из которых первый и третий составляют подавляющую массу атомов серы (соответственно 95 и 4 %).

Рис. 4. Соотношение $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в некоторых геологически важных объектах (по Й. Хёфсу, 1983 г.):

1 — сульфатах, эвапоритах; 2 — воде океана; 3 — осадочных породах; 4 — метаморфических породах; 5 — гранитах; 6 — базальтах; 7 — внеземном веществе



Главное значение для геохимии имеет изотопное отношение $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, выражаемое через $\delta^{34}\text{S}$. Эта величина для различных геологических образований показана на рис. 4. Можно заметить, что относительное обогащение изотопом ^{34}S отмечается в гидросфере, большей части осадочных пород, в том числе во всех сульфатных, а также в части метаморфических пород и гранитов (эти две последние категории получают серу из осадочных образований).

На фракционирование изотопов серы в природе наибольшее влияние оказывает реакция восстановления сульфатов, являющаяся, как известно, одной из важнейших для геохимии нефти и обычно идущая биохимическим путем. Сульфиды, возникшие в результате биохимического (бактериального) восстановления сульфатов, обеднены ^{34}S по сравнению с сульфатами. Осадочные породы, содержащие в основном сульфидную серу, составляют правую часть полосы "осадочные породы" на рис. 4. По А.И. Тугаринову, биохимическое фракционирование оказывает решающее воздействие на геохимию изотопов серы в земной коре, что доказывает огромную роль биогеохимических процессов в геохимии литосферы.

Большой интерес представляет также изотопный состав кислорода — преобладающего элемента верхних оболочек Земли.

В гидросфере, по данным Г. Сиборга с соавторами, средний изотопный состав кислорода такой, ‰: ^{16}O 99,757; ^{17}O 0,039; ^{18}O 0,204. Колебания этих чисел до 4 ‰ зависят от процессов изотопного обмена, дистилляции, конденсации, биогеохимических.

Одна из важнейших реакций изотопного обмена кислорода — обмен кислородом между водой и карбонатами: $\text{H}_2^{18}\text{O} + (1/3)\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-} = \text{H}_2^{16}\text{O} + (1/3)\text{C}^{18}\text{O}_3^{2-}$. В результате этой и сходных реакций ^{18}O концентрируется в карбонатах, сульфатах и некоторых других солях. Эти процессы усиливаются с понижением температуры. Основываясь на последнем обстоятельстве, Х. Юри предложил кислородный метод определения палеотемператур древних морей. По С. Эпштейну, Х. Юри и другим исследователям, температура воды моря связывается с изо-

топным составом кислорода воды корреляционным уравнением: $t = 16,5 - 4,3\delta + 0,14\delta^2$, где $\delta = [(R_{\text{пр}}/R_{\text{ст}}) - 1]1000$; R – отношение числа молекул $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ к числу молекул C^{16}O_2 в пробе и стандарте.

Кислородный метод реконструкции палеотемператур, предложенный еще в 50-х годах, успешно применяется и в настоящее время.

Геохимия изотопов некоторых других элементов – азота, инертных газов – будет рассмотрена в гл. IV.

§ 9. ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Органическая геохимия изучает распределение и преобразование органических (углеводородных) соединений вне живой материи – в гидросфере, атмосфере, педосфере, пелосфере, литосфере. В задачу органической геохимии входит прослеживание компонентов живой материи после отмирания организмов, изучение состава которых при жизни относится к сфере биохимии. Органическая геохимия поставляет факты для познания генезиса и поисков горючих и других полезных ископаемых, палеонтологии, изучения биохимической эволюции, микробиологии, гидробиологии, агрохимии и т.д.

Органические вещества в том или ином количестве встречаются повсюду во внешних геосферах (атмосфере, гидросфере) и в верхней части литосферы (осадочной оболочке). Присутствуют они и в магматических породах, и в метеоритах.

В нижних слоях атмосферы органические соединения представлены главным образом прижизненными выделениями растений – фитонцидами. Их количество в воздухе, например, молодых сосняков в жаркий день может достигать нескольких миллиграммов на 1 м^3 воздуха. В состав фитонцидов входят терпены, альдегиды, эфиры и другие соединения, придающие воздуху различные ароматы.

В гидросфере содержание органических веществ составляет несколько миллиграммов на литр. Они присутствуют в разных формах по Е.А. Романкевичу, соотношение органических веществ в виде истинного раствора, коллоидов и взвеси в океане составляет 60:10:1. Во внутренних морях и заливах концентрация органического вещества достигает максимума, например, в зал. Кара-Богаз-Гол – более 50 мг/л. В реках содержание органических соединений тоже повышено – до 20 мг/л и более.

Основная масса органического вещества на Земле сосредоточена в осадочной оболочке.

Педосфера (почвенный слой) составляет очень небольшую долю стратисферы, но отличается высоким содержанием органического вещества (почвенного гумуса) и значительной интенсивностью его преобразования. Среднее содержание гумуса в почвах лишь немного более 1 %, но в богатых почвах, черноземах, может превышать 20 %.

Субэаральные почвенные горизонты в геологическом отношении

обычно являются эфемерными образованиями, очень редко захороняются. Иное дело – их субаквальные аналоги – илы, образующие пелосферу. Они служат родоначальниками осадочных пород и поэтому рассматриваются совместно с последними в гл. II. Среднее содержание (кларк) органического вещества в обычных осадочных (т.е. негорючих) породах, по Н.Б. Вассоевичу и др., составляет около 0,8 % по массе.

По данным Э. Дегенса и Дж. Ройтера, в современных морских осадках (пелосфере) содержание важнейших биоорганических соединений следующее, части на 1 млн.: углеводороды – $n \cdot (10^1 \div 10^3)$, аминокислоты – $n \cdot (10^2 \div 10^3)$, сахара – $n \cdot (10^1 \div 10^4)$, пигменты – $n \cdot (10^1 \div 10^2)$, кислород, азот, серосодержащие соединения (в сумме) – $n \cdot x (10^2 \div 10^3)$. Имеются и другие классы биоорганических соединений.

В водах земной коры присутствие органических компонентов тоже повсеместное. По данным В.М. Швеца, кларки органического углерода грунтовых вод около 27 мг/л, межпластовых вод около 48 мг/л.

Как известно, основную массу живого вещества составляют (не считая воды) белки, углеводы, жиры, воски и лигнин. В подчиненных количествах присутствуют пигменты, витамины, смолы. После отмирания организмов все эти соединения претерпевают химические превращения и распадаются. В табл. 12, составленной по данным А. Браунлоу, приведены некоторые продукты превращения биохимических компонентов в гидросфере, педосфере и пелосфере.

Данные табл. 12 далеко не полные. Кроме того, следует иметь в виду, что указанные в таблице конечные продукты далеко не все могут считаться конечными, они претерпевают и дальнейшие превращения.

Таблица 12

Вещества живых организмов	Промежуточные продукты разложения	Конечные продукты в природных водах (органические)
Протеины	Полипептиды, аминокислоты	Пептиды, аминокислоты, мочевина, фенолы, индол, жирные кислоты, меркаптаны
Липиды	Жирные кислоты, глицерол, углеводороды	Алифатические кислоты, углеводороды
Углеводы	Олигосахариды, моносахариды, хитин, спирты, полигидроксил, кислоты	Глюкоза, фруктоза, рибоза, галактоза, ксилоза
Порфирины и растительные пигменты	Хлорин, фосфитин, углеводороды	Пристан, каротиноиды
Сложные вещества, образовавшиеся при превращении промежуточных продуктов разложения (хиноны, аминокислоты и др.)		Гумусовые кислоты, фульвокислоты, меланоидины, таниновые вещества и др.

Можно привести некоторые количественные данные. Так, аминокислоты содержатся в почве в количестве до 0,2 мг/г, в водах морей и озер до 0,1 мг/л (до 40 % приходится на орнитин и серин), в современных морских осадках до 0,5 мг/кг (главным образом аргинин, лизин и β -аланин). В морских и озерных водах содержание сахаров (глюкозы и пр.) составляет до 0,02 мг/л. В некоторых илах на углеводы приходится до 40 % всего органического вещества (на сахара – до нескольких миллиграммов на килограмм).

Гуминовые кислоты составляют, % на органическое вещество: в почвах до 35, в торфах до 80, в сапропелях до 40. Большая их часть образуется из продуктов распада лигнина.

Большой интерес в органической геохимии представляют металлоорганические и вообще элементоорганические соединения. Они играют важную роль в миграции многих элементов (преимущественно в водных растворах).

Образование различных металлоорганических соединений может происходить как в живом веществе, так и в неживой природе. Так, отдельные типы, классы, роды, виды растений и животных являются концентраторами определенных элементов: асцидии содержат ванадий в количестве до 1 % на сухую массу (концентрация в $n \cdot 10^7$ раз больше по сравнению с морской водой), в медузах количество меди достигает почти $n \cdot 10^{-2}$ % (концентрация в $n \cdot 10^7$ раз больше, чем в морской воде) и т.д. После отмирания и захоронения остатков организмов накопленные в их веществе элементы могут обуславливать относительно высокие концентрации последних в органических компонентах почв, осадков, водных растворов, осадочных пород, углей.

Другой путь концентрации металлов и некоторых других элементов в органических соединениях в гидросфере и литосфере – адсорбция их органическими веществами из растворов. Такие процессы идут в почвах, торфах, морских илах, водоносных коллекторах и т.д. Известны результаты этих процессов в виде ассоциации урана и германия с гуминовыми кислотами в углях, комплексов гуминовых кислот и фульвокислот с железом и др.

Большинство природных элементоорганических соединений, по видимому, имеет комплексный характер (следует отметить, что вообще их строение изучено слабо). Установлена, например, значительная устойчивость комплексных соединений фульвокислот таких металлов, как железо, медь, свинец, никель.

Следует отметить значение металло(элементо)органических соединений при геохимических поисках различных полезных ископаемых, в том числе нефти, в экологической геохимии при контроле загрязнений окружающей среды.

При геохимических поисках залежей металлов проводятся так называемые металлотрические съемки, при которых фиксируются и

металлы в металлоорганических соединениях, частично являющиеся продуктами рассеяния соответствующих залежей. При геохимических поисках залежей углеводородов наличие металлоорганических соединений может служить только косвенным поисковым признаком. Тем не менее при литогеохимических исследованиях в нефтегазопоско-вых целях им также уделяется некоторое внимание.

§ 10. ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ

Все рассмотренные выше геохимические процессы входят в геохи-мический круговорот вещества, или геохимический цикл. Основы учения о геохимическом цикле разрабатывались И. Лукашевичем, А. Холмсом, Т. Бартом и др. Из схемы геохимического цикла (рис. 5),

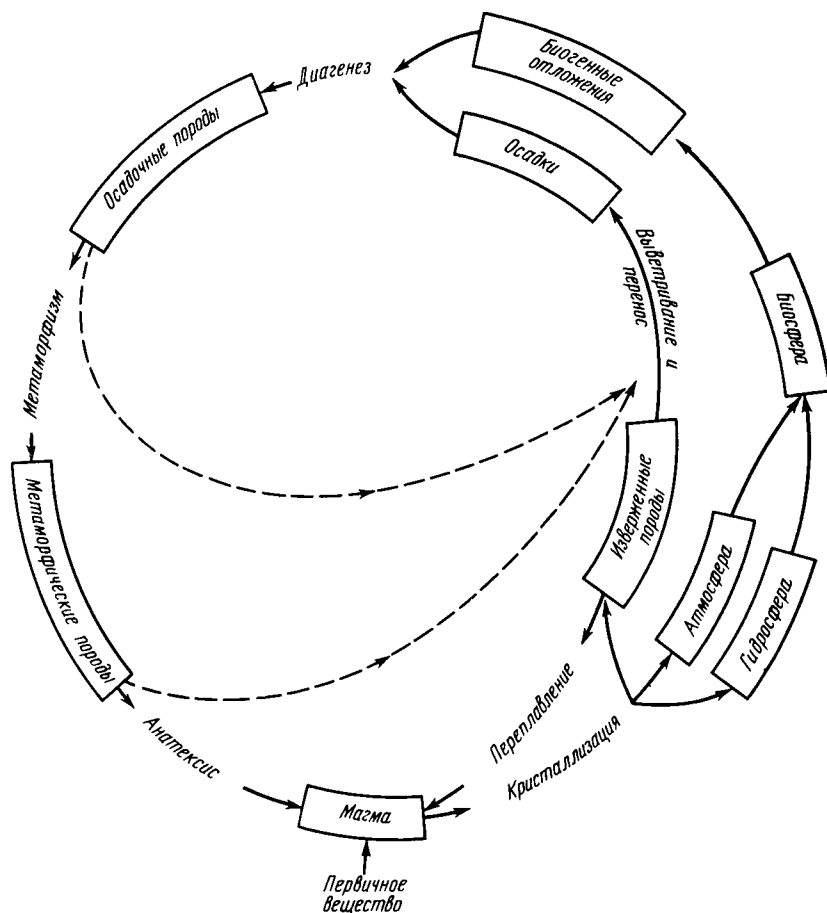


Рис. 5. Геохимический цикл (по Б. Мейсону, 1971 г.)

Таблица 13

Вещества (ход круговорота)	Время круговорота, годы
Диоксид углерода атмосферы (через фотосинтез)	6–7
Кислород атмосферы (через фотосинтез)	4500
Азот атмосферы (путем окисления электрическими разрядами, фотохимическим путем, биофиксацией)	$\sim 10^7$
Вода океана (путем испарения)	$\sim 10^6$
Вещество континентов (путем денудации)	$\sim 10^8$

охватывающего внешние геосферы (для внутренних геосфер представления слишком гипотетичны), видно, что внутри так называемого большого цикла или круговорота можно выделить малые циклы, охватывающие вещество Земли не глубже метаморфической оболочки (метаморфический цикл), осадочной оболочки (осадочно-денудационный цикл) и т.д.

Исходя из строения геохимических циклов, можно определять время полного геохимического круговорота того или иного вещества. Результаты подобных исследований для некоторых веществ, полученные Г.В. Войткевичем, приведены в табл. 13.

Характер геохимических процессов и геохимического цикла в целом в течение геологической истории развития Земли претерпевал некоторые изменения. Во-первых, изменялся элементный состав Земли. Это происходило, с одной стороны, в результате обмена веществ с космосом, с другой стороны, вследствие процессов радиоактивного распада и сопутствующих им процессов, а также ядерных реакций. Поступление вещества из космоса шло с метеоритами, космическими лучами, потеря — путем диссипации в космос наиболее легких элементов (например, гелия). Очень большое влияние на эволюцию кларков элементов оказала радиоактивность. Так, по Г.В. Войткевичу, 3 млрд. лет назад концентрация ^{238}U на Земле была на 25 % больше, чем сейчас, ^{235}U в 18 раз больше, ^{40}K в 5 раз, ^{40}Ar весь возник за счет радиоактивного распада в процессе развития нашей планеты.

Во-вторых, изменялся и состав участвующих в геохимическом круговороте химических соединений. Это хорошо заметно, например, при переходе от абиогенного этапа развития Земли к биогенному (появление O_2 , органических соединений и т.д.). Особенно много новых веществ появляется в результате техногенеза.

Все это влияет и на структуру геохимических циклов, появляются новые циклы (биогеохимический цикл).

Контрольные вопросы

1. Каковы основные практические приложения геохимии?
2. Какие факторы влияют на распределение химических элементов в Земле?

3. Какие процессы имеют наиболее важное значение для геохимии литосферы?
4. Что такое геохимический барьер? Какова роль геохимических барьеров в образовании залежей полезных ископаемых?
5. Какие условия благоприятствуют гипергенным процессам в земной коре?
6. Какие химические элементы доминируют в гидросфере и как можно объяснить накопление их там?
7. Назовите наиболее устойчивые микрокомпоненты и примеси в атмосфере.
8. Назовите наиболее биофильные химические элементы.
9. Какие биогеохимические процессы имеют наибольшее значение для эволюции внешних геосфер?
10. Чем занимается экологическая геохимия?
11. Где образуются техногенные геохимические аномалии элементов?
12. Как изменялся геохимический круговорот углерода на протяжении истории Земли?
13. Где происходит фракционирование изотопов углерода?
14. Каковы пути образования металлоорганических соединений в природе?

Глава II

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Согласно теории органического происхождения нефти и газа источником углеводородов является рассеянное органическое вещество (РОВ) осадочных пород субаквального происхождения.

Исследование РОВ позволяет выявить в разрезе изучаемых отложений комплексы пород, способные генерировать нефть и газ, а также установить следы миграции углеводородов.

Первое направление исследований – проведение региональных работ с целью выделения в разрезе нефтегазопродуцирующих толщ, выявления очагов генерации углеводородов и установления путей их миграции. Вторым направлением является применение геохимических исследований для подсчета запасов углеводородов в недрах Земли. И, наконец, третье направление связано с выявлением прямых признаков нефтегазоносности в регионах. В общем эти исследования направлены на прогнозирование залежей нефти и газа на основании геохимических критериев.

Выделение в изучаемом разрезе толщ пород, способных генерировать углеводороды, представляет собой проблему первостепенной важности для нефтяной геологии. Только правильные представления об условиях образования нефти и выделение отложений, генерирующих ее, позволяют надежно обосновать поиски этого важнейшего

полезного ископаемого и повысить эффективность дорогостоящих геологопоисковых и разведочных работ на нефть и газ.

Нефтегазопродуцирующие свойства органического вещества зависят от двух процессов: диагенеза – подготовительного этапа нефтегазообразования и катагенеза – его заключительного этапа. Поэтому при выделении нефтегазогенерирующих толщ необходимо устанавливать изменения состава РОВ, связанные как с диагенезом, так и с катагенезом.

Выделение в разрезе и по площади нефтегазопроизводящих толщ позволяет также подойти к количественной оценке перспектив нефтегазоносности и к их раздельному прогнозированию. В настоящее время как в Советском Союзе, так и за рубежом, накоплен большой фактический материал, позволяющий в глобальном масштабе оценить степень обогащенности осадочных пород органическим веществом в широком стратиграфическом диапазоне – от докембрия до современных осадков. Практически такие сведения имеются по осадочным комплексам, выполняющим все впадины, представляющие интерес для нефтепоисковых работ.

Детальные исследования состава органического вещества осадочных пород проводятся в сравнительно ограниченном объеме и не на всех территориях. Однако на основе имеющихся результатов уже можно судить о составе и строении рассеянного органического вещества в породах, его эволюции в литогенезе, о возможных масштабах генерации и эмиграции углеводородов из нефтематеринских отложений.

Накопленные в мировой литературе сведения о составе и распределении рассеянного органического вещества в осадочных породах позволили выявить ряд общих закономерностей эволюции органического вещества в литогенезе, раскрыть причинно-следственные связи соотношений между основными геологическими процессами и условиями накопления и преобразования нефтематеринского органического вещества в породах.

Как известно, подавляющая часть нефти и газа приурочена к осадочным породам. Однако осадочные породы являются не только вмещителем – коллектором этих полезных ископаемых, но и их основным генератором. Органические соединения, присутствующие в рассеянном состоянии в осадочных породах субаквального, в основном морского происхождения, – главный источник нефтяных углеводородов. Но прежде чем эти углеводороды образовали скопления нефти и газа, они прошли сложную геохимическую историю вместе с вмещающими их породами и другими компонентами ОВ – от отложившихся на морском дне высокообводненных осадков до стадии литифицированных осадочных пород.

В геохимической истории превращения органического вещества

осадочных пород можно выделить две основные стадии: 1) биохимическое преобразование ОВ, начинающееся при его образовании – седиментогенезе и заканчивающееся в диагенезе; 2) термокаталитическое (абиогенное) преобразование ОВ (катагенетическая стадия), происходящее при погружении осадочных пород. Для каждой из этих стадий характерны свои действующие факторы и источники энергии.

§ 1. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ДИАГЕНЕЗЕ И КАТАГЕНЕЗЕ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Диагенетическое преобразование органического вещества. Рассеянное органическое вещество представляет собой неизбежный отпечаток биосферы, наследуемый осадочными породами.

Как живое вещество биосферы, существующее в рассеянном состоянии, так и отходы, выходящие из биогенного круговорота биосферы, попадают в осадки обычно в дисперсном состоянии. Наиболее характерным элементом органического вещества является органический углерод, на долю которого приходится более 50 % РОВ. Поэтому о содержании РОВ можно судить прежде всего по концентрации органического углерода $C_{орг}$.

Прежде чем войти в состав донных отложений ОВ проходит длительный и сложный путь. В результате различных воздействий, прежде всего биогенных, в осадок попадает органический материал, существенно отличающийся от исходного живого вещества.

По групповому составу органическое вещество современных осадков принадлежит к той же группе веществ, что и рассеянное вещество ископаемых осадочных пород. На стадии седиментации и в раннем диагенезе осадков на базе исходного живого вещества возникает новая форма биокосной материи – ископаемое дисперсно рассеянное органическое вещество.

Аналитическим путем оно разделяется на следующие фракции:

1) битумоиды – вещества, растворимые в нейтральных органических растворителях, в состав которых входят метановые, нафтеновые и ароматические углеводороды, смолы, асфальтены;

2) гуминовые кислоты, извлекаемые (после кислотной обработки) водной щелочью;

3) нерастворимое органическое вещество, прочно связанное с минеральным скелетом осадка.

Кроме указанных компонентов в составе РОВ присутствуют производные различных пигментов (хлорофиллоподобные соединения и каратиноиды), липоидоподобные вещества, ряд аминокислот, но все эти соединения составляют лишь небольшую долю в общем содержании органического вещества пород. Например, выход фракции битумоидов обычно варьирует от долей процента до 10 % на все дисперсное органическое вещество. Нерастворимая часть составляет 40–95 %, обычно не менее 80 %.

Основным источником органического вещества является автохтонное живое вещество (т.е. вещество, образующееся в данном бассейне), преобладающую роль в котором играют планктонные организмы. Фитопланктон благодаря фотосинтезу образует из элементов неорганической среды органическое вещество. Созданное путем фотосинтеза органическое вещество представляет собой первичный пищевой ресурс, за счет которого непосредственно или косвенно существует все животное население бассейнов. Между различными организмами существуют активные пищевые цепи, начальным звеном которых является это органическое вещество.

Помимо живого автохтонного вещества осадков в бассейне может быть и аллохтонное вещество, поступающее извне. В питании бассейнов аллохтонным органическим веществом ведущая роль принадлежит рекам. Однако доля этой органической материи даже во внутренних бассейнах не превышает 2–3 %.

Преобладающей частью органического вещества речных вод являются гуминовые соединения. Они обладают высокой биологической устойчивостью, в значительной мере уже преобразованы и обеднены белковыми соединениями. Наряду с органическим веществом, образовавшимся из животных и растительных остатков, речные воды, размывая почвенный покров и осадочные породы, выносят уже глубоко преобразованное органическое вещество, прочно связанное с минеральными частицами. В последнее время к природному ОВ в осадках добавились органические соединения, попадающие в него в результате деятельности человека, в том числе и нефтяные углеводороды.

Прежде чем попасть в осадок, все живое вещество в морских и океанских бассейнах неизбежно проходит сложные пищевые цепи, подвергается бактериальному воздействию и в результате этого не только убывает, но и перестраивается, что сопровождается существенным изменением его химического состава.

Выпавшие в результате седиментации на дно минеральные и органические частицы представляют собой суспензию, подавляющую часть составляет жидкая фаза – грунтовый раствор. Между отдельными компонентами этой системы в результате воздействия донных животных и бактерий осуществляется сложное взаимодействие, в результате чего существенно изменяются физические, физико-химические свойства осадков, соотношения элементов с переменной валентностью и преобразуется состав жидкой фазы.

Окислительно-восстановительный потенциал (E_h) и щелочно-кислотные условия среды (pH) определяют соотношение элементов с переменной валентностью и в зависимости от значения этих показателей происходит локализация или рассеяние элементов. От указанных параметров зависят не только химические, но и биологические процес-

сы, в частности, они обуславливают соотношение между аэробными и анаэробными микроорганизмами.

Главным и единственным источником энергии восстановительного преобразования осадков служит органическое вещество, которое при этом частично окисляется до исходных минеральных форм.

Изменение физико-химических условий в осадках отражается в закономерном образовании ряда аутигенных минералов. Различные аутигенно-минералогические формы возникают в определенной последовательности, в соответствии с напряженностью окислительно-восстановительного состояния системы. Наиболее чутко на изменение этого состояния реагируют аутигенные минералы железа. Соотношение между аутигенно-минералогическими формами контролируется в первую очередь количеством органического вещества и его лабильностью.

Преобразование ОВ уже в водной толще осуществляется достаточно энергично. В органическом детрите из поверхностных океанических вод обнаружены смолы и асфальтены, а среди углеводородов – не только метановые, но и нафтеновые, и ароматические. Следовательно, органическое вещество даже поверхностных вод характеризуется рядом свойств, отличающих его по биохимическому составу от исходных организмов и сближающих с ископаемой органической материей осадков.

В преобразовании органического вещества осадков на ранних этапах диагенеза ведущая роль принадлежит биохимическим процессам. Особенно интенсивно протекают эти процессы в начальные моменты существования осадков, т.е. в илах, в пределах верхних десятков сантиметров, где для этого имеются более благоприятные условия (обводненность осадка, более свежее ОВ и др.).

Выпадающее из водной толщи органическое вещество подвергается преобразованию донным населением бассейнов, для которого оно является источником пищи. Помимо бентоса ОВ активно перерабатывается бактериальным населением осадков.

Процесс преобразования органического вещества, начатый в осадках различными живыми организмами, затухая, продолжается и после их отмирания. Благодаря присутствию свободных ферментов, сохраняющихся в осадках после гибели организмов, в отложениях может идти дальнейшее преобразование органического вещества под их воздействием. Однако в целом РОВ на стадии диагенеза никогда не распадается полностью и более половины его выходит из этой стадии.

Наиболее общей закономерностью распределения органического вещества в осадочных образованиях является возрастание его концентрации с увеличением дисперсности отложений. Эта связь по существу отражает ведущую роль гидродинамического фактора в процессе седиментации.

Распад органического вещества, подвергающегося преобразованию, может быть оценен по методу, предложенному Н.М. Страховым, — путем определения затрат на редукцию соединений железа. Образование различных аутигенно-минералогических форм железа происходит в строгом соответствии с напряженностью окислительно-восстановительного состояния системы. Изменение же уровня окислительно-восстановительного состояния осадка находится в прямой зависимости от распада органического вещества. Известно, что изменение E_h системы на 100 мВ соответствует изменению свободной энергии примерно в $20,95 \cdot 10^6$ Дж(кг · К) органического вещества. Баланс аутигенно-минералогических форм в осадочных образованиях морского происхождения есть функция от количества органического вещества, присутствующего в осадке к началу редукции железа. Поэтому, зная содержание в осадках диоксидных форм железа, можно оценить количество органического углерода, затраченное на их редукцию, а следовательно, и исходную концентрацию органического вещества.

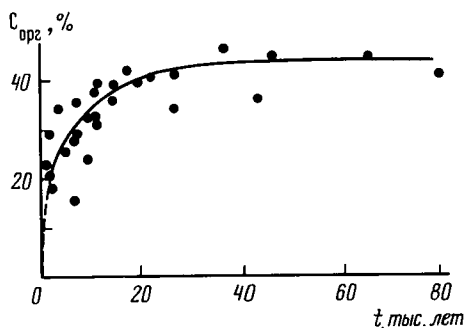
Следует указать, что полученные результаты будут несколько ниже действительной величины, так как некоторая часть органического вещества разрушилась, не участвуя в редукции, а также пошла на восстановление других элементов семейства железа и избыточных масс сульфат-иона. Эти дополнительные количества органического вещества весьма невелики по сравнению с его расходом на редукцию железа.

Разложение органического вещества в толще донных отложений протекает неравномерно. Наиболее интенсивно оно осуществляется в верхних 1,5–2 м осадков, ниже процесс распада затормаживается.

Изменение доли u органического вещества, пошедшего на редукцию, во времени t можно аппроксимировать логарифмической функцией $u = \lg t (0,126 \pm 0,032)$. Наибольшая скорость включения органического вещества в редукционные процессы, судя по характеру аппроксимирующей кривой (рис. 6), наблюдается на ранней стадии диагенеза осадков. Для осадков возраста 1000 лет относительная доля органического вещества, затраченного на редукцию, составляет 20 %, дальнейшее же увеличение этой доли еще на 20 % происходит только через 20 000 лет.

Дифференцирование рассмотренной формулы позволяет получить выражение для скорости включения органического вещества в редукционные процессы, которая является функцией времени. Замедление скорости включения органического вещества в редукционные процессы с увеличением возраста осадка также можно выразить уравнением. Причина изменения темпа распада органического вещества, на наш взгляд, обусловлена прежде всего сменой основных факторов воздействия. Если в верхних горизонтах осадков главным агентом разру-

Рис. 6. Зависимость скорости распада органического вещества $C_{орг}$ от возраста осадка t



шения ОВ выступает биологическая активность (бентос, бактерии), то ниже в связи с использованием запаса более лабильных веществ, с повышением токсичности среды и изменениями ее окислительно-восстановительного состояния жизнедеятельность бактерий снижается, аэробные формы сменяются анаэробными и биологические процессы затухают.

Таким образом, органическое вещество, попадая в осадок, продолжает преобразовываться биологическим путем и играет ведущую роль в процессе диагенетического преобразования всего осадка.

Одним из важнейших компонентов РОВ являются так называемые битумоиды, именно они содержат углеводороды, которые дают начало нефтям и газам. Из пород и осадков битумоиды извлекаются с помощью органических растворителей (хлороформ, спиртобензол и др.). Для характеристики качества битумоидов в первую очередь проводят разделение их на фракции, основанное на избирательном растворении и селективной адсорбции.

Согласно классической схеме Маркуссона с некоторыми видоизменениями, принятой в настоящее время, выделяются следующие главные фракции битумоидов:

1) масла – фракция битумоидов, растворимая в петролейном эфире и не адсорбируемая силикагелем; состоят в основном из углеводородов, но содержат некоторые другие, главным образом нейтральные органические соединения;

2) смолы – часть битумоидов, растворимая в петролейном эфире и адсорбируемая силикагелем; состоят в основном из соединений, содержащих кроме углерода и водорода кислород, серу и азот (гетеросоединения); смолы обычно разделяют на нейтральные бензольные и более кислые спиртобензольные, экстрагируемые с силикагелем спиртобензолом;

3) асфальтены – часть битумоидов, не растворяющаяся в петролейном эфире, но растворяющаяся в хлороформе; это кислые азотистые и сернистые соединения, отличающиеся от смол большой молекулярной массой.

Присутствие битумоидов как в современных донных отложениях, так и в ископаемых породах обусловлено прежде всего наличием битумоподобных веществ – липидов в телах исходных живых организмов. Кроме того, часть их возникает благодаря новообразованиям в клетках организмов потребителей этого вещества при биологической трансформации за счет небитумных компонентов.

Составной частью липидов обычно являются углеводороды. Битумоиды и содержащиеся в них углеводороды более устойчивы в отношении биологического окисления компонентами органического вещества и благодаря этому могут аккумулироваться в осадках.

Из сложного комплекса органических соединений, входящих в состав битумоидов, наиболее близки по составу к нефти масла и особенно углеводороды, обычно составляющие основу этой фракции. В связи с этим вопросы образования и эволюции углеводородов в осадочных отложениях имеют первостепенную важность в решении общей проблемы происхождения нефти.

Исследования современных осадков целого ряда морских бассейнов показывают, что в изменении группового состава масляной фракции в процессе раннего диагенеза намечаются некоторые общие тенденции. Количество петролейно-эфирных смол, как правило, уменьшается в направлении от вновь сформированных осадков к более зрелым, глубже затронутым диагенезом. Следовательно, фракцию петролейно-эфирных смол, по-видимому, можно рассматривать как основной источник новообразования углеводородов в раннем диагенезе. При хроматографическом разделении во фракцию петролейно-эфирных смол попадают жирные кислоты, спирты, эфиры и другие вещества. Именно эти вещества могут являться дополнительными источниками углеводородов.

Исследования структурно-группового состава масел спектральными методами, проведенные Б.А. Смирновым и др., принципиальных различий между маслами современных и полуископаемых осадков не обнаружили. Среди углеводородов тех и других осадков преобладают метано-нафтеновые, ароматические же играют явно подчиненную роль. Метановые и нафтеновые углеводороды содержатся примерно в равных количествах. Среди нафтеновых преобладают полициклические, среди ароматических – моноциклические.

Появление нафтеновых и ароматических углеводородов в маслах ископаемого ОВ отличает их от углеводородов исходных организмов, в которых присутствуют преимущественно метановые углеводороды.

К соединениям, широко распространенным среди различных природных скоплений ископаемого органического вещества, относятся гуминовые вещества. Они встречаются в почвах, торфах, бурых углях, а также во многих ископаемых осадочных породах и в различных современных субаквальных осадках. Гуминовые кислоты

донных морских осадков могут иметь двоякое происхождение. Часть их поступает с речными водами, но в балансе органического вещества бассейнов аллохтонное органическое вещество играет сугубо подчиненную роль.

Поскольку седиментации подвергается также лишь небольшая часть продуцируемого вещества, казалось бы, что аллохтонное и автохтонное органические вещества, могут принимать вполне сопоставимое участие в осадконакоплении. Однако работами О.К. Бордовского было установлено присутствие гуминовых кислот в осадках центральных частей океанов, достаточно удаленных от влияния терригенного привноса, доказана прямая корреляция между обилием планктона и концентрацией гуминовых кислот в донных отложениях Антарктики, где поступление их с материка исключено, — все это свидетельствует о том, что основным источником гуминовых кислот, как и всего органического вещества осадков, является продукция планктонных организмов.

Гуминовые кислоты и их разновидность фульвовые кислоты — специфические формы ископаемого органического вещества. Они отсутствуют в живых тканях и неизбежно возникают на одной из стадий преобразования ОВ при биологической трансформации органической материи. Они являются одной из форм существования ископаемой органической материи, типичной лишь для начальных стадий метаморфизации последней. На ранних стадиях преобразования органического вещества (например, на торфяной, буроугольной стадиях углефикации) гуминовые кислоты обычно составляют существенную его часть. Однако на более поздних стадиях метаморфизма, ближе к каменноугольной, они переходят в соединения, уже не извлекаемые щелочными растворами. Но подобная эволюция обусловлена не разрушением структуры кислот, а прежде всего полимеризацией и превращениями функциональных групп и, как следствие этого, потерей способности растворяться в щелочах. Поэтому различия в содержании гуминовых кислот и даже их отсутствие могут быть вызваны не только изначальным характером и условиями преобразования исходного материала, но и степенью его последующего превращения. Образование гуминовых кислот связано с биогенным воздействием на органическую материю и их можно рассматривать в качестве своеобразного шлака биологических процессов, неизбежно образующегося при переходе органического вещества в ископаемое состояние.

Фракция нерастворимого остаточного органического вещества (НОВ), составляющая обычно основную, а часто подавляющую часть всего органического вещества в осадках и осадочных породах, наименее изучена. Это связано с основным ее свойством — нерастворимостью. НОВ может быть выделено из породы при обработке ее плавиковой кислотой, разрушающей всю минеральную

часть и в то же время не столь существенно влияющей на органическое вещество. Выделенное таким образом нерастворимое ОВ может далее подвергаться элементному анализу, определению в нем летучего углерода, экстракции пиридином, а также углепетрографическому изучению.

При исследовании нерастворимых фракций органического вещества, в дальнейшем именуемых керогеном, в осадочных породах основная задача заключается в выяснении генетического типа исходного ОВ, а также степени его катагенетической превращенности. В последние годы работами французских исследователей Б. Тиссо, Ж. Эпиталье и др. обоснована классификация дисперсного органического вещества пород в первую очередь по данным о характере преобладающих в нем нерастворимых компонентов. Выделены три основных типа керогена. Кероген I типа, образованный в основном остатками одноклеточных водорослей (альгинитом), на начальных этапах существования, т.е. при диагенезе, отличается преобладанием метилметиленовых радикалов над карбонильными группами $C=O$, а также углеводородов над углекислым газом и водой в продуктах пиролиза. Это сапропелевый тип керогена. Кероген II типа является антиподом керогена сапропелевого типа и образован преимущественно из высших растений. Отличается преобладанием связей $C=C$ и $C=O$ над связями CH_2-CH_3 и преобладанием углекислоты и воды над углеводородами в продуктах пиролиза. Такой кероген относится к гумусовому типу. Кероген III типа занимает промежуточное положение.

Кероген I типа в значительной мере обогащен водородом и характеризуется пониженным содержанием кислородных групп. Основой его, по-видимому, является липидная фракция органического вещества. В нем присутствуют алифатические цепочки. Содержание полиароматических ядер и гетероатомных соединений невелико по сравнению с другими типами органического вещества. Небольшое количество кислорода находится главным образом в составе сложнэфирных групп. Если этот тип керогена подвергнуть пиролизу при температуре 550–600 °C, он будет продуцировать широкую гамму летучих или экстрагируемых соединений. Кероген такого типа образуется в результате накопления сапропелевого ОВ, чаще всего в озерных и лагунных условиях, распространен он меньше, чем кероген других типов.

Кероген II типа характерен для большинства нефтематеринских пород. Он также отличается высокой обогащенностью водородом и содержит сравнительно мало кислорода. Здесь значительно больше полиароматических ядер, гетероатомных групп кетонов и карбоксильных кислот. Увеличивается по сравнению с керогеном I типа и содержание сложнэфирных групп. Насыщенные соединения представлены многочисленными алифатическими звеньями средней длины и нафтеновыми кольцами. В заметных количествах присутствует сера. Киро-

ген II типа обычно характерен для морских осадков, преобразование которых проходило в восстановительной обстановке. При пиролизе этот тип керогена дает меньше летучих продуктов, чем кероген I типа.

Кероген III типа характеризуется сравнительно низкими концентрациями водорода в элементном составе и повышенным содержанием кислорода. Кероген этого типа в значительной степени сложен полиароматическими ядрами, а также гетероатомными кетонowymi и карбоксильными кислотными группами, но не содержит сложноэфирных групп. К второстепенным компонентам здесь относятся алифатические группы. Они представлены небольшим количеством длинных цепочек, унаследованных от восков высших растений, метильными группами и другими короткими звеньями. При пиролизе этого керогена выделяется мало летучих компонентов. Исходным органическим веществом для керогена этого типа служит, по-видимому, в основном ОВ растений и продуктов их преобразования – гумусовое вещество. В природе довольно часто встречается кероген смешанного типа, занимающий промежуточное положение между керогеном I и II типов, часто называемый сапропелево-гумусовым. Обычно исходным органическим веществом керогена смешанного типа, по данным Б. Тиссо, Д. Вельте, служит морское органическое вещество, в составе которого присутствует растительное ОВ, принесенное с континента.

В свою очередь советские исследователи Н.Б. Вассоевич и Ю.И. Корчагина предложили классифицировать органическое вещество осадочных пород по макро- и микроструктуре молекул керогена. В связи с тем, что молекулярные структуры в процессе катагенеза претерпевают определенные направленные изменения, было решено ориентироваться на состав ОВ находящегося на стадии протокатагенеза. Было выделено три основных "молекулярных начала", три типа молекулярных структур: алиновый, арконовый и амикагиновый.

К алиновым структурам относятся вещества, богатые водородом, характерные для липоидов и полимерлипоидинов. Этот тип структур можно сопоставить с выделенным выше I типом керогена.

Арконовый тип – антипод алинового, ОВ алинового типа обеднено водородом и характеризуется конденсированными ареновыми структурами, характерными для гумусовых веществ.

И, наконец, структуры амикагинового типа представляют собой продукт микробиохимической переработки углеводов и белков и состоят из гетерополиконденсата с относительно повышенным содержанием азота за счет аминокислот и гетероароматических структур.

ОВ алинового типа формируется в глинистых, карбонатно-глинистых, глинисто-карбонатных осадках с высокой биопродуктивностью, преимущественно в восстановительных и слабовосстановительных условиях.

ОВ арконового типа накапливается главным образом в осадках

прибрежно-морских фаций, озерных бассейнов, вблизи источников сноса терригенного материала. Основной органический материал – остатки высших растений.

В алиновом типе керогена можно выделить алифиновый подтип. Кероген этого подтипа формируется в специфических условиях лагунных и озерных бассейнов, где развиваются низшие растительные формы. Преобразование его идет при резко восстановительных условиях. Для него характерны преимущественно полимерлипоидный алифатический состав за счет жиров и жироподобных веществ и высокое содержание водорода. Кероген этого подтипа распространен ограниченно.

Как видно из изложенного выше, выделенные типы керогена (по Б. Тиссо) согласуются с выделенными типами ОВ (по Н.Б. Вассоевичу и Ю.И. Корчагиной).

Основные черты группового состава органического вещества осадочных отложений формируются на стадии седиментогенеза, а дальнейшее диагенетическое преобразование ОВ зависит непосредственно от особенностей седиментации в бассейнах.

Катагенетическое преобразование органического вещества. Катагенез – один из выделенных А.Е. Ферсманом генетических типов химических и физико-химических процессов в земной коре, протекающих в условиях низких температуры и давления. Отвечает он той стадии в жизни осадочных пород, которая наступает после диагенеза, но предшествует метаморфизму. Н.Б. Вассоевич выделяет в катагенезе три этапа: прото-, мезо- и апокатагенез. Мезокатагенез подразделен им на три подэтапа, средний из которых отвечает стадии углефикации Ж.

Катагенез является наиболее длительной стадией в геохимической истории преобразования органического вещества осадочных пород. Под действием температуры и давления, а также каталитического влияния вмещающих пород меняются общее количество рассеянного органического вещества и состав его отдельных компонентов. Как указывает В.А. Успенский, процесс преобразования органического вещества в зоне катагенеза состоит только в потере массы без привноса извне каких-либо элементов. Для катагенетической стадии в истории органического вещества можно выделить две группы процессов. Первая – это глубокие и направленные изменения физико-химических свойств и химической структуры органического вещества в целом, в том числе и углеводов. Вторая, не менее существенная группа процессов – это процессы эмиграции вещества, в том числе продуктов катагенетических превращений органического вещества (углеводородов, CO_2 , NH_3 , H_2S и др.). Результатом процессов этой группы при благоприятных геологических условиях является формирование скоплений нефти и газа.

Общая направленность изменений органического вещества в катагенезе заключается в обогащении его углеродом за счет потери и перераспределения водорода и особенно гетероэлементов: азота, серы и кислорода. Диспропорционирование водорода под влиянием температуры, давления и катализа приводит к увеличению доли битумоидов в рассеянном органическом веществе осадочных пород.

Процесс преобразования органического вещества под влиянием катагенетических факторов хорошо изучен для углей. При изучении соответствующих изменений дисперсных органических компонентов осадочной толщи пока в значительной мере базируются на аналогии с углями. Однако процессы катагенеза осадочных органических образований значительно различаются в зависимости от состава исходного вещества, степени его дисперсности, а также от условий (например, фациально-литологических) окружающей среды. Следовательно, полная аналогия между углями, представленными гомогенными массами, и дисперсными органическими веществами не соблюдается. Кроме того, среди последних надо различать органическое вещество в виде детрита и в микродисперсной форме. Первое при прочих равных условиях изменяется медленнее, чем второе. По некоторым данным процессы карбонизации органического вещества быстрее идут в аргиллитах, чем в песчаниках. Вероятно, здесь играют роль контактно-каталитические процессы с участием глинистых минералов.

Для определения степени катагенетической превращенности органического вещества используется шкала, при построении которой учитывается элементный состав нерастворимой фракции органического вещества осадочных пород и другие его характеристики, закономерно изменяющиеся в зоне катагенеза.

Гуминовые вещества на ранних этапах катагенеза переходят в нерастворимое состояние. При катагенезе продолжается процесс дифференциации органического вещества, начавшийся в диагенезе, — диспропорционирование водорода и накопление, с одной стороны, глубокоуглефицированной материи (керогена), с другой — восстановленных битумоидных компонентов, в том числе жидких и газообразных углеводородов. В то же время этот процесс сопровождается перераспределением вновь образующихся миграционно-способных компонентов внутри материнской толщи, а также эмиграцией наиболее подвижных компонентов за ее пределы.

Общий ход процесса изменения битумоидов в катагенезе следующий. По мере погружения осадочных пород битумоиды становятся более нейтральными, менее кислыми, в них возрастает содержание масел при соответствующем уменьшении содержания смолисто-асфальтеновых веществ. В маслах увеличивается количество углеводородов. В элементном составе битумоидов убывает содержание гетероэлементов.

Увеличение доли битумоидов в составе органического вещества пород в процессе катагенеза в свою очередь сопровождается новообразованием углеводородов.

Исследования Н.Б. Вассоевича, Ю.И. Корчагиной, Дж. Ханта, Э. Брея и Э. Эванса показали, что содержание легких углеводородов увеличивается в осадочных породах по сравнению с современными морскими осадками. По-видимому, в результате термokatалитических превращений органического вещества происходит образование газообразных и жидких углеводородов в достаточно больших количествах. Вопросу интенсивности образования углеводородов на стадии катагенеза посвящен целый ряд работ Н.Б. Вассоевича, А.Э. Конторовича, Б. Тиссо, С.Г. Белецкой и др. Судя по данным этих авторов, максимальная генерация углеводородов под влиянием термokatалитических процессов падает на начало мезокатагенеза. Катагенетическое преобразование органического вещества пород способствует не только новообразованию углеводородов, но и качественному изменению унаследованных углеводородов. Для метано-нафтеных углеводородов характерно увеличение содержания насыщенных структур. Нафтенo-ароматические углеводороды, образованные в катагенезе, обычно моноциклические.

Превращение унаследованных нафтенo-ароматических углеводородов в катагенезе направлено в сторону ароматизации, как следствие дегидрогенизации нафтенo-ароматических компонентов. Значительный интерес вызывают изменения в содержании и составе парафиновых углеводородов. Содержание суммы нормальных парафинов ($C_{11} - C_{41}$) в битумоидах на стадии катагенеза возрастает, начиная с позднего протокатагенеза ПК₃ до начала мезокатагенеза МК, а затем падает: сначала идет обособление цепочечных радикалов, а затем происходит их потеря за счет эмиграции.

Гуминовые кислоты, как было показано выше, имеют сложное строение, отдельные боковые цепи молекул этих веществ представляют собой радикалы CH_3 и другие, а также иные функциональные группы, в составе которых могут быть углерод, кислород, водород и азот. Под действием повышенной температуры происходит распад этих веществ, в частности, отрыв боковых цепей с образованием различных, преимущественно легких углеводородов. Дополнительным источником углеводородов может быть и остаточное органическое вещество (кероген). Помимо основной его части, строение которой еще мало изучено, здесь имеются боковые кислотные, эфирные, изопреноидные и другие группы, обрыв или распад которых приводит к образованию разнообразных углеводородов.

Таким образом, термическое, или термokatалитическое, образование газообразных и легких жидких углеводородов в осадочных породах происходит из нескольких источников. Одним из источников



является липидная фракция органического вещества, ее жирные и другие органические кислоты, а также иные компоненты. Вторым источником являются гуминовые вещества, а третьим – основная масса остаточного органического вещества.

§ 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Геохимические исследования органического вещества пород базируются на методах, заимствованных из практики нефтехимии, углехимии и углепетрографии, а также на методах, специально разработанных для изучения сложных высокомолекулярных органических соединений, находящихся в породах в рассеянной форме.

Подготовка образцов пород для исследований. Вопросы подбора и начальной компоновки материала для исследований представляют собой чрезвычайно ответственное звено в общем цикле исследований. Недостаточно квалифицированное осуществление этой части работ даже при идеально точном выполнении последующих аналитических операций может быть источником неувязок в ходе итогового осмысливания получаемых результатов.

Для изучения состава и распределения РОЗ осадочных пород наиболее информативным является керновый материал скважин. Образцы пород, отобранные из обнажений, могут быть сильно разрушены процессами выветривания, органическое вещество в них может быть окислено и достаточно сильно изменено. Материал из обнажений, отобранный без достаточной зачистки, может содержать остатки поверхностной корки выветривания, несущей налеты пыли, гнезда лишайников и др. Эта корка должна быть при всех условиях удалена.

Керновый материал нередко загрязнен с поверхности рыхлой коркой шлама, которая легко может быть удалена с помощью жесткой щетки, а лучше всего при наличии достаточного количества образца выдолбить центральную часть керна. Нередко при упаковке керна применяют парафинирование, имеющее смысл для определенных видов исследований. Эти образцы непригодны для битуминологических исследований. При подготовке образца породы к анализу в первую очередь необходимо убедиться в достаточной однородности материала по внешним признакам.

При наличии в породе изолированных включений – линзочек углистого материала – их следует удалить для специального углепетрографического изучения, позволяющего получить представление о степени углефикации присущего данной породе ОВ.

Определение содержания и состава органического вещества в породах. Для определения общей концентрации РОВ в породах разработан ряд методик. Как правило, все методики основаны на исследо-

вании содержания навесок изучаемых пород. По выходу углекислоты (CO_2) при сжигании навески расчетным путем определяется количество органического углерода в породе $\text{C}_{\text{орг}}$.

Пересчет аналитического значения $\text{C}_{\text{орг}}$ в массу РОВ может быть выполнен при использовании пересчетного коэффициента $K = \text{C}_{\text{орг}} / \text{РОВ}$, который отражает долю органического углерода в составе всего РОВ.

Основными химическими элементами, входящими в состав РОВ, являются углерод, водород, сера, азот и кислород. Содержание же углерода в РОВ может меняться от 63 до 83 %.

В табл. 14 приводятся пересчетные коэффициенты K для РОВ пород при изменении содержания углерода в массе РОВ.

Определение массы $\text{C}_{\text{орг}}$ или РОВ для однотипной литолого-фациальной толщи пород можно рассчитать по формуле $Q = ahSd \cdot 10^{-2}$, где Q – масса $\text{C}_{\text{орг}}$ (РОВ) в породе толщи, %; a – доля $\text{C}_{\text{орг}}$ в РОВ, %; h – мощность однородных пород, м; S – площадь распространения толщи, км^2 ; d – плотность пород, т/м^3 .

Закономерности распределения $\text{C}_{\text{орг}}$ в породах сформулированы Н.Б. Вассоевичем: "Среднее содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в осадочных породах зависит при прочих равных условиях от количества в породах глинистых частиц. Оно падает по мере увеличения доли как песчано-алевролитового материала, так и карбонатов".

Желательно для каждой конкретной толщи выявить закономерность накопления $\text{C}_{\text{орг}}$, так как общие закономерности распределения ОВ в породах могут оказаться не типичными для этой толщи, в ней могут проявиться свои специфические особенности этого процесса.

Окислительно-восстановительные условия диагенеза определяются прежде всего концентрацией органического вещества и фиксируются в соотношениях элементов переменной валентности, прежде всего железа и серы.

Можно судить об окислительно-восстановительных процессах диагенеза и на основании определения концентраций в породах так называемых малых элементов. Установлено, что в восстановительных условиях накапливаются в рассеянной форме медь, никель, ванадий и молибден. Определение этих элементов производится экспрессным

Таблица 14

$\text{C}_{\text{орг}}, \% \text{ РОВ}$	K	$\text{C}_{\text{орг}}, \% \text{ РОВ}$	K
63	1,59	75	1,33
65	1,54	77	1,30
67	1,49	79	1,26
69	1,45	81	1,23
71	1,41	83	1,20
73	1,37		

спектральным методом, который позволяет собирать массовый аналитический материал при послойном изучении разреза и обрабатывать его методами математической статистики. На основании полученной предварительной характеристики условий формирования отложений можно привести расчленение разреза по геохимическим условиям их формирования.

Показателем восстановительных условий осадкообразования может служить парагенез ОВ и солей четырехвалентного урана; для окислительных условий характерно накопление солей шестивалентного урана.

Анализ пород на содержание реакционно-способного железа осуществляется с помощью солянокислой вытяжки из образца. Путем расчетов получают данные о содержании двухвалентного железа, входящего в состав лептохлоритов и сидерита, а также о содержании трехвалентного железа.

Данные о содержании пиритного железа $Fe_{\text{пир}}$ получают расчетным путем через определение содержания сульфидной серы $S_{\text{сульф}}$. Для получения данных о содержании общей суммы реакционно-способного железа $\Sigma Fe_{\text{реакц}}$ проводятся следующие расчеты:

- 1) $S_{\text{сульф}} \cdot 0,85 = Fe_{\text{пир}}$;
- 2) $FeO - Fe(\text{сидерита}) = FeO(\text{лептохлоритов})$;
- 3) $FeO \cdot 0,78 = Fe^{2+} + (\text{двухвалентное Fe, растворимое в HCl})$;
- 4) $Fe_2O_3 \cdot 0,699 = Fe^{3+} + (\text{трехвалентное Fe, растворимое в HCl})$;
- 5) $\Sigma Fe_{\text{реакц}} = Fe_{\text{пир}} + Fe^{2+} + Fe^{3+}$.

На основании данных о содержании реакционно-способных форм железа выделяются типы окислительно-восстановительных обстановок в осадке.

1. Окислительная обстановка характеризуется почти полным отсутствием $Fe_{\text{пир}}$, возможное содержание его 0,5–5 % в сумме реакционно-способного железа. Оксидное железо составляет более 50 % $\Sigma Fe_{\text{реакц}}$. Содержание органического вещества незначительное, часто десятые доли процента на породу. Много гидроксидов железа, окрашивающих породу в бурый цвет.

2. Слабовосстановительная обстановка определяется содержанием пиритного железа до 30 % $\Sigma Fe_{\text{реакц}}$. Относительное количество Fe^{2+} 50 %, Fe^{3+} не более 20 %.

3. Восстановительная обстановка характеризуется содержанием пиритного железа 50 % $\Sigma Fe_{\text{реакц}}$. Относительная концентрация Fe^{2+} , растворимого в HCl, 30–50 %, оксидного железа – 10–15 %. Типично повышенное содержание ОВ в породах.

4. Резко восстановительная обстановка в породах определяется значительным накоплением пиритного железа – более 1 % на породу. В породах почти полностью отсутствуют другие формы железа, что выражается в содержании $Fe_{\text{пир}}$, составляющем более 70 % суммы реакцион-

но-способного железа. Очень типично значительное накопление ОВ в осадках.

В качестве показателя окислительно-восстановительных условий диагенеза пород, в которых изучается РОВ, Н.М. Страховым, М.В. Бордовской предложено использовать емкость восстановительного процесса, которая выразится в количестве ОВ, израсходованного на восстановление железа и серы. Установлена прямая корреляция емкости окислительно-восстановительных процессов со степенью битуминизации ОВ. Однако эта зависимость хорошо объясняет процесс только в породах с одинаковым типом исходного ОВ и только для единого катагенетического этапа. Следовательно, абсолютные и относительные количества ОВ, израсходованного на восстановление серы и железа, можно коррелировать в однофациальных толщах с показателями преобразованности органического вещества. Подобные сопоставления, примененные к разнофациальному материалу, дают ложные зависимости.

Следует отметить также, что в ряде опресненных водоемов континентального типа возможен дефицит SO_4 , и в этом случае содержание пирита не будет критерием, характеризующим восстановительные условия диагенеза.

Петрографо-морфологическое исследование ОВ. Почти все существующие методы исследования рассеянного ОВ требуют предварительного выделения его из породы. При соответствующих операциях неизбежно происходит частичная утрата информации о характере его распределения и о соотношениях с породой, что сопровождается в той или иной мере искажением сведений о его природе, а отчасти и о составе.

Рассеянное ОВ, как неоднократно отмечалось В.И. Вернадским, Н.М. Страховым и другими исследователями, представляет собой своеобразный акцессорный минерал, одним из важнейших методов получения характеристики которого является исследование его в петрографических шлифах ненарушенных пород. Этот вид изучения дает информацию о примерном количестве ОВ, о размерах и форме его частиц, о его расположении в породе, соотношениях с аутигенными минералами, присутствующими в последней. Ряд оптических параметров позволяет судить о генетическом типе ОВ, а весь комплекс получаемой информации в совокупности с литофациальной характеристикой породы позволяет судить об условиях захоронения органических остатков и в первом приближении о характере их исходного материала.

Пространственные взаимоотношения с аутигенными минералами, отчетливо видимые только в шлифах, позволяют лучше расшифровывать процессы трансформации ОВ на ранних стадиях его геохимичес-

кой жизни и определять правомерность расчетов его диагенетических потерь в каждом конкретном случае.

Преимуществами петрографо-морфологического метода являются его экспрессность (порядка 50–100 шлифов в день в зависимости от принятой методики их характеристики), практически неограниченное количество шлифового материала, возможность использования шлифотек с большим сроком хранения и вытекающая отсюда значительная информация об условиях накопления и преобразования органического материала в недрах. Массовость и экспрессность метода дают возможность с его помощью максимально равномерно осветить характер распределения рассеянного ОВ и его микрокомпонентов в разрезе слагающих седиментационный бассейн толщ, проследить их вариации по площади, установить взаимоотношения с палеофациями и связь со степенью катагенетического преобразования вмещающих пород. Все эти сведения необходимы, в частности, при изучении нефтегазогенерационного потенциала пород.

Результаты петрографических исследований облегчают выбор наиболее однородного материала для детальных химических и иных исследований рассеянного ОВ и его фракций (по типу вмещающей породы, по концентрации ОВ, по его микрокомпонентному составу, по геохимико-фациальной принадлежности). С помощью массовых петрографических исследований возможно проведение корректных экстраполяций данных немногочисленных детальных исследований на характеристику разреза в целом и на площадь распространения изучаемых отложений. Для проведения экстраполяций вырабатывается комплекс коррелятивов между формой включений и составом ОВ по данным детальных исследований.

Приемы изучения рассеянного ОВ в петрографических шлифах тождественны приемам, применяемым при исследовании минералов.

Схема изучения следующая. Шлиф просматривается вначале при обзорном увеличении в 40 раз, которое дает представления о типе и структуре породы, о микрокомпонентном составе, равномерности распределения и примерной концентрации ОВ. При увеличении в 180–300 раз изучаются форма, степень дисперсности ОВ, определяется ряд оптических параметров – цвет, изотропность, характер плеохроизма, соотношение с минеральной массой (в частности, с аутигенными минералами) и проводится подсчет примерного количества ОВ и аутигенных минералов. Полуколичественный характер определения концентраций ОВ при обработке данных петрографического исследования позволяет относить породу к той или иной группе по концентрации ОВ, %: менее 0,5; 0,5–1; 1–2; 2–3 и т.д. Аналогично рекомендуется производить группировку и по аутигенным минералам.

Одним из основных параметров рассеянного ОВ является размер

его гомогенных частиц, иначе говоря, степень дисперсности. Размеры частиц определяются при большом увеличении (180–300 раз). В большой точности определения размеров как частиц ОВ, так и аутигенных минералов при геохимических исследованиях необходимости нет, достаточно квалифицировать их как мелко-, средне- и крупнопелитовые, мелко-, средне-, крупноалевритовые и песчаные (макро).

В.С. Ларская рекомендует выделять три морфологических типа включений ОВ. I тип, называемый дисперсным, отвечает размерам частиц не более 0,005 мм; частицы этого типа при увеличении в 180–300 раз видны недостаточно отчетливо. Они входят в органо-минеральные комплексы, представляющие собой как бы единое целое, характеристика которого и соотношения с породой и составляют предмет изучения. Органо-минеральная смесь присутствует в породах в виде пятен (I^1), сгустков (I^2), микропрожилков с равномерной ($I^{3,4}$) или максимальной в осевой зоне (I^5) концентрацией ОВ, в виде заполнения стилолитовых швов (I^7) или створок раковин (I^{7a}), в виде заполнения межзерновых пространств известняков (I^6) или равномерного обогащения породы. Органо-минеральные комплексы охватывают почти все дисперсное ОВ вне зависимости от его содержания в породе. В самих микровключениях концентрация ОВ нередко не уступает таковой в сланцах, достигая иногда практически 100 % (I^8); в этих случаях оно имеет вид колломорфных включений каплевидной формы, нечетко отграниченных от минеральной массы.

II тип включений ОВ отвечает частицам с размерами более 0,005 мм, отчетливо отграниченным от вмещающей породы. Рассеянное ОВ этого типа именуется детритным. Оно охватывает 12 разновидностей, в том числе идентифицируемых как фюзенизированные (II^2), витринизированные (II^3) частицы, споровый (II^4), кутиновый и смоляной (II^5) материал, водорослевый детрит ($II^{12, 13}$), а также колломорфная углистая масса (II^8) и др.

III тип включений ОВ выделяется не по размерам, а по приуроченности к межзерновым пространствам, форма которых и определяет очертания соответствующих включений. Включения ОВ этого типа приурочены в основном к карбонатным и терригенным породам-коллекторам. Особенно часто встречаются в продуктивных толщах нефтяных и газоконденсатных месторождений. Количество, морфологические и оптические свойства включений ОВ этого типа не зависят от генезиса и структуры породы. Соответствующее ОВ является эпигенетичным по отношению к вмещающим породам.

В отличие от III типа рассеянного ОВ I и II типы тесно связаны со структурой и петрографическим типом вмещающих пород. Включения I типа свойственны преимущественно глинистым и мелкозернистым карбонатным породам, колломорфные его разновидности доминируют в карбонатных отложениях. Углистый и экзинитовый микродетрит II

типа обычен для глинистых алевролитов и обломочных пород, водорослевый микродетрит – для органогенных известняков, реже для песчано-алевролитовых пород. Крупность включений ОВ в значительной степени соответствует размерности зерен породообразующих минералов. Включения органо-минеральной массы чаще всего располагаются в соответствии со структурными особенностями пород. Отмечается зависимость комплексов форм включений, слагающих микрокомпонентный состав рассеянного ОВ, от фациальной характеристики вмещающих пород, а также связь с параметрами химического состава ОВ. Все это заставляет рассматривать рассеянное ОВ I и II типов как сингенетичное вмещающим породам. В то же время следует отметить, особенно для детритных разновидностей, что по отношению к толще в целом они могут быть и аллохтонными, привнесенными в соответствующие осадки вместе с минеральной частью породы извне.

Исследование проводится сначала в отраженном, а затем в проходящем и поляризованном свете. Отраженный свет дает возможность четко идентифицировать рассеянное ОВ и аутигенные минералы, в то время как в проходящем свете многие формы включений дисперсного ОВ и дисперсных гидрооксидов железа идентичны по очертаниям и окраске, а детритные включения ОВ близки по тем же признакам к микровключениям пирита, часто образующего псевдоморфозы по рассеянному ОВ. Диагностика в этих случаях может быть осуществлена с помощью изучения шлифа в отраженном свете: включения ОВ имеют бежевую, коричневую и черную окраску, включения гидрооксидов железа – желтую, ярко-рыжую и красную, а в гомогенных включениях – шелковистый или перламутровый отблеск, пирит имеет характерный золотистый цвет.

При описании включений рассеянного ОВ следует обращать внимание на: 1) их ориентировку – хаотичную или определенно направленную – параллельно слоистости или параллельно друг другу; 2) характер расположения микровключений в шлифах – равномерность распределения или обогащенность отдельных участков тем или иным видом ОВ; аналогичная характеристика проводится и для аутигенных минералов; 3) отсортированность детритных включений по размерам и морфологическим разновидностям (моно- или поликомпонентность); 4) пространственные соотношения с аутигенными минералами – проникновение минералов внутрь частиц или органо-минеральных масс, пространственная изоляция включений ОВ и т.д.

Помимо результатов исследования петрографо-морфологическим методом весьма существенное значение приобретает сопоставление их с данными химической (битуминологической) характеристики. Подобное сопоставление тем более важно, что количество объектов, охватываемых химическим изучением, всегда значительно уступает количеству материала, которое может быть исследовано методами петрографии по шлифам.

Как показывают проведенные попытки корреляции, количество рассеянного ОВ и морфология его включений определенным образом связаны друг с другом. Так, при "пятнистом" распределении дисперсного ОВ (I^1) $C_{орг}$ в породе обычно не превышает 0,3–0,4 %, при сгустковой (I^2) и микропрожилковой ($I^{4,5}$) форме колеблется от 0,5 до 3–5 %, при колломорфной ($I^8,9$) может достигать 30 %. В ряду детритных включений наименьшие концентрации $C_{орг}$ (ниже 0,3 %) обнаруживаются в породах, основной формой ОВ в которых являются черные "углистые" фюзенизированные частицы средне- и крупнопелитовой размерности, а наибольшие – при формах $II^{9,10,6,8}$.

Известные корреляционные связи наблюдаются и между химическим составом керогена (и в меньшей степени битумоидов) и принадлежностью его к той или иной разновидности по морфологическому типу. Это связано с тем, что для соответствующих разновидностей характерны специфические особенности исходного материала или условий его преобразования. Так, частицы, генетически связанные с водорослевым или лейптинитовым материалом, отличаются (при степени катагенеза ниже главной фазы нефтеобразования или углефикационного скачка) повышенным содержанием водорода и повышенными значениями отношения $H/C_{ат}$, в то время как углистые частицы фюзенизированного типа характеризуются низкими значениями соответствующих параметров и заметно повышенной карбонизацией. Аналогичные особенности наблюдаются и для некоторых других битуминологических параметров характеристики различного по фациально-генетическому и морфологическому типу ОВ.

Важно отметить, что остатки разных видов спор и пыльцы, витренизированные или фюзенизированные частицы, обрывки бластоидов водорослей и т.д. идентифицируются в шлифах обычно без особого труда, хотя водорослевый и витреновый детрит в терригенных породах может быть морфологически и оптически весьма схожим. Генезис дисперсного и дисперсно-колломорфного, видимо, деградированного до молекулярного уровня ОВ прямому оптическому определению не поддается, но самые формы его залегания и фациальный облик вмещающих пород дают возможность в каждом конкретном случае судить о вероятном характере исходного материала (взвесь, водорослевые сообщества, планктон, бентос и т.д.). Это обстоятельство в совокупности с отмечавшейся выше связью форм и комплексов включений с обстановками седиментации и геохимическими фациями позволяет использовать микрокомпонентный состав рассеянного ОВ в качестве показателя фациально-генетического его типа.

Весьма ценно и то, что петрографические исследования дают возможность детально характеризовать парагенетические соотношения рассеянного ОВ с аутигенными минералами, отделять аутигенные минералы, в частности пирит, от эпигенетических, правильно реконст-

руировать минералогические формы химически определяемых форм железа (это относится в особенности к оксидному и диоксидному железу, растворимому в соляной кислоте). Следовательно, и в этом аспекте желательны параллельное применение химических и петрографических методов и дальнейшая экстраполяция полученных результатов на визуальные петрографические определения. Таким образом может быть получена более точная количественная информация о геохимических обстановках применительно к обширным территориям в условиях дефицита аналитических данных.

Физико-химические методы исследования ОВ. Органическое вещество в целом (кероген) можно изучать с помощью массовых определений физико-химическими методами ядерного магнитного резонанса низкого разрешения (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

1. Явление ЯМР основано на свойстве ядра атома поглощать радиочастотную энергию в условиях приложенного подчиненного магнитного поля. ЯМР-сигнал дают вещества, в составе которых ядра атомов обладают измеряемым магнитным моментом; к их числу относится водород (протонный резонанс). Твердые водородсодержащие соединения фиксируются на ЯМР-спектре одиночным сигналом определенной амплитуды и ширины. Амплитуда дает сравнительное представление о количестве протонов в анализируемом образце, ширина отражает степень свободы водородных атомов в молекуле и в окружающей среде. Установлено, что малоподвижные молекулы дают широкий сигнал, по мере возрастания подвижности молекул ширина сигнала закономерно уменьшается.

При проведении эксперимента по ЯМР образец породы массой 10–15 г размельчается, насыпается в пробирку и помещается в магнитное поле. Здесь под воздействием радиочастотного поля генератора он поглощает энергию.

Основными водородсодержащими компонентами горной породы являются ОВ и вода. Для объективной характеристики содержания водорода в ОВ из образца удаляются неструктурные воды путем его высушивания при температуре 120 °С до постоянной массы. Структурные воды остаются в породе, так как для их удаления требуются высокие температуры. При оценке вклада водорода структурных вод в суммарный сигнал путем исследования водородсодержащих минералов (гипс, гидрофлогопит, глауконит, каолинит и т.д.) было установлено, что существенного влияния на параметры ЯМР-сигнала он не оказывает.

Интерпретация ЯМР-спектров обширного фактического материала, коррелируемого с данными химико-битуминологического анализа, показала, что при прочих равных условиях интенсивность амплитуды сигнала не зависит от содержания ОВ в породе и степени его битуми-

нозности, а определяется количеством углеводов в его битуминозных компонентах. Ширина сигнала отражает физическое состояние битуминозного вещества — чем больше в нем жидких компонентов, тем уже сигнал.

Таким образом, ОВ сингенетичной природы, обедненное углеводородными соединениями и состоящее преимущественно из твердых компонентов, даст широкий сигнал ($240\text{--}560\text{ А}\cdot\text{м}^{-1}$) при небольшой амплитуде (30–50 мм). В процессе катагенеза, сопровождающегося генерацией углеводов, заметно увеличивается амплитуда сигнала (до 100 мм) и несколько уменьшается его ширина. В отдельных случаях наблюдается двухкомпонентный сигнал — на фоне широкого низкоамплитудного сигнала узкий сигнал значительной амплитуды. Продукты миграции нефти, обогащенные углеводородами, фиксируются узким сигналом (до $80\text{ А}\cdot\text{м}^{-1}$) значительной амплитуды (100 мм и более).

2. Результаты исследования углей, нефтей и других природных органических соединений методом ЭПР дали основание для опробования метода при геохимическом изучении ОВ непосредственно в породе. Природа парамагнетизма природных органических соединений пока не имеет однозначного объяснения, однако большинство исследователей считают, что парамагнитные частицы являются составным элементом конденсированных ароматических структур.

Явление ЭПР основано на свойстве парамагнитных веществ, находящихся в сильном постоянном магнитном поле, поглощать сверхвысокочастотную энергию.

При эксперименте по ЭПР размельченная порода массой 60 мг засыпается в ампулу из кварцевого стекла и помещается в зазор магнита, где находится под воздействием энергии генератора.

Многочисленные определения показали, что от горных пород могут быть получены ЭПР-спектры двух типов. Первый тип — это одиночный сигнал с радиоспектроскопическими свойствами, близкими к свойствам свободного электрона (условно назван углеродным); на спектрах второго типа кроме углеродного сигнала обнаруживается сверхтонкая структура, конфигурация которой может быть различной. В одном случае сверхтонкая структура может быть обусловлена присутствием ионов марганца, заключенных в кристаллической решетке карбонатных минералов, в другом — дефектом в структуре кварца, возникающим при термодинамических воздействиях и естественной радиации. Интерпретация углеродного сигнала сводится к подсчету с помощью эталона количества парамагнитных центров (КПЦ) и замеру его ширины.

По результатам исследования многочисленных разрезов из различных регионов установлено, что при прочих равных условиях КПЦ находится в прямой зависимости от содержания в породе ОВ; парамагнитные частицы концентрируются преимущественно в небитуми-

нозных компонентах ОВ; в процессе катагенеза до антрацитовой стадии углефикации парамагнетизм ОВ закономерно возрастает (одновременно уменьшается ширина сигнала), затем происходит перелом, и на стадии графитизации ОВ парамагнитными свойствами не обладает.

Таким образом, при изучении ОВ непосредственно в породе методами ЭПР и ЯМР появляется возможность установления ряда дополнительных показателей, характеризующих его состав, структурные особенности, степень катагенной преобразованности.

Исследования битумоидов. Содержание битумоидов определяется путем их извлечения органическими растворителями (хлороформом, спиртобензолом или смесью ацетон – бензол – метанол) из осадочных пород. С помощью горячей экстракции в аппаратах Сокслета одновременно с битумоидом из пород экстрагируются и некоторые минеральные соединения, такие как элементарная сера, хлориды, сульфаты, которые подлежат удалению из раствора до определения массы битумоида. Битумоиды, извлекаемые одним растворителем, количественно и качественно отличаются от битумоидов, извлекаемых другими растворителями. Так, хлороформом извлекается более восстановленная, нейтральная, наиболее близкая к нефти по химическому составу часть битумоидов, в то время как спиртобензолом извлекаются более окисленные фракции битумоидов, например, смоляные кислоты.

Кроме того, необходимо учитывать температуру и длительность экстракции. Результаты экстракции при температуре кипения растворителя могут значительно отличаться от результатов экстракции при комнатной температуре.

При геохимических исследованиях пород практикуются три варианта извлечения битумоида: 1) полный – последовательное извлечение нейтрального битумоида из породы хлороформом и дополнительно спиртобензолом 1:1, обработка дебитуминизированной породы 10 %-ной HCl и снова последовательная экстракция хлороформом и спиртобензолом; 2) сокращенный – извлечение битумоида хлороформом, обработка породы 10 %-ной HCl и извлечение кислого битумоида спиртобензолом; 3) промежуточный – извлечение хлороформного битумоида и дополнительно кислого битумоида спиртобензолом, обработка дебитуминизированной породы 10 %-ной HCl и извлечение битумоида спиртобензолом.

Как уже указывалось, хлороформ извлекает из породы наиболее нейтральные компоненты ОВ, близкие по составу к нефти, спиртобензол – вещества, обогащенные гетероэлементами, а также кислородными функциональными группами, определяющими кислотные функции этих веществ.

Непосредственно из раздробленной породы извлекается свободный битумоид А – хлороформенный (ХБА) и спиртобензольный (ДСББА); после обработки породы 10 %-ной HCl – связанный битумоид С (ДСББС).

Хлороформный битумоид представлен следующими основными группами: масла, смолы нейтральные (бензольные) и кислые (спиртобензольные), асфальтены и асфальтогеновые кислоты. Состав ХБА зависит от генетического типа исходного ОВ и степени его катагенетической превращенности.

Спиртобензольный битумоид на 90 % состоит из неуглеводородных компонентов.

Для массовых полуколичественных определений используется так называемый люминесцентный метод. Этот метод основан на том, что все каустобиолиты нефтяного ряда, находящиеся в жидком и вязком состоянии, люминесцируют в длинноволновой части спектра ультрафиолетовых лучей. Для определения содержания битумоидов готовятся хлороформенные и спиртобензольные вытяжки. По интенсивности свечения раствора судят о количестве исследуемого вещества, а цвет люминесценции зависит от его состава.

Для изучения распределения битумоидов в породах используются люминесцентно-микроскопическим методом. Преимуществом данного метода является то, что при его использовании исключается деструкция органического вещества или новообразование битумоидов из растворителей, т.е. исследуется природная картина без всяких посторонних воздействий.

Люминесцентно-микроскопические исследования битуминозных веществ позволяют решать вопросы о соотношении их с вмещающей породой (битуминозные текстуры), а также о соотношении отдельных компонентов битумоидов (битуминозные структуры), обособление которых может произойти в результате естественного фракционирования, миграции или изменения под влиянием вторичных процессов. Все эти сведения о размещении битуминозных веществ в породах необходимы геологу-нефтянику для выяснения вопросов миграции углеводородов и формирования скоплений нефти и газа в земной коре.

Метод люминесцентной микроскопии особенно эффективен в случае его сочетания с петрографическими исследованиями.

При люминесцентно-микроскопических исследованиях горных пород особое внимание необходимо уделять формам залегания битуминозных веществ и соотношениям их с вмещающей породой, так как эти наблюдения позволяют наиболее правильно судить о процессах миграции битуминозных веществ. При наблюдениях выявляется их приуроченность к определенным минералам, зонам или участкам горных пород, устанавливается связь с другими углеродистыми веществами.

Морфологические особенности рассеянного органического вещества и его тип по данным люминесцентной микроскопии неодинаковы для нефтематеринских и газоматеринских пород. Как правило, основу нефтематеринских пород составляет сапропелевый

материал, который представлен бесформенными небольшими сгустками (0,1–0,9 мм), реже линзочками (0,3–1,1 мм), часто встречаются обрывки водорослей. РОВ сапропелевого типа светится под люминесцентным микроскопом желтовато-коричневым цветом.

В РОВ газоматеринских пород фиксируется наличие гумусового материала в виде слоев (толщиной 0,4–0,8 мм), пропластков (0,8 мм), линзочек, расположенных параллельно напластованию минеральной части породы. Во всей массе породы рассеяно большое количество обуглившихся растительных остатков, часто встречаются линзочки витрена, макроспоры, обрывки кутикул. РОВ гумусового типа в шлифах светится зеленоватым, зеленовато-желтым цветом, что связано с присутствием полициклических ароматических группировок.

Результаты люминесцентно-микроскопических исследований принято описывать в следующем порядке.

1. Отмечается наличие люминесцирующих битуминозных веществ в породе.

2. Определяются морфология выделений, их размеры, цвет и интенсивность люминесценции битуминозных веществ.

3. Устанавливаются форма залегания битуминозных веществ, приуроченность их к определенным структурным элементам породы.

4. Отмечается наличие в породе углеродистого вещества биогенной природы, его форма, размеры и характер распределения.

5. Определяются текстурные особенности распределения битумоидов в породах, т. е. соотношение их с вмещающей породой. Принципиально выделяются два типа битуминозных текстур – равномерные и неравномерные.

Равномерные текстуры – битуминозное вещество тонко рассеяно в породе и равномерно распределено. Равномерные текстуры обычно характерны для сингенетической битуминозности.

Неравномерные текстуры – в природе почти всегда бывает наложение неравномерной текстуры на равномерную, т. е. в породе присутствует тонкорассеянный равномерно распределенный битум, а в трещинах и пустотах породы имеются концентрированные скопления битуминозного вещества, окисленной нефти, твердых битумоидов и т. д. Такая картина свидетельствует о наличии в породах не только сингенетического битумоида, но и эпигенетического.

6. Определяются структурные особенности битуминозного вещества. При определении структурных особенностей битуминозного вещества можно судить о составе сингенетического битумоида. Выделяются три типа битуминозных структур. Каждый из выделенных типов отражает качественный состав битумоида и дает представление о степени обособленности отдельных компонентов битуминозного вещества.

Первый тип битуминозных структур – тонкорассеянное в породе

битуминозное вещество, содержащее в основном маслянистые компоненты, для которых характерны светлые тона люминесцентной окраски.

Второй тип битуминозных структур – тонкорассеянный битумоид, содержащий как легкие маслянистые компоненты, характеризующиеся светлой люминесцентной окраской, так и более тяжелые смолисто-асфальтеновые, люминесцирующие в коричневато-бурых тонах.

Третий тип битуминозных структур – тонкорассеянное в породе битуминозное вещество, в основном смолисто-асфальтеновые компоненты, люминесцирующие в темно-бурых тонах.

На основе этих данных можно сделать важные выводы о взаимосвязи битуминозных веществ с вмещающими породами или минералами, о путях и масштабах миграции битуминозных веществ, изменении их состава в процессе миграции. Для более правильного решения этих вопросов необходимо учитывать литологические особенности пород, условия их геологического залегания, а также особенности тектонического строения района.

Для более наглядной картины распределения битуминозных веществ в породах описание наблюдений можно сопровождать зарисовками или фотографиями исследуемых объектов.

Сведения о концентрации в породах битумоидов, как нейтральных, извлекаемых хлороформом, так и кислых, извлекаемых спиртобензолом, дают весьма важную информацию о нефтегазоматеринских свойствах отложений. Количество битумоидов, их групповой состав специфичны для каждой литолого-фациальной толщи пород, находящихся на определенной стадии литогенеза, и закономерно меняются по мере развития катагенетических процессов. Количество битумоида в породах определяется также исходным типом ОБ (гумусовый или сапропелевый) и, кроме того, зависит от процессов перемещения его миграционных компонентов. В породах могут находиться и остатки нефти (при переформировании залежей).

Количество сингенетичных битумоидов, образовавшихся вместе с породой, обычно невелико – сотые и тысячные доли процента на породу. Однако в ряде случаев оно достигает десятых долей процента, например, в баженовской свите верхнеюрских отложений Западной Сибири.

Исследования О.П. Четвериковой и Ю.И. Корчагиной показывают прямую связь величин содержания битумоидов в породах, полученных на основании определения их массы и по данным люминесцентного анализа, при условии хорошо подобранной коллекции. Связь аппроксимируется уравнением $y = -A + Bx$ при низком коэффициенте корреляции – не выше 0,4. Такие сопоставления еще раз подтверждают полуколичественный характер метода люминесцентных определений содержания битумоида в породах.

Состав битумоида зависит от примененного для его извлечения из породы растворителя, поэтому при интерпретации геохимических материалов необходимо учитывать этот факт.

В нашей стране результаты количественного определения битумоида выражаются в процентах на породу, зарубежные исследователи битумоид показывают в промилле, что соответствует 10^{-3} %.

Для характеристики соотношения кислого и нейтрального битумоидов в осадочных породах К.Ф. Родионова предложила использовать показатель K/H – отношение сумм кислых и нейтральных битумоидов (спиртобензольных и хлороформенных). Этот показатель свидетельствует об условиях нефтеобразования. При высоких значениях $K/H = 5 \div 15$ они не благоприятны в данных породах; более благоприятные условия нефтеобразования в глинисто-карбонатных породах характеризуются снижением коэффициента до 1. Низкие значения $K/H = 0,2$ свойственны также породам, содержащим эпигенетичный (миграционный) битумоид.

Весьма важным показателем с точки зрения генерации углеводородов является не столько абсолютная концентрация битуминозных веществ в породах, сколько относительное содержание битумоидов в органическом веществе, т.е. степень битуминизации последнего, характеризующаяся битумоидным коэффициентом β : $\beta = (C_{\text{бит}}/C_{\text{орг}}) \times 100$, где $C_{\text{бит}}$ – количество углерода в битумоиде; $C_{\text{орг}}$ – содержание органического углерода в породе.

В последнее время битумоидный коэффициент β выражается формулой, учитывающей не количество углерода в битумоиде, а содержание битумоида в породе: $\beta = (ХБА/C_{\text{орг}}) \cdot 100$, где ХБА – содержание хлороформенного битумоида в породе.

В целом степень битуминизации ОВ как в современных, так и в ископаемых осадках находится в обратной связи с концентрацией $C_{\text{орг}}$. Показатель β – основной при выявлении генетического типа битумоида, его сингенетичности или эпигенетичности по отношению к вмещающим породам. В случае сингенетичной битуминозности его величина не превышает 5–10 % для различных типов осадочных пород. В целом степень битуминизации уменьшается с увеличением степени дисперсности пород, в глинах она составляет 1–3 %, в песчано-алевролитовых разностях может увеличиваться до 5–6 %, а в известняках до 10–12 %.

Кроме того, степень битуминизации органического вещества увеличивается в отложениях, характеризующихся высокой емкостью окислительно-восстановительных процессов. Однако это увеличение для сингенетичной битуминозности не превышает указанных выше величин. Увеличение же степени битуминизации органического вещества независимо от емкости окислительно-восстановительных процессов до величин, превышающих указанные значения, свидетель-

ствуется о наличии миграционного битумоида в породах исследуемых отложений.

Превышение значений β относительно фона, типичного для данного литологического типа пород в определенной термобарической зоне, обычно расценивается как результат примеси миграционного битумоида.

Обычно для каждого фациально-генетического типа РОВ на определенном этапе катагенеза характерно свое фоновое значение битумоидного коэффициента β . В процессе погружения пород под воздействием катагенных факторов происходит новообразование восстановленных компонентов РОВ, в результате чего фоновое значение битумоидного коэффициента β несколько увеличивается.

В настоящее время бесспорно установлено, что катагенез является завершающей стадией в преобразовании органического вещества с точки зрения нефтегазообразования. Существенной чертой катагенеза являются повышенные масштабы эмиграции углеводородов из нефтегазогенерирующих отложений, в том числе и продуктов катагенетических преобразований органического вещества. Основная масса жидких и газообразных углеводородов образуется на начальном и среднем этапах мезокатагенеза. Однако следует учитывать, что различная подготовленность органического вещества к нефтегазообразованию на стадии диагенеза определенным образом скажется на генерации углеводородов на последующей стадии катагенетического воздействия. Это будет выражаться в том, что повышение уровня обогащенности органического вещества битумоидами и степени их преобразованности в результате воздействия катагенных факторов для различных отложений будет наблюдаться на различной глубине.

Таким образом, активизация процессов нефтегазообразования в различных регионах происходит на различных глубинах в зависимости от диагенетических условий преобразования органического вещества в рассматриваемых отложениях.

На рис. 7 показано изменение степени битуминизации органического вещества с глубиной на примере мезозойских отложений Восточной Туркмении. Из приведенного материала видно, что наибольший рост β с увеличением глубины отмечается в юрских отложениях, для которых характерны также высокие значения емкости окислительно-восстановительных процессов. В меловых отложениях степень битуминизации начинает возрастать на значительно больших глубинах, так как ОВ этих отложений было менее подготовлено диагенетическими преобразованиями к процессам генерации углеводородов.

Представление о составе битумоидов можно получить на основании изучения его элементного, компонентного и группового углеводородного состава. При изучении элементного состава (табл. 15), как правило, аналитически определяются концентрации только

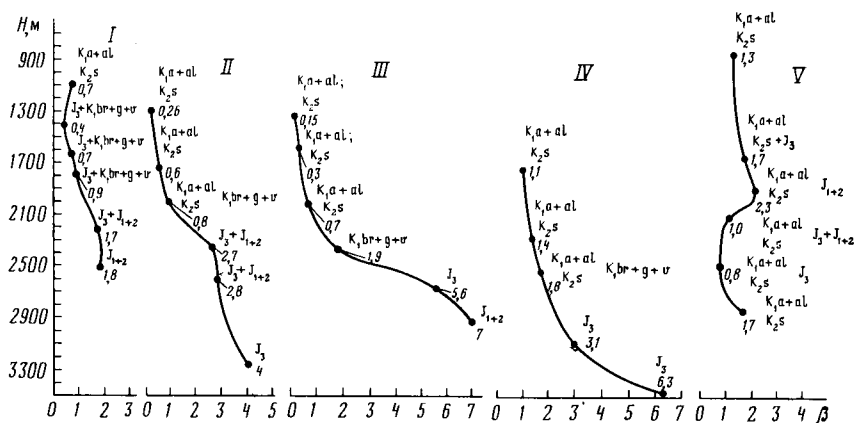


Рис. 7. Кривые изменения степени битуминизации органического вещества β с глубиной H в меловых и юрских глинистых отложениях.

I – северо-восток Туранской плиты; II – Чарджоуская степень; III – Амударьинская впадина; IV – Мургабская впадина; V – Центральнокarakумский свод; цифры на кривых – значения β

Таблица 15

Элементы ХБА	Содержание, %, при типе исходного ОВ	
	сапропелевом	гумусовом
С	78–80	80–82
Н	10–12	8–10
О + N + S	8–12	10–12

углерода и водорода, а сумма гетероатомов, в которых кислород составляет основную долю, вычисляется по разности: $100 - (C + H) = O + N + S$. Элементный состав определяется как в неразделенном экстракте битумоидов, так и в отдельных его фракциях. Сущность метода состоит в сжигании вещества в токе кислорода. Описание методик дано в ряде руководств.

Количество углерода и водорода в ХБА (хлороформенный битумоид) может изменяться в зависимости от генетического типа битумоида, его соотношения с вмещающей породой (автохтонный, аллохтонный, остаточный), а также фациально-генетического типа ОВ и стадии его катагенетической превращенности.

В элементном составе ХБА отражаются характерные особенности составляющих его групп. Так, при повышенных концентрациях углеводородов в ХБА растет концентрация С и Н. Наличие кислот, эфиров, карбонильных соединений выражается в снижении доли С в элементном составе битумоида за счет повышения доли О. Значительное

содержание высококонденсированных структур в асфальтенах проявляется в повышении доли углерода в элементном составе битумоида. Присутствие ароматических углеводородов в битумоиде или ароматических структур в смолах и асфальтенах снижают долю водорода в битумоиде.

Исходный генетический тип РОВ по данным элементного состава ХБА может быть установлен с определенной долей точности только для пород, находящихся на ранних этапах катагенеза. Для сапропелевого ОВ характерны более высокие значения концентрации водорода, чем для гумусового.

В процессе катагенетического превращения РОВ вследствие ухода гетероатомов в виде летучих соединений в хлороформенном битумоиде возрастает содержание С, уменьшается сумма содержаний гетероатомов. Эта направленность изменения ХБ достаточно четко прослеживается при разных типах исходного ОВ.

В составе миграционного битумоида отмечаются повышенные содержания С и Н.

В элементном составе кислого спиртобензольного битумоида содержание гетероатомов выше, чем в хлороформенном битумоиде при любом генетическом типе исходного ОВ.

Ю.И. Корчагиной, О.П. Четвериковой разработан ряд расчетных коэффициентов по данным элементного анализа. Эти коэффициенты позволяют судить о фациально-генетическом типе ОВ, о степени его ассоциированности и окисленности и т.д.

Характеристика ХБА может быть дана массовым экспрессным методом с помощью инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии). Эта характеристика в основном качественная. Определить количественно соединения какого-либо класса в таком сложном веществе как ХБА пока не представляется возможным. Однако исследования по ИК-спектрам позволяют установить наличие полос поглощения определенных функциональных группировок, таких как CH_2 , CH_3 , $\text{C}-\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}$ и др. По интенсивности полосы поглощения можно судить об оптической плотности. Как было показано выше, сложная смесь, извлекаемая хлороформом из пород, т.е. ХБА, разделяется на группы соединений: масла, смолы и асфальтены. Принцип разделения ХБА основан на том, что сначала отделяются нерастворимые в низкокипящей смеси углеводородов (в петролейном эфире) асфальтены, а остальная масса подвергается дальнейшему хроматографическому разделению на колонке, набитой силикагелем и окисью алюминия, на группы масел (углеводородов) и смол. В результате битумоид разделяется на восемь фракций: 1) метано-нафтеновые углеводороды; 2) промежуточная фракция углеводородов; 3) нафтен-ароматические углеводороды (эти три фракции составляют группу масел); 4) петролейно-эфирные смолы; 5) бензольные смолы; 6) спиртобензоль-

ные смолы; 7,8) фракции, не растворимые в петролейном эфире, — асфальтены и асфальтеновые кислоты. Последние представляют высокомолекулярную часть битумоида. Обычно анализу подвергается не менее 100 мг вещества и результаты группового разделения выражаются в процентах взятой навески.

В процессе катагенетического изменения РОВ меняется и групповой состав битумоидов. В табл. 16, составленной по данным Ю.И. Кор-

Таблица 16

Глубина, км	Градация катагенеза	Состав ХБА, %			
		Углеводороды	Смолы		Асфальтены
			бензолные	спиртобензолные	
Сапропелевый тип ОВ					
0,4–2	ПК ₃ –МК ₁	19–37	14–20	34–51	4–11
		30(4)	17	44	8
2–3	МК ₁ –МК ₂	39–56	10,1–26,3	11,2–40,1	5,5–18
		44,8(9)	16,8	27,2	7,5
3–4	МК ₂ –МК ₃	32–68,2	6,4–30,7	6–39,1	3,3–20
		48,3(14)	17,1	23,6	11
4–5	МК ₃ –МК ₄	55–80	6,5–27	4,8–20	1,4–15,3
		67,8(10)	12,7	9,1	10,4
Смешанный тип ОВ					
1,5–3	МК ₂ –МК ₃	46,6–62	7,8–19	12,3–25	6–23,4
		53,4(11)	14	20,6	12,7
3–4	МК ₄	51,4–80	2,6–19	5,4–17,4	1–14
		71(14)	11	11	7,4
4–5	МК ₅	60–81	4,6–14	6,6–15	3,4–10,8
		73(7)	10,3	11,1	5,7
Гумусовый тип ОВ					
0,5–2,5	ПК–МК ₁	17,8–27,6	6–21,3	10–27,1	28,3–51,2
		21,2(18)	15,3	17,7	39
2,5–3,5	МК ₂ –МК ₃	20,1–33,5	8,7–23,6	14,1–30,8	17,4–43,8
		33,8(15)	16,3	21,8	21,9
3,5–5	МК _{4,5}	40,1–47,6	12,5–18,7	13,1–19,7	11,5–14,4
		42,3(3)	15,9	16,4	13,5

Примечание. В числителе — пределы; в знаменателе — среднее арифметическое, в скобках — число образцов.

чагиной и О.П. Четвериковой, показано примерное изменение группового состава для разных типов исходного ОВ в зависимости от стадий катагенеза.

Как видно, общим для сапропелевого и смешанного типов ОВ является обогащение сингенетичного битумоида углеводородами с ростом степени преобразованности ОВ. Концентрация бензолных смол и асфальтенов мало меняется в этом направлении. Однонаправленное изменение претерпевают спиртобензолные смолы: чем глубже залегают породы, чем выше их катагенез, тем ниже концентрация спиртобензолных смол в битумоиде.

Для гумусового типа ОВ характерно более низкое содержание углеводородов и более высокое асфальтеновых компонентов в ХБА по сравнению с сапропелевым и смешанным типами. Суммарное количество смолисто-асфальтеновых компонентов при прочих равных условиях выше при гумусовом типе ОВ и ниже – при сапропелевом.

Наиболее интересным параметром при проведении геохимических исследований является показатель доли углеводородов в составе ОВ. Этот параметр называется углеводородным коэффициентом и обозначается μ_z . Колебания значений μ_z для одной толщи нефтегазоматеринских пород могут быть более значительными, чем колебания $\beta^{ХБА}$. Это связано с тем, что все перемещения битумоидов на стадии первичной миграции в первую очередь отражаются на величине углеводородного коэффициента μ_z . Кроме того, при переходе от одного уровня катагенеза к другому соответственно меняются величины и $\beta^{ХБА}$, и μ_z .

Рядом исследователей установлено, что значения коэффициента μ_z для сапропелевого ОВ меняются в пределах 1–3 % на стадии ПК, 8–12 % на градации МК₂, а к градации МК₃ падают до 4–8 %. Естественно, что в миграционном битумоиде величина этого коэффициента заметно возрастает и может быть на порядок выше соответствующих фоновых значений сингенетичного битумоида, характерных для изучаемой толщи.

Определение количества и качества углеводородов в толще пород. Величина абсолютного содержания углеводородов в литологически однотипной толще пород представляет интерес при подсчете прогнозных запасов нефти объемно-генетическим методом.

На основании содержания углеводородов в породах отдельных компонентов проводятся расчеты, позволяющие оценить масштабы генерации и эмиграции углеводородов из конкретных геологических объектов, дать характеристику генерационного потенциала нефтегазопроизводящей толщи. Как показывают исследования О.П. Четвериковой и Ю.И. Корчагиной, в толще нефтегазоматеринских пород, не претерпевших катагенеза выше градации МК₃, современное содержание углеводородов будет пропорционально тому их количеству, которое эмигрировало из этой толщи.

Обычно углеводороды рассчитывают в процентах на битумоид (УВ), на породу ($\mu_2 = \text{УВ} \cdot \text{ХБА}/100$) или на ОВ ($\mu_3 = \text{УВ} \cdot \beta^{\text{ХБА}}/100$). Можно рассчитать содержание углеводородов в породе в $\text{г}/\text{м}^3$: $Q = \mu_2 d \cdot 10^{-4}$ или $Q = \mu_3 \cdot \text{ОВ} \cdot d \cdot 10^2$, где d – плотность породы, $\text{г}/\text{м}^3$.

Масса углеводородов, содержащаяся в 1 м^3 породы, – информативный параметр, и в общем зависит от фациальных условий осадконакопления, генетического типа исходного ОВ. Степень катагенетической превращенности ОВ меньше влияет на изменение данного параметра.

По массовым определениям $C_{\text{орг}}$ в породе рассчитывается содержание органического вещества. Для данной толщи пород выбирается наиболее типичный углеводородный коэффициент μ_3 , рассчитанный на основании прямых определений, и проводятся расчеты по формуле $Q_{\text{УВ}} = Q_{\text{ОВ}} \cdot \mu_3 \cdot 10^{-2}$, где $Q_{\text{УВ}}$ – масса УВ, $\text{т}/\text{м}^3$; $Q_{\text{ОВ}}$ – масса ОВ, $\text{т}/\text{м}^3$.

Для правильного выбора величины μ_3 необходимо установить зависимость ее изменения в исследуемой толще от литолого-фациальных особенностей пород, изменчивости типа ОВ и его количества.

Известно, что для отдельных толщ количество углеводородов при одинаковой концентрации ОВ сильно различается. Поэтому для массовых определений так же, как и в случае использования данных элементного анализа битумоида, при вычислении массы углеводородов целесообразно проводить расчеты для каждой конкретной толщи, характеризующейся сходством литолого-фациальных особенностей отложений, определенными типом исходного ОВ и стадией его катагенетической превращенности. В этом случае массовые определения $C_{\text{орг}}$ в породах позволяют более точно проводить экстраполяции при определении содержания углеводородов в исследуемой толще и ориентировать прогнозы расчетов масштабов генерации углеводородов в конкретных толщах. Установление таких зависимостей дает возможность использовать массовые определения $C_{\text{орг}}$ в породах для подсчета сингенетичных УВ в нефтегазоматеринских толщах.

При геохимических исследованиях большой интерес представляет определение не только количества углеводородов, но и их качественной характеристики. Изучение группового и индивидуального состава углеводородов позволяет провести генетические сопоставления между углеводородами в РОВ нефтегазоматеринских пород и нефтях.

Путем депарафинизации масляной фракции битумоидов выделяют твердые углеводороды, общее содержание которых иногда достигает несколько процентов хлороформенного экстракта.

Методом элементного хроматографического анализа жидкие углеводороды битумоидов разделяются на парафино-нафтеновые, ароматические и нафтенно-ароматические.

Для установления генетических связей между битумоидами

нефтегазоматеринских пород и нефтями наибольший интерес представляют высокомолекулярные углеводороды.

Значительную информацию дает изучение соотношений между высшими нормальными (т.е. неразветвленными) парафинами с нечетным и четным количеством атомов углерода в молекуле (нечетными и четными парафинами), определяемых при помощи молекулярной масс-спектрометрии и газожидкостной хроматографии. В современных осадках преобладают нечетные парафины, но в древних отложениях с увеличением возраста и глубин залегания соотношение между нечетными (НЧ) и четными (Ч) парафинами выравнивается. Показатель четности может быть выражен следующими формулами:

по Э. Брюю:

$$\text{НЧ/Ч} = [(C_{23} - C_{31}) + (C_{25} - C_{33})]/2(C_{24} - C_{32});$$

по К.Ф. Родионовой:

$$\text{НЧ/Ч} = (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31})/(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}).$$

Для современных осадков показатель четности колеблется от 3 до 8, для древних пород – от 1 до 2, а в нефтях обычно близок к единице.

Весьма интересными показателями являются так называемые биологические метки – реликтовые углеводороды, представленные насыщенными углеводородами с относительно высокой молекулярной массой. Углеродный скелет их характерен для молекул биохимического происхождения. К этим соединениям относятся: нормальные алканы которые встречаются во многих живых организмах, в частности в водорослях и наземных растениях; изопреноидные структуры, обнаруженные либо в свободном состоянии (пристан, преимущественно в морских отложениях), либо в связанной форме (цепочки фитила в хлорофилле); тетра- и пентацикланы, происхождение которых связывается главным образом с молекулами стероидного и терпеноидного типов. Указанные соединения Н.Б. Вассоевич предложил назвать хемофоссилиями.

Роль реликтовых углеводородов в геохимии нефти очень велика. Высокая концентрация их в нефтях является доказательством биоорганической природы нефтей. Кроме того, реликтовые углеводороды, или хемофоссилии, используются как индикаторы условий осадконакопления для построения корреляций в системах нефть – нефть и нефть – рассеянное органическое вещество, для оценки катагенного созревания РОВ и т.д.

Особенно характерно для изопреноидных структур углеводородов РОВ пород присутствие пристана C_{19} и фитана C_{20} . Величина отношения этих углеводородов специфична для определенного исходного генетического типа ОВ. В.В. Ильинская указывает, что основными факторами, обуславливающими величину отношения пристан/фитан,

являются палеогеографические условия осадконакопления и тип исходного ОВ. От возраста и глубины залегания вмещающих отложений эта величина зависит мало. Связь с глубиной можно установить лишь при сравнении ОВ однофациальных материнских пород и родственных ему нефтей.

В.В. Ильинская предлагает примерный комплекс показателей для установления генетической связи углеводородов нефтей и ОВ пород. К традиционным показателям состава высокомолекулярных углеводородов относятся величина отношения содержаний метано-нафthenовых и ароматических УВ, цикличность тех и других, определенные методами адсорбционной хроматографии, структурно-кольцевого анализа, ИК-спектроскопии.

Кроме того, используются параметры, характеризующие особенности детализированного группового и индивидуального состава углеводородов. К ним относятся: молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в области $C_{13} - C_{32}$ и особенно от C_{21} и выше; коэффициент НЧ/Ч для *n*-алканов; отношения *n*-алканы/изоалканы, алканы/цикланы; коэффициенты, отражающие состав изопреноидов и соотношения между изопреноидами и *n*-алканами, $-i-C_{19}/i-C_{20}$, $i-C_{18}/i-C_{19}$, $i-C_{19}/i-C_{17}$; $(i-C_{19} + i-C_{20})/(i-C_{17} + i-C_{18})$; соотношение тетрациклических и пентациклических нафthenов ТЦ/ПЦ; индивидуальный состав полициклических углеводородов, полученный методом тонкоструктурной спектроскопии.

Изотопный состав углерода также является весьма надежным критерием при установлении генетической близости рассеянного органического вещества материнских пород и углеводородных флюидов. Примером может служить установление генетической близости ОВ верхнепермских глинистых отложений и углеводородных флюидов в пермско-триасовых отложениях Вилуйской синеклизы. В результате детального исследования РОВ, изотопного состава углерода битумоидов глинистых отложений верхнепермских и нижнетриасовых отложений, а также изотопного состава углерода газов, конденсатов и нефтей (рис. 8) было установлено следующее.

1. Изотопные соотношения $\delta^{13}C$ для битумоидов верхнепермских и нижнетриасовых отложений близки, нижнетриасовые отложения несколько более обогащены легким изотопом.

2. В верхнепермских отложениях по литологическому составу и ряду геохимических параметров, в том числе и по изотопному составу углерода, выделяются три типа глинистых разностей. Разности первого типа, наиболее обогащенные органическим веществом, содержат битумоиды с изотопным составом углерода $\delta^{13}C = -26,6\%$; разности второго типа с несколько меньшим количеством органического вещества включают битумоиды с самым тяжелым изотопным составом углерода $-\delta^{13}C = -24,7\%$; и разности третьего типа, наименее обога-

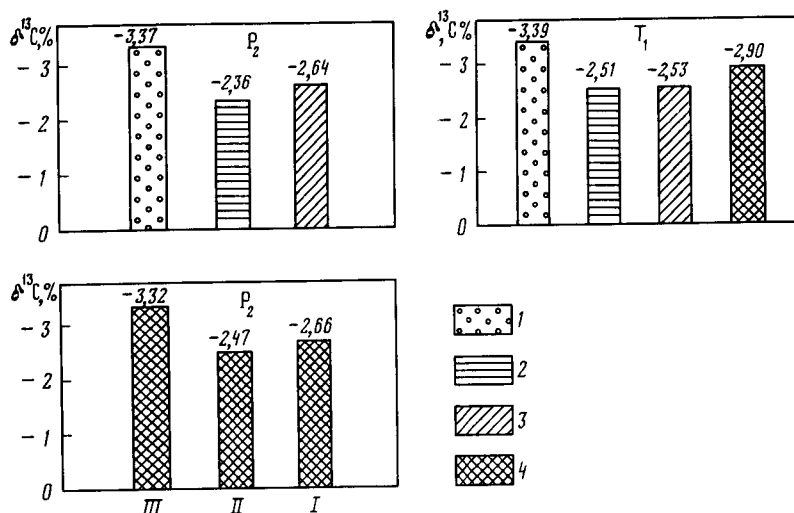


Рис. 8. Изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}$ битумоидов, газов, конденсатов и нефтей пермско-триассовых отложений Вилуйской синеклизы.

1 - газ; 2 - конденсат; 3 - нефть; 4 - битумоиды из глин с содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$, %: I - > 6, II - 1-6, III - < 1

ценные органическим веществом, содержат битумоиды с самым легким изотопным составом углерода - $\delta^{13}\text{C} = -3,00\text{‰}$.

3. Сравнивая изотопные соотношения углерода углеводородных флюидов и битумоидов, выделенных из верхнепермских глинистых отложений, можно сделать вывод о их генетическом единстве. Этот вывод подтверждается также близостью химического состава углеводородных флюидов изучаемых отложений с углеводородной составляющей битумоидов, заключенных в верхнепермских отложениях Вилуйской синеклизы.

И.С. Старобинец и Э.В. Курганская предлагают критерии генетических связей нефтей и конденсатов с органическим веществом устанавливать с помощью микроэлементного анализа, широкое применение которого в последнее время оказалось возможным благодаря усовершенствованию нейтронно-активационного метода анализа.

Для проведения корреляции нефть - битумоид пород И.С. Старобинцем определялись V, I, Br, Sb, Se, Ca, Fe и др. На примере ряда районов Средней Азии была показана отчетливая взаимосвязь кривых концентрационных рядов микроэлементов нефтей и битумоидов.

Следует помнить, что генетические сопоставления системы РОВ - нефть следует проводить с учетом целого ряда факторов. Из изложенного выше видно, что на состав РОВ влияют условия осадкообразования, исходный состав ОБ, а также катагенетическая превращенность

ОВ. Поэтому задачу генетического родства наиболее определенно можно решить, сравнивая эти компоненты при геологически однотипных условиях.

Большая практическая значимость выявления генетических связей нефтей и органического вещества пород очевидна. В настоящее время качественный и количественный прогноз перспектив нефтегазоносности невозможен без учета геохимической информации. М.К. Калинин считает, что существуют три принципиально различных подхода к интерпретации геохимической информации с целью выявления генетических связей нефтей с органическим веществом пород.

Первый заключается в выявлении особенностей состава или структуры отдельных групп углеводородов, изотопного состава углерода и серы, характерных для нефти определенных литолого-стратиграфических комплексов, прослеживающихся почти по всему нефтегазоносному региону, за исключением зон гипергенеза. Второй подход состоит в выделении таких типов нефтей, которые могли генерироваться органическим веществом определенного типа: сапропелевым, смешанным или гумусовым.

Наконец, согласно третьему подходу проводится сопоставление ряда параметров состава и структуры соединений и элементов нефтей и органического вещества. При этом различные исследователи делают неодинаковые выводы. Одни считают, что по сходству параметров нефтей и органического вещества можно определить лишь фациально-генетический тип последнего. По мнению других, сходство ряда параметров нефтей и органического вещества отдельных нефтегазоматеринских толщ позволяет утверждать об их генетических связях. Некоторые исследователи при этом сопоставляют геохимические параметры в рядах синбитум – смешанный битум – эпибитум – нефть. Ряд исследователей считают, что параллельные изменения по разрезам одних и тех же параметров нефтей и органического вещества пород свидетельствуют об их генетических связях. Иногда такую связь устанавливают по разрезам скважин, пробуренных на нефтяных месторождениях. Однако следует учитывать, что каждый метод сопоставления различных параметров нефтей и органического вещества не может быть универсальным, потому что любой из параметров, характеризующих составы нефтей и органического вещества, подвержен изменениям под влиянием различных факторов. М.К. Калинин приводит данные изменения некоторых геохимических параметров нефтей и органического вещества при процессах эмиграции, миграции, катагенезе и гипергенезе (табл. 17).

Как видно из таблицы, большинство применяемых для сопоставления параметров претерпевают значительные изменения в процессах эмиграции, миграции, катагенезе и гипергенезе нефтей и ОВ. При миграции нефтей изменяется их групповой состав за счет уменьшения

Таблица 17

Параметры	Эмиграция УВ	Миграция УВ	Катагенез		Гипергенез нефтей
			ОВ	нефтей	
I. Групповой состав					
Содержание, %:					
а) смолисто-асфальтеновые компоненты	а) уменьшается	а) уменьшается	а) уменьшается	а) уменьшается	а) увеличивается
б) метано-нафтовые УВ (МН)	б) увеличивается	б) увеличивается	б) увеличивается	б) увеличивается	б) уменьшается
в) нафто-ароматические УВ (НА)	в) увеличивается	в) увеличивается	в) увеличивается	в) увеличивается	в) уменьшается
г) С — С	г) уменьшается	г) увеличивается	г)?	г)?	г)?
д) МН/НА	д) не изменяется	д) не изменяется	д)?	д)?	д)?
II. Алканы					
Нормальные:					
а) распределение	а) смещение максимума в низкомолекулярную область	а) смещение максимума в низкомолекулярную область	а) смещение максимума в низкомолекулярную область	а) смещение максимума в низкомолекулярную область	а) изменяется
б) отношение УВ с нечетным и четным числом атомов С	б) уменьшается	б) увеличивается	б) увеличивается	б) увеличивается	б)?
Изоалканы:					
а) содержание, %	а)?	а) увеличивается	а) увеличивается	а) увеличивается	а) увеличивается
б) пристан/фитан	б)?	б) не изменяется (в газовой фазе возрастает)	б) не изменяется	б) не изменяется	б) не изменяется
в) соотношение изоалканы/н-алканы	в) увеличивается	в) уменьшается	в) увеличивается	в) уменьшается	в) увеличивается

а) содержание, %	а) уменьшается	а) ?	а) ?	а) увеличивается
б) распределение	б) уменьшается	б) ?	б) ?	б) уменьшается
в) циклогексаны/	в) увеличивается	в) ?	в) ?	в) увеличивается

а) содержание, %
б) бензол/толуол

а) увеличивается
б) ?

а) увеличивается
б) ?

а) увеличивается
б) ?

а) уменьшается
б) ?

- | | | |
|------------------|------------------|------|
| в) увеличивается | в) ? | в) ? |
| г) не изменяется | г) не изменяется | г) ? |

а) содержание смол, %	а) резко уменьшается	а) уменьшается	а) увеличивается
б) коэффициент преломления	б) резко уменьшается	б) уменьшается	б) увеличивается

а) содержание, %

а) уменьшается	а) изменяется	а) увеличивается ?
		а) увеличивается
		в зоне ВНК

- | | | | |
|------------------|------|-------------------------|-------------------------|
| б) изменяется | б) ? | б) сильно
изменяется | б) сильно
изменяется |
| резко изменяется | ? | резко изменяется | резко изменяется |

VII. Содержание микроэлементов, %		изменяется	резко изменяется	?	резко изменяется	резко изменяется
VIII. Изотопный состав, %						
а) углерода		а) облегчается	а) ?	а) ?	а) ?	а) утяжеляется
б) серы		б) ?	б) ?	б) ?	б) ?	б) ?

доли смолисто-асфальтеновых компонентов, повышения доли легких углеводородных фракций, возрастает величина отношения изоалканы/*n*-алканы, изменяется распределение нормальных и изоалканов, снижается цикличность углеводородов и возрастает доля алифатических структур. Еще значительно изменяются геохимические параметры при миграции нефтей в ретроградном газовом растворе. При катагенезе большинство геохимических параметров нефтей и органического вещества изменяются параллельно. Величины отношения пристан/фитан, по-видимому, не должны существенно изменяться, так как отношение характеризует прежде всего фациальный тип органического вещества.

Из табл. 17 следует, что почти все параметры нефти и генерированного ее органического вещества даже при самых благоприятных условиях должны существенно отличаться друг от друга. Свидетельством этого является расхождение параметров нефти и органического вещества баженовской свиты, которое некоторые исследователи объясняют привнесом нефти из других толщ, чему противоречит информация о пластовых давлениях: в баженовской свите оно выше, чем в нижележащих отложениях тюменской свиты.

Однако не следует делать вывод о невозможности генетической коррекции нефтей и органического вещества по геохимическим параметрам. Геохимические связи нефтей и ОВ нужно устанавливать на основе проведения специального комплекса геохимических исследований и с использованием специальных методик интерпретации полученной информации. Этот комплекс исследований, который лучше всего назвать историко-геохимическим, должен включать определение изменчивости геохимических параметров нефтей и органического вещества на каждом этапе их преобразования. Так, наиболее надежную информацию об изменениях геохимических параметров при эмиграции углеводородов можно получить по органическому веществу пород и нефтям, содержащимся в сингенетично-нефтеносных толщах, например, в баженовской свите Западной Сибири, кумской свите Азово-Кубанской области и т.д.

Исследования нерастворимого органического вещества (НОВ). По Н.Б. Вассоевичу, НОВ составляет 70–90 % всего ОВ. Оно может быть выделено и идентифицировано по химическому строению только после растворения и удаления всей минеральной части породы.

Выделение концентратов основной массы ОВ проводится путем последовательной обработки дебитуминизированной породы плавиковой и соляной концентрированными кислотами. О.П. Четверикова указывает, что основное требование к выделенным препаратам – их минимальная зольность. Если зольность препарата превышает 20–30 %, то провести качественное исследование концентрата и получить достоверную информацию о его строении невозможно. Следует

иметь в виду, что из терригенных пород с низкой концентрацией ОВ (менее 0,3 %), как правило, нельзя получать достаточно чистых препаратов с низкой зольностью. В данном случае очень тесная связь ОВ с минеральной частью породы обуславливает образование неразрушаемых кислотной обработкой органо-минеральных комплексов и поэтому судить о составе этой части РОВ пока не представляется возможным. Исследования НОВ могут производиться петрографическим способом с целью выяснения его катагенетической превращенности.

Ю.И. Корчагина и О.П. Четверикова придают большое значение изучению элементного состава концентратов нерастворимой части ОВ, правильно считая, что это дает наиболее ценную информацию о его составе. По их данным, содержание углерода и водорода в НОВ изменяется в широких пределах. Для концентратов НОВ, выделенных из пород, находящихся на этапах прото- и мезокатагенеза, количество углерода меняется от 60 до 85 %, водорода от 3 до 8 %, в единичных случаях до 9 %, азота от 0,5 до 3 %, изредка до 4–5 %. Содержание серы колеблется в значительных пределах. Это связано с возможным наличием в породах элементарной серы и пирита. Как правило, содержание органической серы составляет 1,5–3 %.

Результаты элементного анализа представляются в виде процентного содержания определяемых элементов. Содержание кислорода или суммы гетероатомов рассчитывается по разности: $O + N + S = 100 - (C + H)$.

В табл. 18, составленной по данным Ю.И. Корчагиной, О.П. Четвериковой, приведены примерные градиенты изменения содержаний С и Н концентратов НОВ в процессе катагенеза.

При определении степени катагенетической превращенности ОВ ориентировка только на глубину максимального погружения вмещающих пород приводит к значительным искажениям.

Для выяснения степени катагенетической превращенности РОВ применяются также рентгеноструктурные исследования концентратов НОВ, инфракрасная спектроскопия и спектроскопия электронно-пара-

Таблица 18

Градации катагенеза	Элементный состав концентратов НОВ			
	Гумусовое + сапропелево-гумусовое РОВ		Сапропелевое + гумусово-сапропелевое РОВ	
	С	Н	С	Н
ПК	< 73	~ 5,4	< 74	7,5
МК ₁	72–81,8	4,1–5,4	71,6–82,2	5,5–7,5
МК ₂	80–86,2	3,9–4,8	76–86,2	5,1–7,2

магнитного резонанса. В последнее время широко используются методы пиролиза как для анализа концентратов НОВ, так и для характеристики ОВ непосредственно в породе. Последнее значительно важнее при геохимических исследованиях.

Нефть образуется в результате изменения захороненного в толще осадочных пород органического вещества в процессе погружения этих пород и их эволюции по линии осадков – ископаемые породы – метаморфические осадочные породы. Логично думать, что если не образование, то отдача нефти породой происходит на каких-то средних этапах этой эволюции, поскольку в субаквальных илах хотя и может начаться процесс образования углеводородов, но нет условий для их миграции и скопления, а в сильно измененных метаморфизованных породах ОВ графитизировано и потеряло газообразные и жидкие компоненты.

В тех породах, где ОВ не прошло стадии отделения подвижных жидких продуктов, свойства его будут значительно отличаться от свойств ОВ тех пород, в которых оно уже испытало эту стадию превращения.

Пиролиз основан на том, что по мере увеличения степени карбонизации ОВ способность его к образованию летучих соединений при нагревании уменьшается. Это свойство органических веществ используется в широко распространенном методе определения выхода летучих в приложении к углям и горючим сланцам. На основании этого метода устанавливают степень метаморфизма твердых горючих ископаемых и, следовательно, местоположение данных образцов на шкале изменений в природных условиях в обстановке отсутствия окислителей.

В целом не существует двух путей развития органического вещества в обстановке отсутствия окислителей – угольного и нефтяного, существует единый путь изменения ОВ, сводящийся к постепенной потере углеродом связанных с ним в живом веществе кислорода, водорода, серы и азота. В зависимости от некоторых условий, в первую очередь от характера захороненного органического вещества и степени его дисперсности в породе, развитие может пойти с образованием подвижных жидких продуктов или без него. В первом случае в подходящих условиях можно ожидать образования продуктов, характерных для природной нефти, во втором случае дело сведется к отделению газов и возникновению углистых частиц, карбонизирующихся с течением времени. Вместе с тем в том и другом случаях можно будет констатировать наличие в пласте-генераторе как углеводородных молекул, так и углистых частиц.

Исходя из этого, можно предложить метод определения выхода летучих для определения степени метаморфизма не только ископаемых углей, но и рассеянного ОВ. Этот показатель дает интегральные

данные о состоянии органического вещества в целом, что имеет очень важное значение.

Пиролитический анализ микронавесок осадочных пород позволяет определить количество углеводородов, присутствующих в породе, установить нефте- и газоматеринский потенциал ОБ геохимической пробы, а также тип ОБ и степень его катагенетического преобразования. Иными словами, удастся экспериментально воспроизвести природную трансформацию керогена в литогенетическом процессе и выявить миграционные углеводороды в изучаемых образцах.

Становление метода пироллиза и применение его в органической геохимии (разработка высокоэффективной аппаратуры и методики исследования) связано в основном с работами американского ученого К. Баркера и серией публикаций специалистов Французского института нефти. Во Франции, Бельгии, США, ФРГ и ряде других стран уже широко применяется французская установка пироллиза типа "Rock-Eval".

В этом методе (рис. 9) используется специальное пиролитическое устройство. Навеска измельченной породы (примерно 100 мг) постепенно нагревается до 550 °C в инертной атмосфере по специальной температурной программе. При этом углеводороды, имеющиеся в породе в свободном или адсорбированном состоянии, первыми улету-

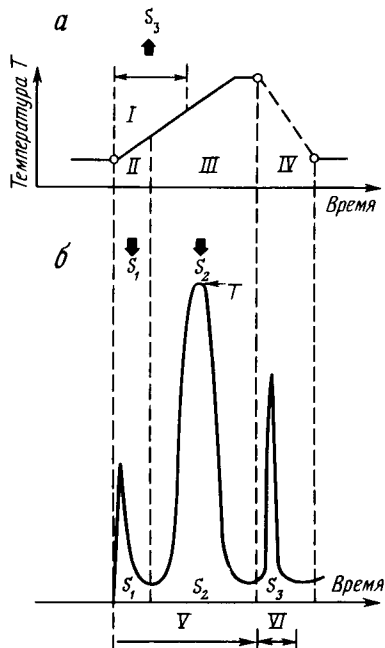


Рис. 9. Последовательность операций (а) и пример записи данных (б), полученных с помощью пиролитического метода Эспиталье и др. применительно к поискам нефти.

I – улавливание CO_2 ; II – образование летучих углеводородов; III – пироллиз керогена; IV – охлаждение; V – повышение температуры пироллиза; VI – высвобождение уловленного CO_2 ; T – температура; t – время

чиваются при умеренной температуре. Количество этих углеводородов S_1 замеряется пламенно-ионизационным детектором (ДИП). Затем при дальнейшем повышении температуры кероген начинает генерировать углеводороды (S_2). Кроме того, при повышении температуры до максимума образуются кислородсодержащие летучие вещества типа CO_2 (S_3) и вода. Летучие компоненты разделяются на два потока, один из которых направляется в ДИП, замеряющий пик S_2 , а другой – в детектор теплопроводности, где измеряется пик S_3 . Хорошо подобранная температурная программа способствует правильному разделению пиков S_1 и S_2 на ДИПе.

Определенную трудность представляет измерение пика S_3 , который соответствует основной стадии генерации CO_2 из керогена, при этом нужно исключить влияние других источников CO_2 , например, разложения карбонатов (особенно сидерита, наиболее неустойчивого из карбонатов). Четвертый измеряемый параметр – температура T , соответствующая максимуму генерации углеводородов при пиролизе. Она используется в основном для оценки стадии созревания органического вещества с точки зрения генерации нефти и газа. С помощью пиролиза может быть осуществлена полуколичественная оценка генетического потенциала органического вещества нефтегазоматеринской породы. Величина S_1 представляет долю исходного генетического потенциала, которая в первую очередь была трансформирована в углеводороды. Величина S_2 характеризует долю генетического потенциала, которая не была использована для генерации углеводородов, т.е. остаточный потенциал. Таким образом, сумма $S_1 + S_2$, выраженная в килограммах на тонну породы, представляет собой генетический потенциал.

Зарубежные исследователи Б.Тиссо и Д.Вельте предлагают следующую классификацию материнских пород по генетическому потенциалу: 2 кг/т – ненефтематеринская порода, обладающая небольшим газовым потенциалом; 2–6 кг/т – материнская порода с умеренным генетическим потенциалом; более 6 кг/т – материнская порода с высоким генетическим потенциалом.

В исключительных случаях могут отмечаться очень высокие значения генетического потенциала породы (100–200 кг/т). Такая порода содержит огромное количество органического вещества и может быть великолепной материнской породой, если испытала достаточное погружение, либо представляет собой горючие сланцы. Б.Тиссо и Д.Вельте для определения типа керогена предлагают использовать два индекса: водородный $S_2/C_{\text{орг}}$ и кислородный $S_3/C_{\text{орг}}$. Эти индексы в значительной степени связаны с элементным составом керогена. Отмечена хорошая корреляция между водородным индексом и отношением н/с, а также между кислородным индексом и отношением о/с. Органическое вещество с относительно повышенным

значением водородного индекса относится к керогену I типа, в то время как повышенное значение кислородного индекса характерно для керогена III типа. Кероген II типа по значениям водородного и кислородного индексов занимает промежуточное положение.

В тех случаях, когда в породах присутствуют углистые включения типа витринита, характеристикой степени катагенетической превращенности ОВ осадочных пород (степень зрелости нефтегенерирующей породы) может служить отражательная способность витринита, или показатель преломления витринита. Как указывает И.И. Аммосов, витринит можно использовать как "максимальный термометр", созданный самой природой в осадочных породах. По отражательной способности витринита можно приближенно судить о максимальных температурных воздействиях на породы и таким образом определять степень катагенетической превращенности заключенного в них рассеянного ОВ.

Угольщики классифицируют компоненты углей путем микроскопического изучения их в проходящем свете с использованием 25÷50-кратных объективов с масляной иммерсией. Угли состоят из мацералов, их можно сравнить с минералами, слагающими породы, отличие заключается в том, что мацералы не имеют кристаллической структуры и больше варьируют по химическому составу, чем минералы. Выделяются три основные группы мацералов: это лейптинит (называемый также экзинитом), витринит и интертинит. Эти же мацералы выделяют и в рассеянном органическом веществе осадочных пород.

Для определения отражательной способности витринита образцы пород обрабатываются соляной кислотой с целью разрушения карбонатов. Остающаяся часть осадка обрабатывается холодной плавиковой кислотой. После центрифугирования и отмывания осадка применяется флотационная кислотная обработка. На всех ступенях обработки следует избегать кипячения, а также применения окисляющих агентов или оснований, например КОН, так как они разрушают часть органического вещества и приводят к частичному изменению цвета керогена. Черный высушенный порошок керогена, полученный в результате описанных выше процедур, перемешивается с эпоксидной смолой, из этой массы с помощью пресса готовятся небольшие брикеты. Брикеты полируются на корундовом круге и покрываются тонкой пленкой пластика для предотвращения окисления витринита. Далее на специальном микроскопе измеряется отражательная способность витринита R^a . Чем большие температуры воздействовали на ОВ пород, тем выше отражательная способность витринита. Для каждого выделенного Н.Б. Вассоевичем этапа катагенетического преобразования ОВ (прото-, мезо-, апокатагенез) характерны свои значения R^a .

На схеме установления группового состава ОВ (рис. 10) показана последовательность всех операций в ходе обработки изучаемой породы.

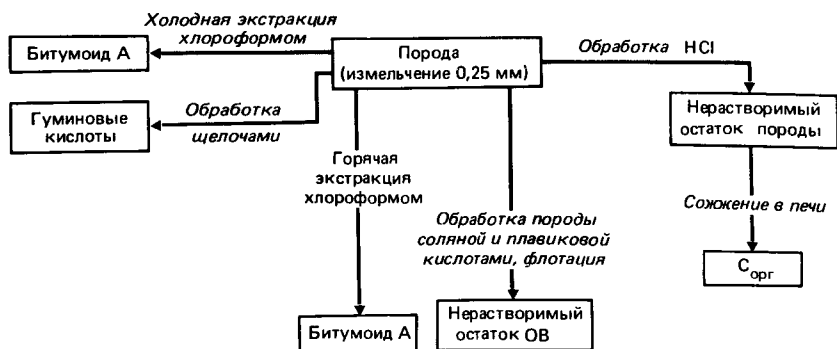


Рис. 10. Схема установления группового состава ОВ пород

Как видно из схемы, навеска измельченной породы может параллельно исследоваться на содержание $C_{орг}$ и на содержание битумоидов. При экстракции хлороформом извлекается свободный битумоид ХБА. Следующим за битумоидами звеном группового состава ОВ являются гуминовые кислоты, которые извлекаются из породы щелочными растворителями. И, наконец, последним звеном является выделение нерастворимой части ОВ.

Из схем группового анализа ОВ, отличающихся от данной, наиболее распространена в СССР схема, разработанная в СНИИГГИМСе: 1) холодная экстракция хлороформом битумоида А; 2) получение концентрата ОВ путем обработки остатка от экстракции битумоида А соляной и плавиковой кислотами; 3) обработка концентрата хлороформом с целью извлечения битумоидов; 4) извлечение из дебитуминизированного концентрата гуминовых кислот; 5) характеристика концентрата остаточного керогена.

Детальные исследования ОВ пород прежде всего проводятся для выделения в разрезе нефтегазопродуцирующих отложений.

М.К. Калинин предлагает классификацию характерных признаков нефтегазоматеринских толщ (НГМТ) (табл. 19).

Обобщая данные по крупным осадочным бассейнам с использованием приведенной классификации, М.К. Калинин приходит к выводу о том, что НГМТ распространены в осадочных бассейнах различных генетических типов, приуроченных в геоструктурным впадинам: платформенным, предгорным, межгорным, перикратонным. Практически в каждом регионе имеется одна НГМТ, которая характеризуется максимальной генерацией УВ (жидких или газообразных), обеспечивая основную часть его ресурсов. В некоторых регионах одна толща преимущественно нефтематеринская, другая – преимущественно газоматеринская. Например, в пределах Западно-Сибирской нефтегазо-

Таблица 19

Признак НГМТ	Дифференциация НГМТ по данному признаку
Литологический состав	I – терригенные; II – терригенно-карбонатные; III – карбонатные; IV – кремнистые
Строение	A – однородные; Б – неоднородные
Постоянство состава и строения по площади	П – постоянные; НП – непостоянные
Мощность	СМ – сверхмощные, более 500 м; М – мощные, 100–500 м; НМ – нормальные, 60–100 м; ММ – маломощные, 20–60 м; НН – незначительной мощности, менее 20 м
Выдержанность мощности по площади	ВМ – выдержанные; ИМ – изменчивые
Распространение	П – полирегиональные; Р – региональные, З – зональные; Л – локальные
Тип ОВ	С – с сапропелевым ОВ; СГ – с сапропелево-гумусовым ОВ; ГС – с гумусово-сапропелевым ОВ; Г – с гумусовым ОВ
Концентрация ОВ	1 – доманикитовые, более 5 %; 2 – с весьма высокой концентрацией ОВ, 3–5 %; 3 – с высокой концентрацией ОВ, 1–3 %; 4 – кларковые, 0,5–1 %; 5 – с низкой концентрацией ОВ, менее 0,5 %
Выдержанность концентрации ОВ по площади	ПВ – полирегионально выдержанные; РВ – регионально выдержанные; ЗВ – зонально выдержанные; ЛВ – локально выдержанные
Расположение относительно ближайших природных резервуаров	КР – конрезервуарные; ПР – подрезервуарные; НР – надрезервуарные; ИР – изолированные

носной провинции преимущественно нефтепроизводящим является комплекс верхнеюрско-неокомских отложений, а к преимущественно газопроизводящим относятся сеноманские отложения.

Многочисленные исследования состава ОВ нефтегазоматеринских толщ показывают отсутствие принципиальных различий ОВ, накапливавшегося в разных геоструктурных зонах. Различия ОВ обуславливаются другими факторами, например, в нижнепалеозойских отложениях развито ОВ сапропелевого типа, поскольку не было наземной растительности. Нет также больших различий и в содержании ОВ в породах разных геоструктурных сооружений. В разрезах всех провинций встречаются толщи, почти не содержащие ОВ и, наоборот, обогащенные последним, например доманикиты (баженовиты).

Основные различия НГМТ разных геоструктурных зон заключаются в величинах их мощности и площади распространения. Так, распределение НГМТ по мощности в возрастающем порядке можно представить условно в виде следующего ряда: древние платформы, их

краевые прогибы, молодые платформы, передовые прогибы герцинид и перикратоны, передовые прогибы и межгорные впадины альпид. Хотя распределение общих мощностей осадочного чехла подчиняется тому же ряду, суммарные мощности НГМТ изменяются не пропорционально общим мощностям: как правило, с увеличением общей мощности комплекса процентное содержание в нем отложений НГМТ снижается.

Не менее важным направлением в изучении РОВ пород является количественная оценка процессов генерации и эмиграции углеводородов из НГМТ. Ю.И. Корчагина и О.П. Четверикова, используя известные закономерности изменения ОВ разного исходного генетического типа в условиях катагенеза, попытались оценить продуктивность ОВ пород и толщ по количеству жидких и газообразных углеводородов.

Исследования водорастворенных ОВ. Весьма важным моментом при геохимических исследованиях является проблема гидрохимии ОВ, тесно связанная с историей нефтяных флюидов, в которой можно выделить три этапа.

Первый этап – рождение нефти, как таковой, здесь велика роль гидрогеохимических факторов в процессе первичной миграции и аккумуляции микронепти в залежь. Второй этап соответствует периоду существования нефтяных флюидов в залежи. Он коррелируется с важнейшим в прикладном аспекте значением ОВ подземных вод, а именно с использованием некоторых его компонентов в качестве поисковых признаков. Наконец, третий этап связан с разрушением залежи в условиях ее подъема в зону гипергенеза, где вместе с инфльтрационными водами к ней находит доступ микрофлора, использующая углеводороды в качестве источника углеродного питания. Промежуточные продукты разрушения залежи частично переходят в воды, изменяя их состав как в органической, так и в минеральной части. Уже с начальных фаз этого этапа, в зоне криптогипергенеза, происходит смыкание подземных вод с поверхностными и грунтовыми.

Битуминологические задачи в гидрогеохимических исследованиях по каждому из трех выделенных этапов имеют вполне определенную направленность. Так, задачи с точки зрения первого этапа (первичная миграция и аккумуляция микронепти) – изучение растворимости битумоидов и отдельных их фракций в подземных водах с учетом условий – температуры, давления, минерализации вод, степени их газонасыщенности и др. Особое значение при этом имеет установление наличия в водах поверхностно-активных веществ, способствующих переходу в раствор (истинный, коллоидный или типа эмульсий) ОВ. К поверхностно-активным веществам может относиться ряд компонентов сингенетичного ОВ пород, обладающих сложным, многофункциональным строением, например, вещества полярного характера

с кислотными или основными свойствами, вещества амфотерного типа в смысле сочетания гидрофильных и липофильных структурных групп (очевидно, к этой категории относятся сложные липиды, соли карбоновых кислот и др., а также некоторые асфальто-смолистые компоненты битумоидов, порфирины и др.). Существенное значение имеют и соотношения между сорбционными свойствами пород и присутствием в водах способных сорбироваться компонентов ОВ. Исследования в указанных направлениях пока немногочисленны, однако в последние годы над вопросами взаимодействия между водами и породами в рассматриваемом аспекте стали активно работать советские исследователи. Проводятся также опыты в плане лабораторного моделирования природных процессов и режимов.

Задачи, соответствующие второму этапу (существование нефтяных флюидов в залежи), заключаются в основном в установлении нефтегазопроисловых показателей по характеристике ОВ подземных вод. Решаются они путем исследования природного материала разных типов и разных пространственных соотношений с залежами. Это направление исследований, очевидно, в силу его большой практической значимости отличается особой разработанностью в смысле как выделения нефтепроисловых показателей, так и развития аналитической техники их определения.

Задачи по третьему этапу (фаза разрушения залежей) близки по характеру и приемам решения к задачам предыдущего этапа. В период разрушения залежи на явления прямого химического и физико-химического взаимодействия между компонентами нефтяных флюидов и омывающими залежь водами накладывается мощное разрушающее воздействие бактериальной микрофлоры. Происходит образование ряда промежуточных веществ и продуктов их окисления, количество растворимых в водах органических соединений сильно возрастает; этому способствует и то, что воды гипергенной зоны менее минерализованы и поэтому обладают повышенной растворяющей способностью относительно органических веществ. С другой стороны, температуры и давления здесь менее благоприятны для осуществления растворяющей функции, чем в глубоких недрах Земли.

Для оценки характеристики ОВ вод, так или иначе связанных с залежами нефтяных флюидов, необходимо иметь представление о фоновой характеристике ОВ вод, варьирующей в зависимости от ряда факторов в условиях конкретных территорий.

Фоновая характеристика ОВ подземных вод должна в первую очередь включать характеристику суммарного его содержания. При этом следует учитывать специфические черты ОВ подземных вод: концентрация его в природных водах весьма незначительна, и концентрация его в сухом веществе последних обычно сильно уступает таковой минеральных компонентов. Выделить ОВ в целом практичес-

ки не представляется возможным, поскольку удаление воды сочетается с утратой летучих с водяным паром компонентов ОВ, освобождение же от минеральных веществ, хорошо растворимых в воде, сопряжено с большими трудностями. Жестких воздействий ОВ вод не выносит вследствие неустойчивости.

Комплекс перечисленных обстоятельств обуславливает невозможность прямого определения суммарной концентрации ОВ в водах, а следовательно, и невозможность установления его балансовой характеристики и заставляет ограничиваться определением содержания в них $C_{орг}$ с последующим умножением на условный коэффициент, равный для поверхностных вод примерно 2, для подземных вод – примерно 1, 3 (в соответствии со средним содержанием углерода в ОВ в первом случае около 50 %, во втором – около 80 %).

Весьма существенным для характеристики ОВ вод является также содержание в нем $N_{орг}$, поскольку азотистые соединения свидетельствуют о биогенной природе материала и отражают его тип. Показательными являются величина отношения $C_{орг}/N_{орг}$ и ее изменение в соответствии с направленно изменяющимися геологическими факторами, например с глубиной отложений.

Для общего суждения о природе ОВ представляет интерес характеристика его группового состава, включающая количественные соотношения между содержанием в ней летучих с водяным паром кислых, основных и нейтральных компонентов и компонентов нелетучих.

Общее количество $C_{орг}$ в природных водах, если не рассматривать воды, связанные с залежами нефтяных флюидов, а также сточные воды, вообще лежащие вне сферы интересов битуминологии, колеблется примерно в следующих пределах: в болотных водах – много сотен миллиграммов на литр, в водах открытых водоемов – около 7 мг/л, в грунтовых водах – 20–30 мг/л, в артезианских водах еще больше. Разброс абсолютных значений очень велик.

В групповом составе ОВ вод верхней гидродинамической зоны суммарное содержание летучих компонентов обычно превалирует над содержанием компонентов нелетучих, на больших глубинах соотношения между теми и другими могут быть различными. В категории летучих веществ ведущая роль, как правило, принадлежит кислотам, главным образом уксусной. Нелетучие вещества включают нелетучую часть битумоидов, в том числе нафтенческие кислоты, высокомолекулярные углеводороды и фенолы, а также гуминовые кислоты, углеводы, аминокислоты и др.

Переходя к вопросам техники аналитических операций при исследовании ОВ природных вод, следует отметить уже упоминавшиеся специфические черты ОВ, обуславливающие особый подход к приемам его анализа.

Низкие концентрации ОВ в природных водах заставляют обычно

прибегать к применению микрометодов и требуют особенно скрупулезного отношения к чистоте применяемых реактивов и посуды. Вода для приготовления реактивов, для промывания и т.д., а также органические растворители должны подвергаться двукратной перегонке, причем их чистота контролируется с помощью лампы люминесцентного анализа. Используемая посуда не должна быть загрязненной ОВ (обрабатывается хромовой смесью и ополаскивается дважды перегнанной дистиллированной водой); посуда и реактивы хранятся под колпаком. Для каждого определения следует пользоваться одним и тем же набором посуды, титровать при одинаковом освещении, с одинаковой скоростью, применяя бюретки с автоматически устанавливающимся нулем; необходимо соблюдать примерно одинаковую скорость упаривания и отгонки, следить за чистотой воздуха или кислорода, используемых при сжигании и т.п. Кроме того, воды, направляемые на анализ, должны в обязательном порядке фильтроваться на месте отбора проб.

Несомненный интерес представляет суммарное содержание $C_{орг}$, однако прямого нефтепоискового значения этот показатель не имеет, поскольку он связан как с содержанием ОВ в породах, так и с геохимическими условиями его отложения, сохранения и преобразования. В водах газовых залежей он может иметь аномально высокое значение за счет повышенного содержания летучих веществ; весьма информативным в этих случаях является величина отношения $C_{орг}$ летучих компонентов и общего его количества. Для вод, сопутствующих нефтяным и газоконденсатным залежам, можно ориентироваться на показатели $C_{бит}$, $C_{бит}/C_{нелет}$, а также на параметры, характеризующие окисленность — восстановленность битумоидов, на содержание летучих и нелетучих фенолов и аминного азота.

С общим содержанием ОВ в подземных водах коррелируется суммарное содержание карбоновых кислот, в частности их летучих форм. Учитывая повышенную растворимость карбоновых кислот в водах гидрокарбонатнонатриевого типа, В.М. Матусевич и В.М. Швец рекомендуют ориентироваться в оценках не на концентрацию летучих кислот, а на отношение этой концентрации к содержанию бикарбоната ($ROOO^-/HCO_3^-$). Образование летучих карбоновых кислот — широко распространенный региональный процесс, однако естественно ожидать, что особое развитие его должно отмечаться в зонах концентрированного нахождения ОВ (например, нефтяных залежей) и господства окислительных условий (в частности, в зонах гипергенного разрушения залежей). Высказанные соображения заслуживают проверки на природном материале. Следует добавить, что для правильной трактовки наблюдаемых явлений необходимо обращать внимание и на характер минеральной части вод, несущей признаки взаимодействия с ОВ, несомненно, неодинаковый в условиях катагенеза и гипергенеза.

Особое место среди кислых компонентов ОВ вод занимают фенолы и нафтеновые кислоты. Выше при рассмотрении вопросов группового состава ОВ природных вод уже упоминались эти соединения и разбирались методы их выделения. Здесь рассмотрим их значение в качестве нефтепоисковых признаков.

Фенолы, как простейшие, так и высокомолекулярные, обладают относительно хорошей растворимостью в водах, особенно в щелочных. По происхождению они могут быть связаны как с исходным материалом, так и с нефтью. В соответствии с этим фенолы встречаются в водах, связанных и не связанных с залежами нефтяных флюидов. Однако количественное их содержание заметно различается в водах непродуктивных и продуктивных площадей: в первых оно колеблется в пределах от следов до примерно 1 мг/л, во вторых достигает 4–10 мг/л и более. Встречаемость фенолов в водах непродуктивных территорий в среднем в 2 раза ниже их встречаемости в водах продуктивных площадей. Таким образом, общие тенденции не оставляют сомнений в повышенном содержании фенолов (как и карбоновых кислот) в водах, контактирующих с залежами нефтяных флюидов, но для оценки их количеств необходимо знать фоновые концентрации для данного конкретного района. По-видимому, влияют на рассматриваемый параметр и тип нефти, и генетический тип сингенетического породам ОВ. Очевидно, высокая концентрация собственно гумусовых элементов в последнем должна благоприятствовать повышению концентрации фенолов в водах. Необходимо отметить, что фенолы и бензол характерны для нефтяных залежей, но не для газовых.

Как и фенолы, нафтеновые кислоты встречаются в водах непродуктивных структур и горизонтов, где концентрация их меняется от десятых долей до 1–2 мг/л. Таково же их содержание в водах, контактирующих с газовыми залежами, в водах нефтяных и газоконденсатных месторождений оно возрастает до 4–10 мг/л, причем наибольшие значения отмечаются в приконтурных водах.

Нафтеновые кислоты, структура которых близка структуре нафтенных углеводов, и которые, вероятно, генетически связаны с последними, присутствуют в значительно более высоких концентрациях в водах залежей нефтей нафтенного типа, чем метанового. Другой закономерностью является обратная связь содержания нафтенных кислот с минерализацией вод. Это может объясняться не только условиями разной их растворимости, но и генетическими факторами. Отмечая частое сочетание повышенного содержания нафтенных кислот с повышенным содержанием в водах сероводородов, углекислоты, биогенного азота, аммонийных солей и, наконец, бактериальной микрофлоры и учитывая при этом повышенное содержание нафтенных кислот в водах, контактирующих с залежами нафтенных

нефтей, можно полагать, что эти кислоты являются показателями залежей, вступивших в фазу разрушения.

В последнее время появилось новое направление исследований ОБ подземных вод, нацеленное на характеристику соотношений его с рассеянным ОБ пород. Проводят отжимание вод из пород или экстрагирование пород (измельченных и неизмельченных) водой в приборе Сокслета; последний путь значительно эффективнее первого. Устанавливают долю извлеченного из пород ОБ в целом, а также, после более или менее детальной характеристики экстракта, – соотношение его фракций с соответствующими фракциями ОБ подземных вод данной территории. Количество водорастворенного ОБ пород принято выражать в миллиграммах или миллиграмм-эквивалентах на 100 г породы или в миллиграммах на 1 см³ порового пространства (раздельно для открытых и закрытых пор).

Выявлен ряд закономерностей, характеризующих процессы накопления и отдачи битумоидных фракций, и установлена роль в этих процессах температурного фактора. Учету подлежат давление и присутствие в природных водах солюбилизаторов. Отмечено, что глубинные воды по сравнению с водами зон свободного водообмена богаче растворенными ОБ. Указанные исследования имеют самое прямое отношение к проблеме миграции нефти.

В заключение следует отметить, что углубленная дифференциация и исследование отдельных фракций ОБ природных вод позволяют выявлять новые специфические показатели ОБ, важные с точки зрения поисков нефти и газа. В практическом отношении большое значение имеет установление критериев различий между хорошо изолированными залежами и залежами, уже вступившими в фазу разрушения; критериев, связанных с определенными типами нефти, и т.д. Поиски таких характерных параметров представляются вполне осуществимыми, тем более, что подбор природного материала для исследования соответствующих закономерностей едва ли будет сопряжен с особыми трудностями.

Среди методов дифференциации фракций ОБ (в первую очередь летучих и нелетучих кислот, в том числе нафтеновых, а также фенолов, битумоидов, оснований) ведущими, по крайней мере в ближайшее время, будут различные виды хроматографии и спектрометрии.

Контрольные вопросы

1. Какие стадии проходит органическое вещество пород в процессе своего преобразования?
2. На какой стадии завершается процесс нефтеобразования?
3. На какие группы веществ можно разделить рассеянное органическое вещество пород?
4. Какая из групп РОВ в наибольшей степени сопоставима с нефтями?

5. На чем основан метод определения $C_{орг}$ в породе?
6. На какие группы соединений можно разделить битумоиды?
7. Какие группы углеводов входят в состав битумоидов?
8. По каким критериям можно определить сингенетичную и эпигенетичную природу битумоидов?
9. Какими методами определяется катагенетическая превращенность органического вещества?
10. Какую информацию несут данные о катагенетической природе ОБ?
11. Какие признаки выявления генетических связей ОБ и нефтей Вы знаете?
12. Какими свойствами характеризуются НОВ осадочных пород?

Глава III

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТЕГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОЛОГИИ

§ 1. СОСТАВ НЕФТЕЙ С ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ

В настоящем разделе приводятся лишь те сведения о свойствах углеводородов и их изменениях, которые могут быть использованы при решении вопросов поисков, разведки и контроля за разработкой нефтяных залежей с помощью газонефтегеохимических данных¹.

Из всех физических параметров нефтей наибольшее значение в геохимии имеет плотность. Плотность нефти прямо пропорциональна содержанию в ней легких фракций (выкипающих до 200 °С) и обратно пропорциональна содержанию смол и асфальтенов. Первая зависимость в общем случае имеет большее значение, чем вторая. Кроме того, плотность нефти зависит от углеводородного состава фракций. Эта зависимость проявляется, например, в том, что плотность деароматизированных фракций прямо связана со степенью их цикличности.

При интерпретации полученных геохимических данных необходимо учитывать тот факт, что величина плотности нефти в пластовых условиях, как правило, значительно меньше ее величины, определяемой в поверхностных условиях, так как в пластовых условиях нефть содержит растворенный газ. При геохимических исследованиях величины плотности пластовой нефти (глубинных проб) не используются, в то же время различия между свойствами нефтей в пластовых и поверхностных условиях особого геохимического значения не имеют.

¹ Основы геохимии нефти и газа даются при изучении курса "Геология и геохимия нефти и газа".

В химическом отношении нефти являются закономерными системами, в них наблюдаются определенные связи между содержанием отдельных классов углеводородов. Так, чем больше в них парафинов, тем, как правило, в них больше твердых углеводородов, а в составе легких фракций больше ароматических углеводородов (бензола и его гомологов). Следовательно, нефти парафинового основания содержат и наибольшее количество нормальных парафинов, твердых углеводородов и простейших моноаренов.

Закономерные соотношения отмечаются также между углеводородной и неуглеводородной частями нефтей: прямая связь между содержанием аренов и смол, между содержанием наftenов и кислотностью (так как кислоты в нефтях представлены, главным образом, наftenовыми кислотами). Существует также ряд интересных закономерностей распределения в нефтях и некоторых индивидуальных углеводородов.

Особый интерес для геохимии нефти представляют изопреноидные углеводороды, которые обладают специфичной структурой, характерной для биохимических компонентов. Содержание их в различных нефтях может составлять несколько процентов (до 9 %). В наибольших концентрациях встречаются фарнезан $C_{15}H_{32}$, пристан $C_{19}H_{40}$, фитан $C_{20}H_{42}$. Специфичную часть нефтей образуют твердые углеводороды, находящиеся в кристаллическом состоянии – парафин и церезин. Общее содержание твердых углеводородов в нефтях различное, но иногда может достигать 40 %.

Исследованиями последних лет установлено, что многие соединения, входящие в состав нефти, в структуре молекул несут информацию о своем происхождении. Это дает возможность изучать генезис нефти на молекулярном уровне. Нефти содержат соединения, имеющие аналоги в живой природе и встречающиеся в виде биомолекул или их частей. Подобные соединения получили название хемофоссилий, иначе реликтовых биологических меток или биологически маркирующих соединений с унаследованной структурой. Хемофоссилии обнаружены в современных и древних осадках и в различных каустобиолитах – торфах, углях, горючих сланцах.

Из других свойств нефтей наибольший интерес для геохимии представляют следующие.

Оптическая плотность нефтей, характеризующаяся коэффициентом светопоглощения, представляет определенный геохимический интерес постольку, поскольку из всех параметров нефтей этот показатель наиболее изменчив в пределах залежи. Величина оптической плотности связана главным образом с содержанием в нефти смолисто-асфальтеновых компонентов.

Люминесценция нефтей – способность их светиться при облу-

чении ультрафиолетовыми лучами, обусловлена в первую очередь наличием смол, асфальтенов и других люминофоров. В зависимости от химического состава нефтей (степени их превращенности) последние люминесцируют по-разному: голубым, синим цветом (легкие нефти), желтым и желто-бурым (тяжелые). Свойство нефти (как и битумов) люминесцировать широко используется при проведении поисково-разведочных работ, так как позволяет обнаруживать незначительные количества ее в кернах и породах из обнажений.

Вязкость (внутреннее трение) нефти – сопротивление перемещению частиц относительно друг друга. При геохимических исследованиях вязкость имеет большое значение, так как она определяет масштабы и скорость миграции при формировании залежей нефти, а также играет важную роль при их разработке.

При газонефтегеохимических исследованиях следует учитывать и такие свойства и явления, как миграционная способность углеводородов, их сорбция породами. Например, по пути вероятного направления миграции газообразных углеводородов при прочих равных условиях отмечается обеднение газов гомологами метана, обладающими меньшими миграционными способностями по сравнению с метаном. По пути вероятного направления миграции жидких углеводородов происходит уменьшение содержания ароматических углеводородов, обладающих меньшими миграционными способностями по сравнению с метановыми и нафтеновыми. По направлению миграции, как правило, отмечаются уменьшение плотности нефти, обогащение ее легкими фракциями, снижение содержания смолисто-асфальтеновых компонентов в результате их сорбции породами. По этой же причине в большинстве случаев в направлении миграции наблюдается фракционирование изотопного состава нефтей и газов, т.е. обогащение нефтей и газов легкими изотопами за счет потери тяжелых изотопов.

При изучении состава газов необходимо учитывать их изменения при миграции. Выделяются следующие виды миграции: диффузия, фильтрация, всплывание, турбулентное движение, перенос газа в растворенном состоянии водами, прорывы газа через пласты пород и воду. С точки зрения использования газонефтегеохимических данных для практических задач нефтяной геологии наибольший интерес представляет диффузия газа. Диффузия газа возможна практически в любой среде, наиболее широко распространена диффузия через воду в гидросфере и в осадочной толще, где газы диффундируют через водонасыщенные поры и трещины пород. При этом диффузия газа происходит в направлении убывания его концентрации (закон Фика).

При интерпретации газонефтегеохимических данных необходимо учитывать геохимические процессы изменения и превращения нефтей в природе.

Геохимические закономерности размещения нефтей различного состава в недрах обусловлены процессами изменения и превращения, происходящими как с нефтеобразующими веществами в осадочных образованиях, так и с нефтями в уже сформировавшихся залежах. К основным природным процессам, формирующим и изменяющим состав нефтей, относятся: термокаталитические превращения; окисление; осернение; дифференциация (физическое фракционирование).

Суть термокаталитических превращений заключается в изменении состава нефтей при отсутствии окислителей, обусловленном имеющимися запасами потенциальной энергии и активируемом повышенными температурами и природными катализаторами. Термокаталитические превращения нефтей состоят преимущественно в перераспределении водорода и в переходе нефтей циклического состава в нефти алифатического состава, сопровождающемся образованием легких фракций нефтей и общим снижением их плотности.

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).

Осернение нефтей можно подразделить на процессы осернения собственно нефтей, т.е. внедрения серы в уже "готовые" нефти, и на процессы осернения исходных нефтеобразующих органических веществ еще в придонных водах бассейнов седиментации и в осадках при раннем диагенезе.

Дифференциация, или физическое фракционирование нефтей, может происходить как при миграции нефти, так и в самих залежах.

§ 2. ВЫДЕЛЕНИЕ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ НЕФТЕЙ

В последние годы с помощью геохимических данных стало возможным решение таких вопросов, как определение источников нефти, установление связи с ними нефтей конкретных нефтегазоносных комплексов, выявление генетической принадлежности нефтей к вмещающим отложениям, установление доли участия разных генерирующих толщ в формировании состава нефтей отдельных продуктивных горизонтов. Особую важность при этом приобретает выявление научно обоснованных показателей связи нефти с определенными нефтематеринскими породами. Решению этих вопросов посвящены исследования Т.А. Ботневой, М.В. Бордовской, И.В. Гончарова, И.С. Старобинца, В.А. Чахмахчева, В.В. Ильинской. К настоящему времени накоплен достаточно большой материал о параметрах сопоставления состава углеводородов ОВ пород и нефтей. Однако с привлечением прогрессивных видов геохимических исследований, таких, как газожидкостная хроматография, молекулярная масс-спектрометрия и

хроматографо-масс-спектрометрия, открываются возможности получения новой информации о составе углеводородов вообще и углеводородов реликтового строения, в частности.

Сходство нефтяных углеводородов по структуре с некоторыми биологическими предшественниками позволяет широко использовать информацию о составе углеводородов для выявления в нефтях структур, унаследованных от исходного ОВ материнских пород.

Следует иметь в виду, что разные исследователи принципы генетической классификации понимают по-разному. Так, И.С. Старобинец и В.А. Чахмахчев полагают, что генетическая классификация должна отражать особенности генезиса, т.е. происхождения нефти, на всех этапах, начиная от накопления исходного ОВ и заканчивая процессами вторичного преобразования нефти в залежи. Т.А. Ботнева считает, что в основе классификации должны быть только те признаки, которые унаследованы нефтью от ОВ. Второй вариант представляется более правильным.

Т.А. Ботнева на основе изучения большого фактического материала по составу нефтей различных регионов Советского Союза дала определение генетического типа нефтей: генотип нефти обуславливается теми особенностями ее химического состава, которые унаследованы от ОВ нефтематеринских толщ. Каждая толща содержит свой генотип нефти, специфика углеводородов и изотопного составов которого определяется фациально-генетическим типом ОВ пород, генерировавшим данную нефть.

К настоящему времени накоплен большой материал о химической типизации нефтей. Генетическая типизация получила развитие благодаря, главным образом, работам по цикличности процессов нефтегазообразования, проводимым во ВНИГНИ. Нерешенным остается вопрос о степени влияния вторичных процессов (катагенез, биodeградация, выветривание, миграция), изменяющих состав первичных нефтей и затушевывающих их генетические признаки, унаследованные от генерирующего эти нефти ОВ.

По данным В.В. Ильинской, высокомолекулярные углеводороды характеризуются наибольшей генетической информативностью, а поэтому их состав и структура выбраны в качестве показателей при сопоставлении нефтей и ОВ нефтематеринских пород.

Работами советских ученых с помощью методов жидкостной хроматографии и структурно-кольцевого анализа выявлены показатели, характеризующие состав метано-нафтенных и нафтенно-ароматических углеводородов. К ним относятся: отношение содержаний метано-нафтенных и ароматических углеводородов (МН/А); степень алифатизации метано-нафтенных углеводородов (отношение числа атомов С, приходящихся на парафиновые цепи C_p , к числу атомов С, приходящихся на нафтенные структуры C_n); число нафтенных (K_n) и аромати-

ческих (K_a) колец; общее число колец в ароматических углеводородах (K_o); число атомов С, приходящихся на парафиновые цепи в усредненных молекулах метано-нафтовых и ароматических углеводородов. Эти показатели, позволяющие выявить черты сходства и различия одноименных фракций сингенетичных битуминозных веществ и нефтей, были широко использованы в методических и региональных исследованиях, некоторые из них применялись при решении вопроса о генетической принадлежности нефтей. Перечисленные показатели в сочетании с параметрами, полученными с помощью спектральных методов, использованы при исследовании цикличности нефтеобразования. Для этого привлекались и результаты изучения изотопного состава различных элементов, в частности углерода, водорода и серы. Изотопы углерода широко использовались при сопоставлении нефтей, битумоидов и дебитуминизированного остатка ОВ пород.

С развитием методов газовой хроматографии (ГХ) и молекулярной масс-спектрометрии (ММС) появилась возможность сопоставления углеводородов нефтей и ОВ нефтематеринских пород на основании данных об индивидуальном составе углеводородов: *n*-алканов, изопреноидов, стеранов, тритерпанов. Возможности использования реликтовых углеводородов в качестве носителей информации о генетической связи нефтей и ОВ пород посвящены исследования как советских, так и зарубежных ученых. Как правило, генетическая связь устанавливается по одному-трем показателям, отражающим индивидуальный состав углеводородов, например, по составу *n*-алканов, *n*-алканов и изопреноидов, тетра- и пентациклических нафенов (ТЦ/ПЦ).

Как показано В.В. Ильинской, при сопоставлении ОВ пород, находящихся на низких грациях катагенеза (не выше $PK_3 - MK_1$), и генетически родственных ему нефтей набор генетических параметров достаточно большой (МН/А, *n*-алканы/изоалканы, алканы/цикланы, цикличность углеводородов и т.д. до 10 параметров). С возрастанием степени катагенетической преобразованности ОВ пород (до $MK_4 - MK_5$) и родственных ему нефтей число генетических показателей уменьшается. К наиболее устойчивым генетическим показателям относятся отношения пристан/фитан и ТЦ/ПЦ. Температура (до 175 °С), а также миграционные и гипергенные процессы существенно не влияют на величину этих отношений, установившуюся на ранних стадиях накопления и преобразования ОВ нефтематеринских пород.

Как известно, к числу наиболее распространенных биологических меток (или реликтовых соединений) относят в первую очередь насыщенные углеводороды с относительно высокой молекулярной массой (200–600), углеродный скелет которых характерен для молекул биохимического происхождения:

1) нормальные алканы, которые встречаются во многих живых организмах, в частности, в водорослях и наземных растениях;

2) изопреноидные структуры, обнаруженные либо в свободном состоянии (пристан в морских отложениях), либо в связанной форме (цепочка фитола в хлорофилле).

3) тетра- и пентацикланы, происхождение которых связывается главным образом с молекулами стероидного и терпеноидного типов.

Указанные соединения являются геохимическими фоссилиями (хемофоссилиями), унаследованными от живого вещества. Они могут рассматриваться в качестве генетических показателей, позволяющих выделять группы нефтей в определенных стратиграфических комплексах и устанавливать генетическую связь нефтей с материнскими породами.

Представляют практический интерес и некоторые результаты исследований по выявлению источников генерации углеводородов. Так, В.В. Ильинской установлено, что в Волго-Уральской нефтегазоносной провинции нефти генетически связаны с девонскими, каменноугольными и пермскими нефтематеринскими породами. В Прикаспийской впадине генетическая связь углеводородов нефтей с ОБ вмещающих пород установлена для каменноугольных, пермских (артинских), триасовых и юрских отложений. Нефти меловых пород генетически связаны с залегающими ниже юрскими материнскими толщами. Исследования реликтовых углеводородов и нефтей ОБ мезозойских отложений Предкавказья указывают на генетическую связь нефтей триасовых, юрских и меловых пород с ОБ вмещающих отложений. Источником генерации нефтей баженовской свиты Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции (Салымское месторождение) является ОБ нефтематеринских разновозрастных толщ.

§ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ МИГРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Одной из важных задач газонефтяной геохимии является определение наиболее информативных геохимических показателей направления миграции углеводородов. Решению этих вопросов посвящены многочисленные исследования, среди которых следует указать работы И.С. Старобинца, В.А. Чахмахчева и др.

Необходимо иметь в виду, что наиболее достоверную информацию о процессах миграции углеводородов несут не показатели их физико-химического сходства, а закономерности изменения углеводородного, фракционного, компонентного и изотопного состава систем.

Рядом исследователей предпринимались попытки лабораторного моделирования процессов миграции углеводородов через породы различного вещественного состава. Результаты этих экспериментов в общем показали, что на фильтрацию и особенно на разделение нефтей оказывают влияние минеральный состав пород, их влажность, удель-

ная поверхность частиц, а также температура, давление опытов и объемы фильтрующихся жидкостей.

Так, установлено, что на воздушно-сухих природных песках и глинах хорошо сорбируются высокомолекулярные нефтяные и жирные кислоты, асфальтены и смолы, являющиеся полярными и поверхностно-активными соединениями. Влажность же породы существенно снижает ее адсорбционные свойства.

В серии экспериментов по фильтрации нефти через глины фракционирование по углеводородному составу выражалось в заметном увеличении по сравнению с исходной нефтью отношений парафино-нафтеновых углеводородов к ароматическим, а также суммы углеводородных фракций к смолам. В нефтях, сорбированных породой, концентрировались в большой мере ароматические углеводороды и смолы. Хроматографическими эффектами характеризуются также процессы фильтрации газов и газовых растворов при высоком давлении.

Проведенными исследованиями было установлено, что кроме гранулометрического состава пород значительное воздействие на интенсивность сорбционных процессов оказывает их минеральный состав. Лучшими сорбентами из породообразующих минералов являются монтмориллонит и гидрослюда, более слабыми – каолинит, известняк, песок. Повышение сорбционной способности в ряду глинистых минералов сопровождается уменьшением в фильтрах числа атомов С в кольцах и доли колец в молекулах ароматико-нафтеновых углеводородов при возрастании числа атомов С в алкильных цепях. В целом адсорбируемость углеводородов с одинаковым числом атомов С снижается в ряду углеводородов ароматические – нафтеновые – парафиновые.

Подытоживая результаты лабораторных исследований, В.А. Чахмахчев приходит к выводу, что в процессе фильтрации нефти на частицах пород сорбируются ее тяжелые компоненты. В результате уменьшаются значения таких показателей, как оптическая и физическая плотость нефти, содержание в ней асфальтенов и смол, аренов, а из микроэлементов – ванадия, никеля и кобальта. Одновременно с этим отмечено возрастание содержания низкомолекулярных углеводородных фракций, насыщенных углеводородов и меди. Наиболее резко эти изменения проявляются при фильтрации нефти через сухие песчано-глинистые смеси, которые обладают максимальными сорбционными свойствами.

В целом, давая сравнительную оценку экспериментов адсорбционного и диффузионного разделения углеводородных систем в соответствии с формами и геологическими условиями их миграции, следует указать, что эти процессы разделения в большей степени проявляются при вертикальных массопереносах нефти и газа.

Эффект разделения нефти в ходе межрезервуарной миграции

усиливается в результате высокой удельной поверхности глинистых частиц, их сорбционной активности.

Как указывают И.С. Старобинец, В.А. Чахмахчев, в подавляющем большинстве природных объектов хроматографические эффекты легче устанавливаются при сопоставлении углеводородных систем по разрезу месторождений или осадочных бассейнов, чем по региональному простиранию природного резервуара.

При массопереносе углеводородных смесей в природных условиях изменение их состава и геохимических параметров происходит в результате процессов дифференциации (перераспределения) углеводородов. По основному фактору, определяющему данное явление, И.С. Старобинец выделяет несколько наиболее важных видов дифференциации: сорбционно-хроматографическую, распределительно-хроматографическую, диффузионную, термобарическую. При этом исключительно большую роль играют геологические условия и растворяющая способность подземных вод.

Сорбционно-хроматографические процессы, обусловленные сорбционными свойствами пород по отношению к углеводородам, зависят от природы последних, температуры, давления, а также от удельной поверхности (литологического состава) и влажности пород. По убывающим сорбционным способностям (и соответствующему хроматографическому эффекту) породы образуют следующий ряд: глины – алевролиты – песчаники – доломиты – известняки.

Распределительно-хроматографическая дифференциация в отличие от адсорбционно-хроматографической основана не на сорбционных явлениях, а на различии растворимости отдельных углеводородов в флюидальной системе пород, включая воду.

Диффузионная дифференциация смесей углеводородов при миграции происходит вследствие различия коэффициентов диффузии отдельных компонентов ($C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ и т.д.).

Направленность разделения углеводородов при рассмотренных видах дифференциации весьма близка – в мигрирующих через осадочные породы углеводородных смесях относительно уменьшается количество высокомолекулярных и циклических компонентов.

Термобарическая дифференциация – это перераспределение углеводородов при миграции в результате изменения давления и температуры, проявляющееся в фазовых переходах (выпадение жидкой фазы из газоконденсатной смеси, дегазация нефти, выпадение твердой фазы – парафина и т.д.).

И.С. Старобинец выделил следующий комплекс показателей наличия процесса миграции углеводородов и его направления:

1) для газовых систем (ГС): увеличение по направлению движения значений параметров $C_1/(C_2 + \text{высш.})$; C_2/C_3 ; C_3/C_4 ; $C_2/(C_3 + C_4)$; $i\text{-}C_4/n\text{-}C_4$; $N_2/C_2 + \text{высш.}$; $^{12}C/^{13}C$ (последний показатель при вертикальной

миграции). Из углеводородных компонентов в качестве показателя направления миграции иногда используется отношение He/Ar ;

2) для газоконденсатных систем (ГКС): те же показатели, а также в жидкой фазе увеличение отношений M/A ; H/A ; изоалканы/*n*-алканы; диметилалканы/монометилалканы; циклопентаны/циклогексаны (при одинаковом числе атомов С в молекуле); выход бензина/выход керосина; кроме того, для *n*-алканов с различной молекулярной массой – увеличение отношения $(\text{C}_{11} - \text{C}_{15})/(\text{C}_{16} - \text{C}_{20})$ и др.; для ароматических углеводородов – увеличение отношений C_6/C_7 , $\text{C}_6/(\text{C}_7 + \text{C}_8)$; C_7/C_8 ; МЦА/БЦА; для микроэлементов газоконденсата – K/Na , Co/Fe , Cr/Mn , Fe/Ni , Cu/V и др.;

3) для нефтегазовых (газонефтяных – ГНС) систем: рост отношений смолы/асфальтены; бициклические арены/трициклические арены; $(\text{C}_{15} - \text{C}_{20})/(\text{C}_{21} - \text{C}_{26})$ для *n*-алканов; V/Ni ; сходство конфигурации кривых распределения индивидуальных бензиновых углеводородов, микроэлементов и др. При наличии процессов подземной дегазации газонефтяных систем (что обычно отражается в образовании газовых шапок и газовых залежей) в верхней части разреза для установления направления миграции могут быть дополнительно использованы те же критерии, что и для газовых систем.

По И.С. Старобинцу, в общем плане при движении углеводородных газов во всех возможных состояниях (в составе ГС, ГКС, ГНС, водорастворенные) наблюдается относительное обогащение углеводородной системы метаном, в меньшей степени этаном и снижение в ней содержания более тяжелых углеводородов (метан характеризуется наименьшими среди углеводородных газов коэффициентами диффузии и сорбции в любых средах и самым низким значением растворимости в нефтях).

В тех случаях, когда миграция жидких углеводородов происходит по крупным трещинам и нарушениям, дифференциация идет в небольшой степени. При прочих равных условиях и отсутствии интенсивных окислительных процессов по пути миграции весьма возможно увеличение содержания метано-нафтенных и снижение – ароматических и полициклических углеводородов, выпадение относительно высокомолекулярных парафинов и т.д.

И.С. Старобинец отмечает, что наиболее ярко выражены показатели по газам и газоконденсатам. Он совершенно справедливо указывает, что во всех случаях использования геохимических критериев для установления направления массопереноса углеводородов важно учитывать маскирующее влияние вторичных процессов изменения углеводородных флюидов в залежах (гипергенные процессы в верхних горизонтах, катагенные на значительных глубинах и т.д.).

Возможность оценки дальности миграции по геохимическим данным обусловлена тем, что степень и характер дифференциации

мигрирующих углеводородных смесей помимо других факторов зависят от протяженности путей миграции. При этом в случае латеральной миграции следует учитывать влияние литологического фактора (например, при миграции по чистым карбонатам и пескам произойдет лишь небольшое изменение состава газа), в случае вертикальной миграции – экранирующие свойства пород-покрышек (мощность, состав, наличие нарушений, участков трещиноватости и пр.). При прорыве газов по тектонически ослабленным зонам при отсутствии фазовой дифференциации углеводородных систем изменений в углеводородном и изотопном составе может и не быть.

Для отдельных нефтегазоносных регионов по вопросам условий формирования многопластовых месторождений и фазового состава углеводородов в залежах нередко существуют разные мнения. В этих случаях важную информацию дает изучение закономерностей изменения по разрезу геохимических параметров углеводородных флюидов и показателей миграции углеводородов.

По И.С. Старобинцу, критериями вертикальной миграции являются закономерные изменения снизу вверх по разрезу показателей:

для углеводородных газов: отношения $(C_2 + \text{высш.})/C_1$, связи между изменением мощности перекрывающих отложений залежей и изменением доли гомологов метана, хроматограмм для углеводородов C_2-C_4 , отношения $i-C_4/n-C_4$, связи между $\delta^{13}C$ и содержанием углеводородов C_2-C_4 ;

для жидких углеводородов: связи между выходом газоконденсата и глубиной залегания залежей, отношения изоалканы/ n -алканы (для углеводородов с одинаковой молекулярной массой), снижение вверх по разрезу отношения A/M и увеличение H/M , сокращение доли ряда n -алканов и увеличение средней доли углеводородов C_5-C_8 ;

для нефтей: отношения $p_{\text{нас}}/p_{\text{пл}}$, сближение конфигурации кривых распределения индивидуальных углеводородов и др.

По мнению И.С. Старобинца, как при латеральной, так и при вертикальной миграции информативен один и тот же комплекс геохимических показателей направления миграции с учетом конкретных геологических условий.

По В.А. Чахмахчеву, миграция углеводородов в недрах представляет собой сложное сочетание механических (фильтрация) и молекулярных (диффузия) форм массопереноса. Обе эти формы движения проявляются в крайне неоднородной литологической среде и, естественно, сопровождаются явлениями разделения сложных углеводородных систем по ходу их перемещения. Эти процессы порождают хроматографические эффекты адсорбционной и диффузионной породы. При этом процессы фильтрации и диффузии в недрах не исключают, а скорее дополняют друг друга. Для углеводородных систем логичнее предположить более продолжительный и распространенный характер

диффузионных переносов, тогда как механизм фильтрации действует в сравнительно узких рамках геологического времени.

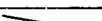
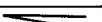
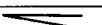
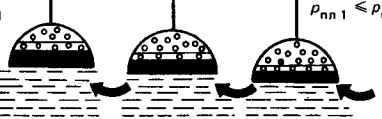
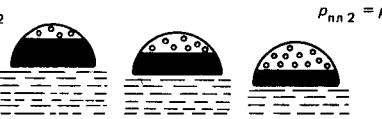
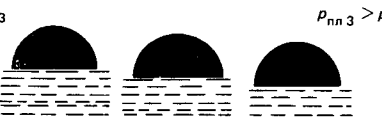
По мнению многих исследователей, процессы миграции углеводородов через породы различного литологического облика привели к направленным изменениям не только углеводородного, но и компонентного и микроэлементного состава нефтей ряда месторождений.

Совокупность природных факторов преобразования состава углеводородов при их миграции позволило В.А. Чахмахчеву систематизировать все проявления этого процесса в виде критериев разной степени достоверности, т.е. безусловных и условных. Среди безусловных критериев латеральной миграции газоконденсатных систем выделяются главным образом термобарические, всегда направленно изменяющиеся и определяющие параметры газовой фазы системы — давление насыщения, газовый фактор, коэффициент жирности попутных газов и изотопный состав С последних (рис. 11). К числу условных отнесены признаки, характеризующие катагенетические показатели преобразования жидкой фазы систем.

В.А. Чахмахчев отмечает полное отсутствие каких-либо закономерных изменений параметров, характеризующих адсорбционно-хроматографические и диффузионные эффекты при латеральной миграции. Например, бессистемные вариации значений отношений смолы/асфальтены и $(\Sigma C_5 + \Sigma C_6)/(\Sigma C_7 + \Sigma C_8)$ в нефтях практически всех изученных антиклинальных зон не позволяют ему согласиться с существованием эффектов сорбционного или диффузионного разделения нефти при ее внутрирезервуарном массопереносе.

При анализе вертикальных форм перераспределения газонефтяных систем (рис. 12) число надежных критериев процесса значительно возрастает, так как дифференциация связана практически целиком с явлениями адсорбционной и диффузионной хроматографии. В частности, при рассмотрении миграции через слабопроницаемые покрышки в качестве безусловных принимаются критерии, объединяющие такие параметры, как соотношения содержаний метана и его гомологов, смол и асфальтенов, фракций $C_5 - C_6$ и $C_7 - C_8$, а также плотность нефти, изотопный состав С фракции н. к. — 130 °С и т.д. Очевидно, рассматриваемая форма миграции не влияет на углеводородный состав бензиновых фракций нефти, что позволяет отнести этот показатель к группе слабоинформативных критериев.

Массоперенос газонефтяной системы по разломам характеризуется значительно меньшим числом достоверных критериев, так как в данном случае исключаются проявления сорбционных эффектов. Однако, как показал анализ флюидов ряда природных объектов, диффузионное фракционирование здесь еще имеет место, оно выражается, например, в увеличении газового фактора, доли метана в попутных газах, а также отношения $(\Sigma C_5 + \Sigma C_6)/(\Sigma C_7 + \Sigma C_8)$ в бензинах нефтей по направлению вертикального перемещения системы.

Фаза	Геохимические параметры	Физико-химические факторы	Направленность изменений геохимических параметров	Степень достоверности
Газовая	$\rho_{\text{нас}}$	ТБ	min  max	Безусловные критерии
	$\Gamma_{\text{ф}}$	ТБ		
	$(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{вышш.}) / \text{CH}_4; \text{C}_3 / \text{C}_1$	ТБ		
	$\delta^{13}\text{C} (\text{C}_1 - \text{C}_4)$	ТБ		
Жидкая	Плотность нефти	Гр		Условные критерии
	Цикланы/ Алканы	К		
	Циклогексаны /Циклопентаны	К		
	n-Алканы/Изоалканы	К		
	Смолы + Асфальтены	К		
	Арены/Алканы	А-Х, ТБ		Отсутствие критериев
	Толуол/Бензол	ТБ		
	$(\Sigma \text{C}_5 + \Sigma \text{C}_6) / (\Sigma \text{C}_7 + \Sigma \text{C}_8)$	А-Х, Д		
Смолы/Асфальтены	А-Х			
Этап миграции	Миграция нефти. Выделение газа в свободную фазу и его качественная и количественная дифференциация	Формирование залежей		
Вариант I. Образование газонефтяных залежей	Этап межфазовых перераспределений, $\rho_{пл 1} < \rho_{пл 2}$, частичное растворение газа	Погружение ловушек		
Вариант II. Образование нефтяных залежей	Этап межфазовых перераспределений, $\rho_{пл 1} < \rho_{пл 3}$, полное растворение газа	Погружение ловушек		



Геохимическая информативность жидкой фазы газоконденсатной системы по сравнению с газовой неизмеримо выше (рис. 11, 12). Латеральный массоперенос этой системы характеризуется относительно широким набором геохимических критериев, семь из которых отнесены к безусловным. Все семь параметров связаны с термобарическими факторами преобразования систем.

Геохимические критерии вертикального массопереноса газоконденсатной системы по количеству и показателям близки к критериям, характеризующим ее латеральную миграцию. Однако при дифференциации состава системы по разрезу месторождения существенно повышается роль сорбционных и диффузионных эффектов, особенно влияющих на величину отношений $(C_2H_6 + \text{высш.})/CH_4$, арены/алканы, $(\Sigma C_5 + \Sigma C_6)/(\Sigma C_7 + \Sigma C_8)$ и т.д.

Сравнительный анализ геохимических критериев латеральной миграции газонефтяных и газоконденсатных систем выявил ряд характерных особенностей их дифференциации. Так, параметры критериев для этих систем далеко не равноценны, закономерности их изменения по направлению миграции могут быть разнонаправленными, более того, признаки, информативные для одной системы, не информативны для другой.

Однако при изучении латерального массопереноса нефтяных углеводородов иногда возникают непреодолимые трудности при интерпретации конечных результатов. Они объясняются прежде всего тем, что приходится изучать нефти лишь одного геохимического типа по простиранию разновозрастных коллекторских толщ. В условиях такого единообразия существенно снижается набор информативных геохимических признаков.

В последнее время в СССР для определения сингенетичности или эпигенетичности нефтей вмещающим отложениям широко используются палинологические методы исследований. Суть их заключается в выявлении в нефтях спор и пыльцы растений, остатков водорослей (акритархов), синхронных как вмещающим, так и более древним нижележащим породам.

Возможность использования палинологического анализа, обоснованная экспериментальными данными и массовыми анализами нефтей

Рис. 11. Геохимические показатели процесса латеральной миграции газонефтяной системы и принципиальная схема ее дифференциации (по В.А. Чахмахчеву, 1983 г.).

1 — газ; 2 — нефть; 3 — вода; 4 — направление миграции газонефтяной системы; 5 — равные значения или направленные изменения показателя; 6 — направленные изменения показателя; 7 — незакономерные (дискретные) изменения показателя; природные факторы преобразования: ТБ — термобарический, К — катагенетический, А-Х — адсорбционно-хроматографический, Д — диффузионный, Гр — гравитационный; давления: $p_{пл}$ — пластовое, $p_{нас}$ — насыщения

в многопластовых месторождениях Волго-Уральской, Днепрово-Донецкой и некоторых других нефтегазоносных провинций, позволила К.Р. Чепикову, А.М. Медведевой, П.Г. Шкребту решить ряд вопросов миграции углеводородов и формирования их залежей. Во многих случаях сопоставление результатов палинологических исследований по разрезу свидетельствовало о широком развитии процессов вертикальной миграции. Следует отметить, что практически во всех случаях стратиграфический диапазон исследованных нефтей был широким, обычно более одной-двух систем. Однако имеются данные, что палинологический метод исследования процессов миграции по микрофоссилиям нефти оправдывается и в условиях относительно узкого стратиграфического диапазона продуктивных отложений. Возможность использования палинологического анализа была показана Л.П. Клинушиной, А.М. Медведевой на примере Самотлорского месторождения.

Можно полагать, что сочетание палинологического метода анализа с другими геолого-геохимическими исследованиями может оказаться достаточно эффективным.

§ 4. ДЕТАЛИЗАЦИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ; РАСПОЗНАВАНИЕ ТИПОВ ЗАЛЕЖЕЙ

Изучение геохимических закономерностей изменения свойств углеводородных флюидов в пределах отдельных залежей и по разрезу месторождений (вернее, отклонений от этих закономерностей) во многих случаях способствует изучению геологического строения месторождений.

Нефтегазохимические данные могут использоваться при детальном изучении геологического строения месторождений главным образом для решения двух задач: определения месторождения и характера экранирующих разрывных нарушений и установления сообщаемости нефтеносных горизонтов.

Анализ имеющихся геохимических материалов свидетельствует о том, что тектоническое строение оказывает значительное влияние на распределение свойств нефтей в пределах залежей. Наиболее распространены случаи, когда сложность тектонического строения месторождения приводит к отклонениям от принципа гравитационной дифференциации и увеличению разнообразия свойств нефтей. Случаи таких отклонений, а также их причины должны представлять несомненный интерес для изучения и, как будет доказано ниже, имеют немалое практическое значение.

Известно, что различия между нефтями какой-либо территории находятся в прямой зависимости от степени ее тектонической нарушенности (чем "спокойнее" тектоника, тем меньше различия). Наибо-

лее четко влияние тектонических условий на качество нефтей проявляется в пределах Азербайджана и геосинклинальной части Средней Азии (Западно-Туркменская низменность). Подобная зависимость отмечается и во многих других геосинклинальных областях.

По данным И.С. Старобинца, в отличие от платформенных геосинклинальные области характеризуются следующими геохимическими особенностями: наибольшим различием крайних типов нефтей (в пределах одного района или месторождения могут встречаться как метановые парафинистые, так и нафтеновые низкопарафинистые нефти); частыми случаями территориального разделения крайних типов нефтей разрывными нарушениями большой амплитуды; решающим влиянием тектонических факторов на распределение нефтей разных типов и др.

Помимо теоретического большое практическое значение представляет изучение такого явления, как различие нефтей разных тектонических полей (блоков) одного горизонта при вертикальном разобщении их разрывными смещениями. Фактически в таких случаях в пределах одного месторождения в одном пласте имеются две залежи и более, причем почти всегда нефти более глубоко залегающих тектонических полей (сброшенных, поднадвиговых) легче, чем нефти относительно приподнятых блоков. Это явление может быть использовано для решения ряда практических задач.

Примером применения нефтегеохимических данных для детализации геологического строения могут служить исследования на Кумдагском месторождении. Детальное изучение физических и химических свойств (плотности, содержания смолистых веществ, люминесцентных свойств и т.д.) и группового углеводородного состава нефтей из различных блоков и горизонтов этого месторождения дало возможность И.С. Старобинцу выделить две большие группы нефтей не по разрезу, а по двум основным блокам – западному и восточному. Весьма показательно, что граница между обеими группами нефтей по всем горизонтам совпадала с крупным сбросом (амплитуда до 400 м), отделяющим восточный участок месторождения от западного.

Характерно, что изменения свойств нефти по стратиграфическим глубинам в пределах каждого участка месторождения выражены гораздо слабее, чем в пределах отдельных горизонтов в блоках, разделенных нарушениями большой амплитуды. Зато различия в свойствах нефтей (а также других флюидов) одних и тех же горизонтов восточного и западного участков настолько явны, что, основываясь на них, еще до получения при бурении скважин необходимых данных, можно было уточнить положение основного сброса, разделяющего Кумдагскую складку на две части.

В качестве примера можно указать Карскую площадь на Кубани, где в кумском горизонте были встречены резко различные нефти –

плотностью $0,894 \text{ г/см}^3$ и более, а также менее $0,860 \text{ г/см}^3$. Другие имеющиеся данные не позволяли дать однозначный ответ на вопрос о наличии тектонического разрыва. Одним из оснований для выявления и трассирования последнего послужили указанные различия в характере нефтей.

Аналогичные факты существенного, а порой и резкого различия свойств нефти в приподнятых и опущенных блоках складки и возможности их использования для трассирования тектонических нарушений приведены в § 1 гл. VI. Характер изменения свойств нефтей в пределах отдельных залежей в ряде случаев может свидетельствовать о степени тектонической нарушенности месторождения и в первую очередь о роли экранирующего влияния тектонических нарушений, об их амплитуде.

По мнению некоторых исследователей, наличие нефтей одинакового качества в различных частях залежи, разобренных тектоническими нарушениями небольшой амплитуды, свидетельствует о сингенетичности разрывов (при условии, конечно, их экранирующего характера). Существенной причиной различия свойств нефтей в пределах залежей являются вторичные изменения, в частности, термокатализ нефтей в уже сформировавшихся залежах. Следовательно, при экранирующем характере нарушений вполне можно ожидать различие свойств нефтей в тектонически разобренных частях залежи. В то же время необходимо иметь в виду, что часто нарушения имеют проводящий характер, в этом случае на изменение свойств нефтей оказывают влияние гипергенные факторы. Отсутствие заметных различий в свойствах нефтей в пределах залежи свидетельствует или об отсутствии каких-либо нарушений на нефтеносной площади, или о весьма малой амплитуде погледних, а также об их непроводящем характере.

Примером иного рода служит месторождение Банка Дарвина. Здесь во всех горизонтах нижнего отдела ПТ (за исключением свиты ПК южного поля) наблюдается хаотичное распределение нефтей по плотности в различных частях залежей: легкая и тяжелая нефти встречаются как в повышенных, так и в пониженных частях складки. Отмеченная особенность объясняется наличием большого числа тектонических нарушений, пересекающих складку в различных направлениях.

Возможность использования факта аномального изменения свойств нефтей в пределах залежей для детализации геологического строения месторождения может быть подтверждена на примере месторождения Песчаный-море, где наличие погребенного грязевого вулкана (как источника повышенной температуры в зоне его расположения) можно было предположить лишь по аномальному снижению плотности нефти в этой части залежи.

Во многих случаях наличие зон тяжелых нефтей в непосредственной близости от нарушений (или увеличение плотности нефтей в от-

дельных скважинах) объясняется явлениями дегазации и окисления нефтей по тектоническим разрывам и, следовательно, служит признаком существования нарушения и его проводящего характера.

Изучение обширного фактического материала по месторождениям Азербайджана и Средней Азии показывает, что, как правило, при наличии большого числа сбросов, в той или иной степени связанных с поверхностью, состав нефти изменяется в сторону увеличения содержания циклических углеводородов, кислородных и сернистых компонентов (смолистых веществ, нафтеновых кислот и др.), тяжелых углеводородов в газе, неуглеводородных компонентов и уменьшения содержания твердого парафина и бензиновых фракций.

Естественно, что в погруженных складках различие между нефтями в связи с тектонической нарушенностью месторождений будет в значительной мере сглаживаться. Примеры такого рода по Азербайджану приводятся в гл. VI, они отмечаются также по другим районам страны.

Аномальное возрастание плотности нефти к повышенной части залежи может свидетельствовать о тектонической раздробленности свода складки и о проводящем характере тектонических нарушений. В качестве примера можно указать на изменение свойств нефти по площади горизонтов КС Бинагадинского месторождения. Здесь в тектоническом блоке II вследствие наличия диапирового ядра складки горизонты КС₁, КС₂, КС₃ и в меньшей степени КС₄ оказались разорванными, и породы подверглись процессам эрозии, что привело к интенсификации процессов дегазации и выветривания нефтей, т.е. к повышению их плотности. Указанное обстоятельство явилось причиной того, что по верхним горизонтам КС одновременно с общей тенденцией увеличения плотности нефтей с приближением к ВНК отмечается также увеличение их плотности по площади тектонического поля II в направлении с востока на запад, т.е. по мере уменьшения глубины залегания свиты с приближением к диапировому ядру.

Возможность использования нефтегазогеохимических данных для изучения геологического строения месторождений наглядно иллюстрируется также следующим примером.

В процессе разработки горизонтов КС Сулутепинского месторождения выявилась следующая особенность. На фоне скважин, эксплуатирующих горизонты КС и дающих нефть плотностью 0,910 г/см³, из скв. 213 добывалась нефть плотностью 0,850 г/см³. Было высказано предположение об ошибочности определения принадлежности скв. 213 горизонтам КС. Действительно, как показали последующие детальные исследования, кирмакинская свита в этой части складки несогласно залегает на отложениях коунской свиты, сходной по электрокаротажной характеристике с кирмакинской, что и привело к ошибке.

Определение сообщаемости нефтеносных пластов

может производиться на базе привлечения разнообразных материалов – литологических, гидрохимических, гидропрослушивания, данных эксплуатации, нефтегазгеохимических и др.

На Туймазинском нефтяном месторождении в горизонте D_{II} средняя плотность нефти $0,852 \text{ г/см}^3$, тогда как в вышележащем горизонте D_I – $0,848 \text{ г/см}^3$, что не соответствует наблюдаемому уменьшению плотности нефти по разрезу месторождения. Было сделано предположение, что между горизонтами имеется или была когда-то гидравлическая связь, о чем свидетельствуют также единая поверхность ВНК горизонтов D_I и D_{II} , выклинивание глинистого раздела между ними, несоответствие между отбором нефти из горизонта D_I и величиной снижения пластового давления и т.п.

На Сызранско-Заборовском месторождении средняя плотность нефти пласта B_1 $0,86 \text{ г/см}^3$, содержание парафинов 2,2 %, тогда как нефть горизонта B_2 , расположенного несколько ниже по разрезу, характеризуется величинами соответственно $0,886 \text{ г/см}^3$ и 3,6 %. Такое распределение свойств нефтей, т.е. увеличение их плотности вниз по разрезу с одновременным ростом содержания парафинов, может быть объяснено гравитационной дифференциацией внутри единого скопления. Это объяснение вполне согласуется с литологическими данными.

В некоторых случаях нефтегазгеохимические данные применяются и для внутриплощадной корреляции нефтеносных пропластков. При этом используется знание особенностей распределения свойств нефтей по разрезу. Г.П. Рудин и Я.Д. Козин проводили подобную корреляцию на площадях Керченского полуострова, где при наличии неясной фауны или ее отсутствии сопоставление свойств нефтей позволило выяснить стратиграфическое положение ряда нефтеносных горизонтов. При этом использовались данные по углеводородному составу бензиновых и керосиновых фракций. Применяются и другие параметры нефтей – коэффициенты теплового расширения, светопоглощения и т.д. Однако следует отметить, что характеристика нефтей в пределах даже одной залежи может значительно меняться, поэтому использовать нефтегазгеохимические данные для корреляции разрезов следует с большой осторожностью.

Можно указать еще один вид применения нефтегеохимических данных при разведке месторождений. А.Н. Резников и А.А. Ярошенко (1983 г.) разработали своеобразный геохимический метод оценки запасов нефти в залежах. Для этого они используют параметр сохранения удельных запасов нефти δ (т/м^4), определяемый по формуле $\delta = q/k_{\text{пр}}$, где q – удельные запасы нефти, т/м^2 ; $k_{\text{пр}}$ – проницаемость, м^2 .

Как установлено А.Н. Резниковым и А.А. Ярошенко по материалам верхнемеловых отложений Терско-Сунженской нефтегазоносной области, с уменьшением δ растут такие параметры нефти, как плот-

ность, содержание смол, серы, газонасыщенность и др. При этом коэффициенты корреляции составляют 0,92–0,95. По корреляционным уравнениям, исходя из параметров нефти, можно определить δ . Далее можно подсчитать геологические запасы нефти в залежи Q_n : $Q_n = \delta F k_{\text{пл}}$, где F – площадь ВНК.

Площадь ВНК может быть приближенно определена по данным сейсморазведки, проницаемость – по материалам гидродинамических исследований.

Приведенный выше фактический материал свидетельствует о том, что нефтегазогеохимические данные могут быть широко использованы для детализации, а в ряде случаев и для выяснения геологического строения месторождений. Из изложенного также следует, что возможности использования нефтегазогеохимических данных для детализации геологического строения месторождений в геосинклинальных областях намного шире, чем в платформенных.

Несомненный практический интерес представляют методы распознавания типов углеводородных залежей по геохимическим данным. Достоверные оценки типов залежей могут быть получены при вскрытии продуктивного пласта всего лишь одной скважиной-первооткрывательницей.

В большинстве случаев основные трудности возникают при определении характера газоконденсатного скопления, т.е. наличия или отсутствия в нем нефтяной оторочки. Для решения этого вопроса в одних случаях прибегают к изучению состав газовой фазы, в других – к анализу свойств конденсата.

Наиболее распространены способы оценок, основывающиеся на учете физико-химических свойств газовой части газоконденсатной системы. Генетический тип этой системы в определенной степени влияет на компонентный состав газов. В целом по содержанию гомологов метана газы газоконденсатной системы занимают промежуточное положение между газами газонефтяной и газовой систем. На основе статистических данных установлено, что отношение C_2/C_3 в нефтяных газах обычно меньше 1,3 и колеблется в пределах 0,5–1,2. В чисто газовых скоплениях величина C_2/C_3 меняется от 2 до 4, а в газоконденсатных – от 1 до 2,5. Газы газоконденсатных систем часто имеют следующий состав (молярное содержание), %: гомологи метана 4–25, азот 0,2–7, углекислый газ 0,1–5, метан 68–95. Однако есть и исключения из этого правила.

Еще в начале 60-х годов рядом исследователей было обращено внимание на сравнительно высокое содержание гомологов метана в газах газоконденсатных систем с нефтяной оторочкой. Это и послужило основой для прогнозирования нефтяной оторочки в газоконденсатной залежи.

Значительный вклад в разработку способов прогнозирования типов скоплений углеводородов был сделан с помощью применения

математической обработки исходных данных по составу пластовых флюидов. Так, Ю.П. Коротаев, Г.С. Степанова, С.Л. Критская провели классификацию газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений, используя статистические методы. Они пришли к заключению, что наиболее четкое деление на группы наблюдается при использовании в качестве признака величины $z = A + B$, где $A = C_2/C_3$ и $B = (C_1 + C_2 + C_3 + C_4)/(C_5 + \text{высш.})$. При $z > 450$ залежи относятся к газовым, при $80 < z < 450$ — к газоконденсатным без нефтяной оторочки, при $60 > z > 15$ — к газоконденсатным с нефтяной оторочкой, при $15 > z > 7$ — к нефтегазоконденсатным и при $z < 7$ — к нефтяным.

Эти же исследователи методом ассоциативного анализа решили предварительную задачу по выбору наиболее характеристических параметров для пластовых газов. Из девяти показателей только четыре — $(C_2 + C_3 + C_4)/(C_5 + \text{высш.})$, $C_5 + \text{высш.}$, $C_1/(C_5 + \text{высш.})$ и C_2/C_3 — оказались связанными с определенными типами залежей. С помощью найденных показателей для 95 газоконденсатных скоплений СССР были рассчитаны главные компоненты z_1 и z_2 :

$$z_1 = \{0,88(C_5 + \text{высш.}) + 0,99C_1/(C_5 + \text{высш.}) + 0,97C_2[C_3 + 0,99(C_2 + C_3 + C_4)]/(C_5 + \text{высш.})\}/3,71;$$

$$z_2 = \{0,79(C_5 + \text{высш.}) + 0,98C_1/(C_5 + \text{высш.}) + 0,95C_2[C_3 + 0,99(C_2 + C_3 + C_4)]/(C_5 + \text{высш.})\}/3,71.$$

Результаты расчетов показали, что залежи с нефтяной оторочкой характеризуются значениями z_1 и z_2 , меньшими 17. В области $17 < z_1 < 21$ и $17 < z_2 < 20,5$ оказались точки, отвечающие газоконденсатным залежам с незначительной нефтяной оторочкой. Наконец, величины z_1 и z_2 , превышающие 21, соответствуют чисто газоконденсатным скоплениям.

По В.А. Чахмахчеву, заслуживает внимания способ прогнозирования, основанный на учете концентрационных вариаций азота в газах газоконденсатных систем. Так как концентрация азота в нефтях заметно выше, чем в газах газовых скоплений, то, очевидно, распределение азота в газоконденсатных системах разных типов будет неодинаковым. Например, в газах газоконденсатных систем, контактирующих с нефтями, содержание N превышает 3,3 %, в газоконденсатных же залежах, лишенных оторочек, содержание N, как правило, колеблется в пределах 0,6–2,3 %.

Присутствие нефтяной оторочки в подошве газоконденсатных залежей оказывает влияние и на распределение изоалканов и n-алканов состава C_4 , C_5 , C_6 , которое проявляется в снижении доли изомеров бутана, пентана и гексана в составе углеводородных газов (табл. 20).

Информация о генетических типах газоконденсатных скоплений может быть получена при изучении состава самих конденсатов. В большинстве случаев газоконденсатные системы, контактирующие с нефтяной системой, обогащены гомологами метана (до 55–60 %) и конденсатами, подобными по углеводородному составу нефтям. В

Углеводородные соотношения	Величина соотношений в системах	
	газоконденсатнонефтяных	газоконденсатных
$i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$	0,5–0,8	0,9–1,1
$i\text{-C}_5/n\text{-C}_5$	0,4–1	1–2,8
$i\text{-C}_6/n\text{-C}_6$	0,5–0,9	1,1–3

противоположность им газоконденсатные системы с нафтеновыми и ароматическими конденсатами отличаются низким содержанием жидких углеводородов в сжатых газах.

Уровень изученности природных газоконденсатных систем позволяет вполне уверенно классифицировать газоконденсатные залежи по их генетическим типам. Все эти системы, по И.С. Старобинцу, В.А. Чахмахчеву и др., делятся на две принципиально различающиеся группы – первичные (исходные) и вторичные (новообразованные).

Как отмечает В.А. Чахмахчев, для первичных газоконденсатных систем характерно, за малым исключением, отсутствие в залежах нефтяной оторочки и размещение их на значительных глубинах (более 2–2,5 км) в сравнительно жестких термобарических условиях. Эти системы характеризуются низкими значениями конденсатного фактора, преобладанием в жидкой фазе ароматических углеводородов (от 20 до 45 % на фракцию н.к. – 200 °С), а в газах – метана и углекислого газа. В отдельных случаях, по данным И.С. Старобинца, молярное содержание CO_2 достигает 50–80 %.

Вторичные газоконденсатные системы характеризуются прежде всего наличием под газовой шапкой оторочек нефти, разных по объему и физико-химическим свойствам. Вторичные системы располагаются на небольших глубинах (до 2,5 км). В большинстве случаев в них преобладают (до 60–70 %) алканы в бензиновых фракциях конденсатов, состав которых сходен с составом нефти нефтяной оторочки. Газы в таких системах жирные с содержанием гомологов метана до 15–20 %.

Контрольные вопросы

1. На чем основаны принципы генетической классификации нефтей?
2. Какие углеводороды характеризуются наибольшей генетической информативностью?
3. Какие показатели позволяют выявить черты сходства и различия одноименных фракций сингенетичных битуминозных веществ и нефтей?
4. Какие генетические показатели являются наиболее устойчивыми?
5. Какие углеводороды можно использовать в качестве наиболее распространенных биологических меток?
6. Какие факторы влияют на интенсивность сорбционных процессов при миграции углеводородов?
7. Как сопоставляются хроматографические эффекты при миграции углеводородных систем в случае вертикальной и латеральной миграции?

8. Какой комплекс геохимических показателей является наиболее информативным при определении направления миграции?

9. Как может быть использован палинологический анализ при решении вопросов миграции углеводородов?

10. Для каких задач изучения геологического строения месторождений могут быть использованы газонефтегеохимические данные?

11. Как можно использовать газонефтегеохимические данные для распознавания типов углеводородных залежей?

12. Что такое первичные (исходные) и вторичные (новообразованные) конденсаты?

Глава IV

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОВ

Газообразное состояние вещества вообще весьма характерно для нашей планеты. Газы образуют ее внешнюю оболочку, а в растворенной, сорбированной, окклюзированной и других формах пронизывают твердую и жидкую фазы вещества в гидросфере и литосфере. Геохимическое изучение газов имеет первостепенное значение для поисков залежей газов и нефти, во-первых, потому что газы являются основным или существенным полезным компонентом этих залежей (полезными ископаемыми), и во-вторых, потому что газы вследствие максимальной миграционной способности служат "информаторами" об условиях, существующих в недрах.

В результате геохимического изучения газов получают информацию о местоположении и составе залежей газов, нефти и некоторых других полезных ископаемых, о генезисе этих залежей и геологическом строении, о техногенном загрязнении среды.

Геохимическое изучение газов включает отбор проб (вод, пород, нефтей и т. п.), извлечение газов из проб, анализ газов, обработку результатов анализа, геохимическую интерпретацию результатов. Интерпретация поставляет перечисленную выше информацию. Названные виды работ могут частично совмещаться.

§ 1. ОТБОР И АНАЛИЗ ПРОБ ГАЗОВ ДЛЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пробы газов для геохимического изучения могут отбираться из различных сред в пределах атмосферы, гидросферы и литосферы. Пробы газа могут отбираться либо непосредственно – из атмосферы, зоны аэрации земной коры, газовых залежей, либо в виде проб газосо-

держащих вод, нефтей, образцов пород, почв, илов и т. п. В некоторых случаях может проводиться анализ состава газов без отбора проб – в атмосфере, гидросфере, водоемах.

Пробы атмосферного, почвенного и подпочвенного (зона аэрации) воздуха отбираются непосредственно в емкости для газа (в случае зоны аэрации – с применением отсоса). В гидросфере, водоемах, водоносных горизонтах земной коры отбираются пробы вод (водных растворов), из которых затем извлекается газовая фаза (находившаяся в водах в растворенной форме). Для такого отбора применяются разнообразные виды пробоотборников, описываемые в специальной литературе. При помощи особых пробоотборников можно получить и пробы нефти, содержащей растворенные газы. Пробы газов из газовых залежей получают также в процессе эксплуатации газовых скважин.

Для анализа газов, растворенных (частично – эмульгированных) в жидкостях – водах, нефтях, производится дегазация жидкостных проб. Существует много способов дегазации жидкостных проб – механические, термические, вакуумные, и соответственно много конструкций устройств-дегазаторов. Особое положение занимают дегазация и анализ выходящих из бурящихся скважин промысловых жидкостей при газовом каротаже (газометрии) скважин.

Различные способы отбора и дегазации (десорбции газов) применяются для проб и образцов твердых и полутвердых газосодержащих сред – пород (литосфера), почв (педосфера), илов (пелосфера). Для отбора проб донных осадков употребляются грунтоносы; для получения газов, находящихся в осадках в форме газовых гидратов, необходимы особые способы. Отбор образцов твердых пород в скважинах в виде, главным образом, кернов ведется при помощи различных керноотборников и т. п.

Дегазация твердых образцов выполняется также в основном термическим, вакуумным, химическим и смешанным (термовакuumным) методами.

Анализ газов представляет весьма обширную прикладную область науки и техники. Основное значение принадлежит хроматографическим методам анализа, описание которых приводится в работах Л.П. Колесниковой (1972 г.), К.А. Гольтберга, М.С. Вигдергауза (1974 г.), А.М. Левита (1974 г.), И. Новака (1978 г.), Н.Н. Ломейко и др. (1985 г.).

Хроматография – физико-химический метод разделения смеси веществ путем многократного повторения процесса перераспределения компонентов между двумя фазами – неподвижной, с большой поверхностью, и подвижной, перемещающейся относительно первой.

Газовая хроматография – основной метод исследования состава природных и других газов, представляет собой разновидность хроматографического метода разделения летучих соединений, когда

подвижной фазой служит газ. В качестве неподвижной фазы используется или твердый сорбент (газоадсорбционная хроматография), или жидкость, нанесенная на поверхность твердого носителя (газожидкостная хроматография). Анализ осуществляется с помощью приборов – газовых хроматографов. Хроматограф состоит из блока подготовки газа-носителя, дозатора (для ввода проб), детекторов – регистрирующих элементов. Наиболее распространены пламенно-ионизационные детекторы (ДИП) – преимущественно для углеводородов, детекторы по теплопроводности (ДТП) – преимущественно для неуглеводородных газов.

В СССР при геохимических исследованиях газов наиболее широко применяются модели хроматографов "Цвет-100", ЛХМ-8МД, "Биохром-1" и др.

Результаты анализа газовых смесей получают в виде хроматограмм (рис. 13). Количественная характеристика содержания отдельных компонентов производится путем подсчета площади соответствующих пиков на хроматограмме.

Хроматографическим методом можно анализировать смеси практически всех газов. Однако для некоторых компонентов газов желательно применять и другие методы анализа. Это относится к сероводороду и другим серусодержащим газам (например, меркаптанам), гелию, неону.

Для определения сероводорода, меркаптанов и других серусодержащих газов может применяться титрометрический метод анализа, для определения гелия и неона – масс-спектрометрический, а также анализ на содержание гелия при помощи магниторазрядного индикатора.

Для анализа состава воздуха (что также может использоваться в

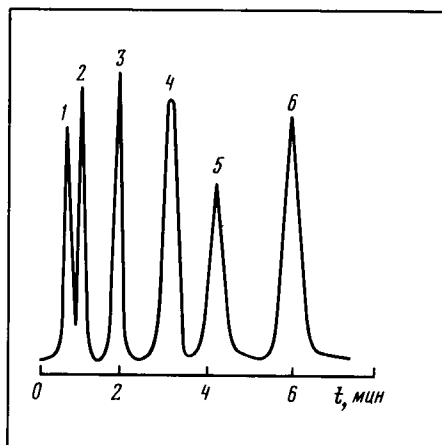


Рис. 13. Хроматограмма разделения неуглеводородных газов и метана на одном приборе.

1 – He; 2 – H_2 ; 3 – O_2 ; 4 – N_2 ; 5 – CH_4 ; 6 – CO_2

нефтегазопроисхождений) применяют спектрофотометрию, пламенную спектроскопию (главным образом в атомно-адсорбционной модификации), эмиссионную спектроскопию, инфракрасную спектроскопию, ультрафиолетовую спектроскопию, люминесцентную спектроскопию, рентгенофлуоресцентную спектроскопию, полярографию, кулонометрию.

Определение концентрации метана в атмосфере при аэрохимической (атмохимической) съемке производится также с помощью лазерных спектрометров, например, авиационного лазерного спектрометра. Описание методики определений дается в работах В.В. Лукшина и др. (1977 г.) и др. Принцип лазерной спектрометрии заключается в регистрации ослабления излучения лазера, вызываемого молекулами того или иного газа в составе газовой смеси.

Для определений изотопного состава газов пользуются масс-спектрометрическим анализом.

В результате анализа объемов газовой фазы, извлеченной тем или иным способом из различных жидких и твердых сред или полученной из заполненной газом среды (атмосфера, почвенный и подпочвенный воздух, газовые залежи), получают данные о составе газов в среде, подлежащие геохимической интерпретации.

§ 2. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СОСТАВА ГАЗОВ

Геохимическая интерпретация состава газов заключается в определении на базе данных о химическом и изотопном составе газов их генезиса, связи с теми или иными источниками газообразования, направлений и расстояний миграции в природных средах.

По А.А. Карцеву, все газы Земли по генезису разделяются на: 1) хемогенные, 2) радиогенные, 3) биогенные, 4) техногенные, 5) космогенные. Кроме того, для характеристики хемогенных и радиогенных газов важное значение имеет геосфера, в которой они образовались (мантия, земная кора, осадочная оболочка и т. п.). Во многих случаях представляет интерес связь тех или иных газов с конкретными горизонтами осадочной толщи (или с промышленными производствами и т. д.).

Большинство природных газов (метан, диоксид углерода, азот, аргон, гелий, кислород и др.) полигенны, т. е. могут относиться к различным генетическим группам. Генетическая диагностика проводится по изотопному составу, по количественным соотношениям отдельных видов газов в составе смеси (ассоциации). Однако однозначный вывод удастся сделать далеко не всегда.

Рассмотрим основные приемы геохимической интерпретации для отдельных видов наиболее распространенных природных газов (метан, гомологи метана и другие углеводороды, диоксид углерода, кислород, водород, сероводород, азот, аргон, гелий).

Метан может быть биогенным, хемогенным, техногенным, космогенным. Хемогенный метан образуется в результате распада углеводородистых (органических) соединений, преимущественно биогенных, или неорганического синтеза из простейших соединений – углерода и водорода в основном, по-видимому, в космосе, мантии Земли.

Главным критерием диагностики биогенного и хемогенного метана служит величина отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ – она значительно меньше у биогенного метана. Метан из газов, в которых возможна примесь гипогенных (эндогенных) компонентов хемосинтетического происхождения – некоторые гидротермы (Йеллоустоун, Вайракей и др.), наоборот, отличается повышенным содержанием ^{13}C .

По Л.М. Зорькину, величина $\delta^{13}\text{C}$ метана биогенных газов варьирует от –50 до –97‰, газов термокаталитического генезиса – от –20 до –55‰, наконец, эндогенных газов – от –3,2 до –39‰.

Значительные исследования по изотопной геохимии газов проводились Э.М. Прасоловым (по изотопии углерода, азота, инертных газов). Он считает, что если $\delta^{13}\text{C}$ метана менее –35 ‰, то этот метан происходит из земной коры (или биосферы), мантийный генезис исключен; если же $\delta^{13}\text{C}$ более –35 ‰, то генезис такого метана неопределенный, возможна и примесь мантийногенного метана. По расчетам Э.М. Прасолова примесь мантийногенного метана не исключается лишь в 20 % изученных им проб метана из осадочной толщи.

Наиболее надежным изотопным генетическим критерием для газов, по Э.М. Прасолову, служит изотопный состав гелия. Доля компонента мантийного происхождения с максимальной надежностью может быть определена именно для этого газа. Поскольку гелий является лишь примесью в составе газовых ассоциаций, он может быть использован в качестве “метки”, генетического индикатора для других газов смеси.

Исходя из сказанного, Э.М. Прасолов предлагает определять долю мантийногенного компонента любого газа, находящегося в ассоциации с гелием, по следующей формуле:

$$x_m/x = m M / [m M + (1 - m) K],$$

где x – содержание в ассоциации того газа, генезис которого определяется (например, метана); x_m – содержание мантийногенного компонента в составе определяемого газа (то, что требуется найти); m – доля мантийного гелия; M – отношение концентраций исследуемого газа и гелия в мантии; K – то же, в земной коре.

По приведенной формуле подсчитывалось содержание в газах мантийногенного метана. Установлено, что в газовых залежах доля мантийногенного метана во всем метане более чем в 90 % случаев не превышает 0,1 %, а в целом в залежах не превышает 5 %. В газах вулканов в 50 % случаев мантийногенный метан составляет менее 1 %.

Основные изменения изотопии углерода метана (а также его гомологов) в осадочной толще, по данным Э.М. Прасолова, обусловлены различной температурой образования метана из органического вещества отложений в результате термокаталитических процессов, т. е. основное влияние на изотопию углерода метана оказывает первичный (отвечающий времени образования) термодинамический фактор. Это подтверждается как теоретически (термодинамическими расчетами), так и эмпирически (изменениями $\delta^{13}\text{C}$ по разрезам).

Э.М. Прасолов выделяет (на примере Западной Сибири и некоторых других регионов) три температурных интервала максимального образования метана в разрезе осадочной толщи. Самый глубокий из них отвечает 250–300 °C (т. е. это частично уже метагенез). При таких температурах на изотопию С метана должен влиять изотопный обмен с CO_2 (вторичный термодинамический эффект). По расчетам из зоны с температурой выше 240 °C происходит более 15 % метана исследованных залежей.

Критерием биогенности – хемотрогенности метана может служить также изотопный состав водорода. Так, по данным В.Е. Ерохина, метан газов биохимического происхождения значительно обеднен дейтерием: δD для них варьирует от –25 до –0,42 ‰, в то время как для газов из термокаталитической зоны (хемотрогенных) эта величина изменяется соответственно от –15 до –26,8 ‰.

Помимо изотопного состава в качестве генетического критерия для метана можно использовать отношения концентрации метана в газовой ассоциации к концентрациям других компонентов, в первую очередь гомологов метана, а также азота и аргона определенного генезиса. В биогенных газах, как правило, не бывает больших концентраций гомологов метана, величина отношения метан / гомологи почти всегда очень велика (порядка 10^2 – 10^3 и даже выше). С биогенным метаном не ассоциируют также большие концентрации радиогенных газов (аргона, гелия). Можно использовать и некоторые другие генетические признаки сопутствующих неуглеводородных газов (т. е. признаки парагенеза).

Другие углеводороды – к числу углеводородных газов, встречающихся в ощутимых количествах в природе, кроме метана относятся его ближайшие гомологи – этан, пропан, бутан, отчасти пентан и гексан (переход от газовой фазы к жидкой), затем изомеры этих углеводородов (изобутан и изомеры пентана и гексана) и, наконец, непредельные углеводороды – алкены (этилен, пропилен и пр.).

Изотопный состав углерода может служить генетическим критерием и для гомологов метана. В гомологах содержание изотопа ^{13}C выше, чем в метане (и растет с ростом углеродного числа), но закономерность в соотношении био- и хемотрогенных газов такая же, как и для метана.

Для различения гипогенных геосинтетических углеводородов и органических углеводородов термокаталитического образования можно воспользоваться закономерностью, выявленной В.С. Лебедевым и И.А. Петерсилье при изучении хибинских плутонов и подтвержденной затем на других объектах. В осадочных породах с ростом углеродного числа углеводородов изотопное соотношение $\delta^{13}\text{C}$ меняется в сторону увеличения: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$, а в магматогенных – наоборот: $\text{CH}_4 \leftarrow \text{C}_2\text{H}_6 \leftarrow \text{C}_3\text{H}_8 \leftarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$.

Объяснение этой закономерности заключается в том, что первый случай отражает процесс распада более высокомолекулярных соединений, а второй – процесс синтеза более высокомолекулярных соединений. Миграцию гипогенных углеводородов в осадочную толщу можно выявить с помощью изучения описанных соотношений.

В качестве критерия генетических связей углеводородных газов можно использовать наличие алкенов: значительные (относительно других углеводородов) их концентрации характерны для сингенетических рассеянных газов осадочных пород, и, по Л.И. Зорькину, И.С. Старобинцу, Е.В. Стаднику, в таком случае происхождение ассоциирующих с ними предельных углеводородов (метан и его гомологии) не следует связывать с миграцией из газовых и нефтяных залежей.

Направления миграции газов можно выявлять, изучая закономерности пространственных изменений таких параметров, как $\delta^{13}\text{C}$ метана, отношения гомологи/метан, изобутан/бутан, величина которых, по данным И.С. Старобинца и др., уменьшается в направлении миграции газов вследствие явлений изотопного и молекулярного фракционирования. Эти критерии можно использовать для выявления источников образования конкретных залежей газов (и нефти).

Углекислый газ (диоксид углерода) может быть биогенным, хемогенным, техногенным. Хемогенный CO_2 образуется различными путями: при термическом распаде углеводородистых веществ, разложении карбонатов, выделении из магматических образований. Основным генетическим критерием диагностики CO_2 различного происхождения служат, как и в случае углеводородов, изотопные соотношения ^{13}C и ^{12}C . Биогенный углекислый газ характеризуется пониженными величинами $\delta^{13}\text{C}$, CO_2 хемогенный, выделившийся из карбонатов и т. п., – повышенными, диоксид углерода, образовавшийся при термическом разложении органических веществ (органический), по-видимому, близок по изотопной характеристике к биогенному.

Интересно, что в недрах осадочной толщи при больших концентрациях CO_2 в смесях газов, в том числе в газовых залежах, наблюдается повышение доли изотопа ^{13}C . На рис. 14 видно, что газы с низкой концентрацией диоксида углерода (менее 5 %) отличаются обедненностью ^{13}C , а с высокой концентрацией CO_2 , наоборот, приближаются по величине $\delta^{13}\text{C}$ к карбонатам. Можно считать, что в обедненных

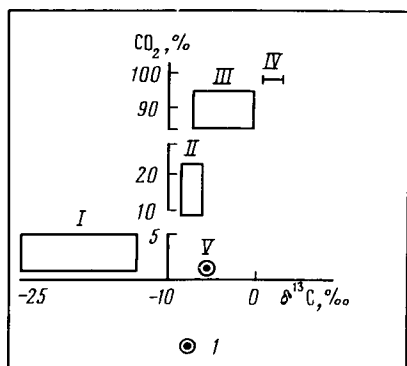


Рис. 14. Изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}$ при разных концентрациях CO_2 в углеводородных скоплениях Западной Сибири (по Р.Г. Панкиной, В.Л. Мехтиевой, 1981 г., с дополнениями).

Пределы изменения $\delta^{13}\text{C}$: I–III – в углеводородных скоплениях, IV – в карбонатах; V – $\delta^{13}\text{C}$ атмосферного CO_2

диоксидом углерода газах велика (преобладает) доля CO_2 биогенного и органогенного, а в обогащенных – соответственно хемогенного, выделяющегося из карбонатных и других пород при высоких температурах, т. е. при метаморфизме, и проникающего в осадочную толщу из более глубоких субгеосфер.

Вопрос о раздельном определении собственно биогенного и хемо-органогенного CO_2 , вероятно, может частично решаться с помощью радиоуглеродного показателя (см. § 8 гл. I).

Сероводород известен как биогенный газ – продукт реакции между сульфатами и углеводородами с участием бактерий, и хемогенный – продукт той же реакции без участия бактерий, продукт распада серосодержащих органических веществ при повышенных температурах и др. Есть, конечно, и техногенный сероводород.

К сожалению, критерии диагностики сероводорода того или иного генезиса недостаточно четкие, происхождение сероводорода в различных газах во многих случаях остается неясным и дискуссионным. Важным критерием генезиса сероводорода, несомненно, может быть изотопный состав серы, а именно соотношение изотопов ^{34}S и ^{32}S (см. § 8, гл. I). Так, согласно Р.Г. Панкиной и В.Л. Мехтиевой, значения $\delta^{34}\text{S}$ от –8 ‰ до (приблизительно) 0 присущи сероводороду биохимическому, а более высокие (до 15 ‰ и, возможно, выше) – сероводороду, являющемуся продуктом абиохимического восстановления сульфатов. Выделение этих групп дополнительно подтверждается таким фактом, как различие концентраций сероводорода в их газах: пониженные значения $\delta^{34}\text{S}$ установлены при содержаниях сероводорода не более 2 ‰, а повышенные – при более высоких его концентрациях в газовых залежах. Важно также, что последний случай характерен для относительно больших глубин и температур (например, Астраханское месторождение).

Таким образом, помимо изотопного критерия для определения

генезиса сероводорода, как и для других газов, можно пользоваться и концентрационным критерием.

Однако вне приведенной схемы остается сероводород органогенный.

Аргон может быть космогенным (или так называемым первичным, "первозданным", т.е. оказавшимся в составе земных газов уже при формировании Земли как планеты), радиогенным и воздушным (атмосферным, атомогенным); последняя генетическая разновидность аргона выделяется особо, поскольку атмосферный аргон представляет смесь космогенного и радиогенного (преобладает !) в неясной пропорции, и к тому же, попадая (частично через гидросферу) в земную кору, должен там рассматриваться как определенная часть газовых ассоциаций.

Генетическим критерием при диагностике долей аргона различного происхождения служит изотопный состав. Аргон представлен тремя изотопами – ^{40}Ar , ^{38}Ar и ^{36}Ar , причем первый резко преобладает над остальными. Для атмосферы отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ равно 296, для всех газов литосферы оно значительно выше и может достигать нескольких тысяч. В то же время содержание легкого изотопа ^{36}Ar , определяемое по отношению $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, весьма стабильно. Отсюда следует, что значительная часть (по-видимому, преобладающая) Ar представлена радиогенным Ar, образующимся при распаде ^{40}K . Зная отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ для данного газа и атмосферы, можно подсчитать доли радиогенного и атмосферного аргона в смеси. Содержание радиогенного аргона в составе газа можно определять по формуле

$$\text{Ar}_{\text{рад}} = \left[1 - \frac{296}{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{атм}}} \right] n \cdot 10^4,$$

где $\text{Ar}_{\text{рад}}$ – концентрация радиогенного аргона в частях на 1 млн.; n – содержание общего аргона, %.

Вообще радиогенную природу в определенной мере могут иметь все три изотопа аргона. Так, по данным Ю.А. Шуколюкова и Л.К. Левского ^{38}Ar может возникать при распаде редкого радиоактивного изотопа ^{38}K , а ^{36}Ar – соответственно при распаде радиоактивного хлора. Однако доля этих легких изотопов аргона в общей массе аргона незначительна. По-видимому, доля радиогенных атомов ^{38}Ar не превышает 4 %, а ^{36}Ar еще много меньше. Следовательно, радиогенный аргон в подавляющей части представлен изотопом ^{40}Ar и также справедливо положение о том, что почти весь ^{40}Ar имеет радиогенную природу. По той же причине доля изотопа ^{40}Ar в составе всего аргона на протяжении истории Земли растет: если на начальной стадии формирования Земли количественное отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ было меньше единицы, то в настоящее время для земной атмосферы оно равно 296. Это обусловлено радиоактивным распадом калия.

Строго говоря, получаемое по приведенному выше расчету количество радиогенного аргона на самом деле представляет собой избыточное количество радиогенного аргона – избыточное по сравнению с содержанием аргона такого генезиса в атмосфере: атмосферный аргон сам, как отмечено выше, содержит (и даже в преобладающем, но, к сожалению, неопределимом количестве) радиогенный компонент. Поэтому так и следует говорить: избыточный радиогенный аргон.

Азот – различают воздушный (атмосферный) азот, атмогенный (происходящий из атмосферного), органогенный (обычно неточно называемый биогенным) и, наконец, эндогенный, или гипогенный. Органогенный азот включает собственно биогенный азот, выделяющийся при биохимических реакциях разложения органических соединений, и хемогенный, выделяющийся при термическом (термокаталитическом) распаде азотсодержащих органических веществ. Критериев для разделения этих двух генетических категорий азота пока нет. Иное дело – разграничение всего органогенного азота, с одной стороны, и азота атмосферного происхождения (генезис которого в общем не ясен – см. § 4, гл. I), с другой. Для этого используют данные по содержанию в газовой ассоциации атмогенного аргона.

Содержание атмогенного азота (в %) в составе газа можно определять по формуле

$$(N_2)_{\text{атм}} = \frac{Ar_{\text{атм}} / (N_2)_{\text{общ}}}{2,5}.$$

Коэффициент 2,5 представляет собой отношение концентраций аргона и азота, растворенных в морской воде (деленное на 100); атмосферный воздух попадает в осадочную толщу главным образом с морской водой.

Разность между общим и атмогенным азотом представляет сумму органогенного и гипогенного азота. Критерием для суждения о генезисе этой части азота служит изотопия. Имеются два стабильных изотопа азота ^{14}N и ^{15}N . В атмосферном воздухе их отношение составляет 273. Значения $\delta^{15}\text{N}$ протеинов растений и животных распределяются в пределах от 8 до -9% , диапазон колебаний этого параметра для природных газов гораздо шире – от 14,5 до -13% (за эталон принимается атмосферный воздух). Очевидна полигенность азота в природных газах.

По данным Э.П. Мюллера и др., в большинстве случаев для газов осадочной толщи, когда азот определяется как неатмосферный (по приведенной выше методике расчета, так называемый безаргонный азот), величина $\delta^{15}\text{N}$ имеет отрицательные значения. По-видимому, при распаде органических азотистых веществ (протеинов и др.) идет фракционирование изотопов азота и, как это вообще характерно для

процесса изотопного фракционирования, газообразные продукты, в основном N_2 , обедняются тяжелым изотопом. Поэтому органический азот в газах обогащен легким изотопом по сравнению с общим азотом живого вещества.

Вместе с тем Э.П. Мюллер установил, что азот богатых азотом газовых залежей, расположенных на значительных глубинах в палеозойских отложениях (например, пермские отложения Северо-Западной Европы), характеризуется положительными значениями $\delta^{15}N$. Близкие величины данного параметра присущи газам, окклюдируемым минералами, и аммонийным соединениям абиогенной природы. Вероятно, значительная часть этого азота гипогенная, происхождение ее не связано с биосферой.

Косвенными признаками гипогенного азота служат парагенетические связи его с повышенными концентрациями гелия, а возможно, и таких газов, как CO_2 , радиогенный аргон, в тех же газовых ассоциациях.

По данным Э.М. Прасолова, геохимические закономерности изотопии азота выглядят следующим образом.

Если считать стандартом изотопного состава азота атмосферу, то для терригенных пород осадочной толщи величина $\delta^{15}N$ в среднем будет равна приблизительно -6% , для карбонатных пород 13% и, наконец, для газов из низов осадочной толщи и более глубоких горизонтов земной коры (и мантии?) будет изменяться от 0 до -6% . Как видно, эти числа являются лишь слабым подспорьем для генетических интерпретаций.

Резкое различие изотопного состава азота терригенных и карбонатных пород, по предположению Э.М. Прасолова, объясняется тем, что в первом случае азот образуется за счет азотистых органических веществ и аммонийных соединений, для которых средняя величина $\delta^{15}N$ имеет порядок -10% , а во втором случае (карбонатные отложения) источником азота (газа) служат нитраты, для которых характерна величина $\delta^{15}N$, равная 15% .

Следует отметить, что это предположение требует дополнительного подтверждения, в первую очередь на основе балансовых расчетов.

Из сказанного вытекает, что в отличие от многих других газов изотопия азота дает сравнительно мало генетических критериев для генетической интерпретации. При определении генезиса азота в газовых ассоциациях, как и в случае других газов, можно опираться на такой индикатор, как гелий.

Гелий представляет особый интерес как геохимический индикатор вследствие его химической инертности и наибольшей среди всех газов миграционной способности. По происхождению различают радиогенный (подавляющая часть) и первичный – космогенный гелий. Однако такого разделения недостаточно: важной характеристикой

радиогенного гелия является место его образования, геосфера (образованный при радиоактивном распаде в осадочной толще, в гранитной оболочке, в мантии и т.д.). Такое разделение имеет огромное теоретическое и практическое значение – оно проливает свет на пути и условия миграции гелия, а отсюда и на геологическое строение тех или иных участков земной коры в широком смысле. Проследивая пути и условия миграции газов по гелию, можно определять характер дизъюнктивной нарушенности земной коры, качество водонефтегазоупорных горизонтов (покрышек), изучать неотектонику и т.п. Для этого в последнее время применяются специальные гелиевые съемки с использованием высокочувствительных анализаторов (магниторазрядных индикаторов и др.). Установлена исключительная контрастность поля гелия, объясняющаяся уникальными свойствами этого газа как индикатора потока (химическая инертность, мощные глубинные источники, постоянная диссипация в космос). Гелиевая съемка фиксирует проницаемость литосферы: концентрации гелия коррелируются с размещением глубинных проницаемых разломов и с глубиной заложения этих разломов (рис. 15).

Для определения генезиса гелия используют изотопию, общую концентрацию гелия в составе газовой ассоциации, парагенезис с некоторыми другими газами.

Известны два изотопа гелия – ^3He и ^4He . Последний преобладает в пределах Земли (чего нельзя сказать о космосе).

Изотопный состав гелия представляет особый интерес, поскольку, как уже отмечалось, он используется в качестве индикатора при определении генезиса газовых ассоциаций, содержащих гелий, и для генетической характеристики других газов, входящих в те же ассоциации (например, газовые залежи).

По подсчетам Э.М. Прасолова и др., в верхней мантии доля первичного (нерадиогенного) гелия, представленного изотопом ^3He , составляет около 4 % – это в тысячу раз больше, чем в земной коре. Отсюда появляется возможность не только качественно, но и количественно определять долю мантийного гелия в составе всего гелия пробы,

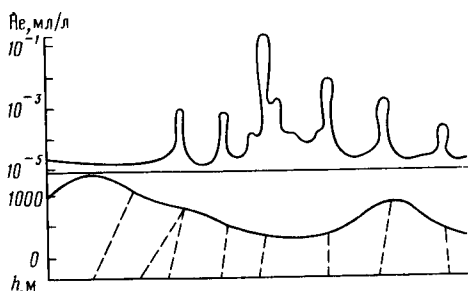


Рис. 15. Профиль концентрации гелия в грунтовых водах в зоне развития проводящих разломов (штрихпунктирные линии) (по И.Н. Яницкому, упрощено)

газовой ассоциации, а затем и долю мантийных компонентов в составе всех газов этой ассоциации.

Э.М. Прасоловым выявлен ряд закономерностей в распределении изотопов гелия в осадочной толще. Так, установлено, что в целом в осадочной толще доля мантийногенного гелия составляет менее 1 % (в 8 % исследованных проб менее 10 %); такая же величина характерна для 80 % изученных газовых залежей. Максимумы содержания мантийногенного гелия зафиксированы в областях сильной неотектонической активности. Так, в газовых залежах площади Тунгор на Сахалине эти величины, возможно, превышают даже 40 %, сходные значения отмечаются и в вулканических газах. Характерно, что, например, на Камчатке максимумы $^3\text{He}/^4\text{He}$ установлены для вулканических гидротерм, минимумы – для нефтегазоносных площадей.

В пределах осадочной толщи концентрация гелия, как известно, возрастает с возрастом пород и глубиной залегания, причем этот рост не сказывается определенно на изотопных соотношениях, следовательно, идет за счет радиогенного изотопа ^4He . По Э.М. Прасолову, основная часть гелия в осадочной толще сингенетична этой толще. Некоторую роль в увеличении доли гелия (общего) в газах низов осадочной толщи, согласно этому автору, играет сокращение порового пространства пород. В целом влияют два фактора – возраст и пористость пород.

Поступление гелия из мантии в земную кору, в том числе в осадочную толщу, происходит, по-видимому, вместе с силикатным расплавом. При остывании этого расплава (или смеси мантийного расплава с расплавом корового генезиса) в коре из него выделяются газовые флюиды, содержащие гелий. Это подтверждается повышенными концентрациями мантийногенного гелия в вулканических газах: по данным Э.М. Прасолова, в 50 % изученных проб таких газов они превышают 0,5 %, в 20 % – доминируют; в то же время в газах, не связанных с вулканизмом, таких концентраций практически не бывает.

Некоторые осложнения при определении генезиса гелия по его изотопному составу обусловлены существованием небольших количеств радиогенного ^3He . Образуется этот изотоп при нейтронной бомбардировке лития по реакции $\text{Li} + n \rightarrow ^3\text{He}$. В результате данного процесса происходит некоторое обогащение легким изотопом гелия газов в породах, включающих литийсодержащие минералы, главным образом сподумен. Однако такие явления имеют узко локальное значение и легко выявляются.

Кроме того, легкий изотоп гелия может образовываться за счет превращения техногенного радиоактивного изотопа водорода – трития, имеющего ту же атомную массу: $^3\text{T} \rightarrow ^3\text{He} + \beta$. Эта примесь также незначительна и может быть выявлена.

По данным И.Н. Толстихина, И.Я. Азбель и Л.В. Хабарина, отноше-

ние $^3\text{He}/^4\text{He}$ в мантии Земли составляет $(2 \div 4) \cdot 10^{-5}$, а в атмосфере $1,4 \cdot 10^{-6}$. По данным В.П. Якуцени, И.П. Каминского, Б.А. Мамырина, в осадочной толще величина этого отношения имеет порядок 10^{-7} . Из приведенных чисел следует, что доля ^3He в общем содержании гелия от мантии к внешнему слою литосферы уменьшается, а в атмосфере вновь возрастает. Предполагается, что ^3He в основном космогенный, для Земли первичный, что в земной коре к мигрирующему из глубинных геосфер гелию добавляется радиогенный ^4He , образующийся при распаде радиоактивных элементов в коре, поэтому доля легкого изотопа относительно уменьшается. В атмосфере же добавляется радиогенный ^3He , возникающий при β -распаде трития (^3H): $^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + \beta$ -частицы.

Повышенные величины (аномалии) отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в осадочной толще по сравнению с характерными величинами этого отношения для тех или иных типов отложений (по составу, возрасту и т.п.) рассматриваются как признаки подтока мантийного гелия.

Подсчитывают также количество радиогенного гелия, которое может накопиться в той или иной породе за счет содержащихся в ней урана и тория. Методы таких расчетов с учетом петрофизических параметров предложены В.П. Савченко, А.Л. Козловым, М.Н. Митиным, А.Н. Павловым и др. Сравнивая получаемые величины возможного количества сингенетического радиогенного гелия с фактическими концентрациями гелия (на массу породы, водного раствора и др.), можно определить избыточные количества гелия миграционного происхождения. Обычно доля миграционного гелия очень велика, но особенно возрастает она вблизи проводящих дизъюнктивов.

Парагенезис повышенных концентраций гелия с повышенными концентрациями радиогенного аргона и диоксида углерода в составе той же газовой ассоциации также указывает на значительную примесь гелия, мигрировавшего из более глубоких частей Земли (но не всегда обязательно из мантии). Однако сам гелий является более надежным критерием глубинного подтока вещества, чем другие газы.

С помощью гелиеметрических исследований можно решать следующие геологические задачи (по И.Н. Яницкому):

- 1) вести комплексное геологическое картирование;
- 2) уточнять условия формирования водных растворов в земной коре;
- 3) выделять очаги вертикальных перетоков флюидов и межпластовые связи;
- 4) изучать очаги загрязнения вод в земной коре;
- 5) прогнозировать нахождение жильно-трещинных (в том числе минеральных) вод;
- 6) прогнозировать нахождение залежей руд;
- 7) выбирать площади для ответственных сооружений;

8) выбирать места для захоронения токсичных промышленных стоков.

Следует также сказать об использовании концентраций гелия (и аргона) для определения условного возраста природных газовых ассоциаций. Начало этому было положено в 30-х годах работами В.П. Савченко и А.Л. Козлова. В.П. Савченко предложил определять возраст ассоциации газов, растворенных в литосферной воде, исходя из доли гелия в данной газовой ассоциации, содержания радиоактивных элементов (урана и тория) во вмещающей породе и свойств породы, влияющих на миграцию гелия. Позже он разработал упрощенный вариант расчета с использованием средних концентраций урана и тория и средних миграционных параметров для осадочных пород. Затем В.П. Савченко, А.Л. Козлов ввели в расчеты еще и долю в газовых ассоциациях аргона, рассматривая этот газ целиком атмосферным и неизменным в условиях земной коры. А.Л. Козлов обосновал также способ расчета возраста ассоциаций свободных газов (т.е. газовых залежей) при помощи переходного коэффициента, равного приблизительно 0,25, на который нужно умножить величину полученного возраста водорастворенной газовой ассоциации.

Подсчеты по формулам В.П. Савченко и А.Л. Козлова показали пригодность предложенного метода для сравнительной оценки возраста газов, т.е. для определения их условного возраста. Введение поправок на содержание радиогенного аргона позволило уточнить расчеты и приблизить их результаты к величинам абсолютного возраста.

В целом можно говорить о принципиальной правильности гелий-аргонового метода определения условного возраста природных газовых ассоциаций. Но необходимо учитывать и возможность значительных ошибок при расчетах по этому методу.

Развивая метод Савченко—Козлова, Л.В. Горбушина и В.Г. Тыминский предложили следующие формулы для определения возраста газовых ассоциаций и содержащих их литосферных водных растворов гелиевым и гелий-аргоновым методами:

$$\tau = \frac{\text{He}}{[(11 \cdot 10^{-8} \text{ U} + 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ Th}) (1 - D) K_{\text{отд}} P / \rho]} ,$$

где He — концентрация гелия, см³/см³ воды; U, Th — содержание урана и тория в породе, г/г; $K_{\text{отд}}$ — коэффициент отделения гелия из твердых компонентов породы; D — параметр, определяющий потерю гелия водным раствором; P — плотность пород, г/см³; ρ — пористость пород;

$$\tau = (3,9 \cdot 10^{-4} / N) (\text{He} / \text{Ar}),$$

где $N = (12 \cdot 10^{-8} K_p + 3,13 \cdot 10^{-8}) K_{\text{отд}} P / \rho$; K_p — коэффициент радиоактивного равновесия урана и тория в породах; $3,9 \cdot 10^{-4}$ — концентра-

ция атмосферного аргона, $\text{см}^3/\text{см}^3$ воды; $12 \cdot 10^{-8}$ – количество гелия, образующееся из 1 г урана за 1 год; $3,13 \cdot 10^{-8}$ – то же, из тория.

Меньшее значение по сравнению с рассмотренными газами при геохимических поисках имеют такие газы, как кислород, водород, оксид углерода, оксиды серы. Тем не менее и они представляют некоторый интерес.

Кислород в газах по происхождению может быть биогенным (включая атмосферный) и в небольших количествах радиогенным, а точнее, продуктом радиолиза воды. Последний вид кислорода обнаруживается в водных растворах литосферы только в микроколичествах. При значительном количестве кислорода в газовых ассоциациях литосферы, что наблюдается лишь в зоне гипергенеза, можно утверждать, что кислород атмосферный. Наличие его позволяет уточнить характеристику геохимических условий, в которых находится газ, а следовательно, лучше обосновать генетические выводы о всех его компонентах.

Водород – особенности геохимического изучения водорода в газовых ассоциациях связаны с большой ролью техногенного водорода и водорода-артефакта в анализируемых газах. Водород выделяется из металлов при дроблении образцов пород, бурении, в стволе скважин вследствие брожения органических добавок в промывочной жидкости и т. д.

Природный водород в газах может быть биогенным (водородное брожение клетчатки и т. п.) и хеогенным, выделяющимся при абиогимическом распаде органических молекул и при различных реакциях неорганических веществ. Наличие закономерных связей концентраций водорода с распределением органических веществ в породах может свидетельствовать в пользу органогенной природы водорода. Водород минерального происхождения характерен для изолированных полостей в горных породах (например, в солях, ультрабазитах и др.).

Вопросы геохимии водорода требуют дальнейшего углубленного изучения.

Оксид углерода (угарный газ) CO в микроколичествах встречается в рассеянных газах осадочных пород, а также известен в атмосфере – в основном как техногенный продукт (выброс CO в атмосферу в настоящее время за счет автомобилей достигает сотен миллионов тонн в год). Наличие этого газа в образцах пород свидетельствует о сингенетичности исследуемой газовой ассоциации (особенно, если по количеству он коррелируется с углеводородами), в этом отношении значение CO , по-видимому, имеет много общего с алкенами.

Оксиды серы SO_2 (оксид серы, сернистый ангидрид) и SO_3 (сернистый газ, диоксид серы) известны главным образом в нижних слоях атмосферы, где они могут иметь вулканическое происхождение,

являться продуктом разложения неглубоко залегающих сульфидных руд, наконец, быть техногенными образованиями. Эти газы имеют большое значение для геохимических поисков рудных месторождений. Они должны определяться при аэрохимических съемках, представляет также интерес успешное использование собак, обнаруживающих оксид серы в концентрациях, не улавливаемых никакими приборами.

Но наибольшее содержание оксидов серы в атмосфере является результатом промышленного загрязнения. Именно оно служит причиной так называемых кислотных дождей, ставших в ряде стран грозным врагом всего живого (и даже неживого, например, архитектурных памятников и т. п.). Вопрос о кислотных дождях, вызываемых атмосферной миграцией оксидов серы, приобрел политическое значение, так как эта миграция идет через государственные границы, и в ряде стран источником загрязнения среды служит промышленность других государств.

Оксиды серы в атмосфере, согласно выводам японских ученых, могут служить источником промышленного получения этого элемента.

Оксиды азота N_2O и NO_2 характерны (в непостоянных количествах) для нижних слоев атмосферы, встречаются и в зоне аэрации в земной коре. Они возникают в результате окисления азота под действием электрических разрядов, а также деятельности нитрифицирующих микроорганизмов. Но наибольшие их концентрации образуются техногенным путем – из продуктов сжигания, и присутствуют в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания. В СССР в качестве предельно допустимой концентрации диоксида азота в воздухе, превышение которой уже создает угрозу здоровью людей, принято считать $0,085 \text{ мкг/м}^3$.

Оксиды азота вместе с диоксидом углерода могут участвовать в создании так называемого парникового эффекта в атмосфере.

Как следует из рассмотренного выше, наиболее надежными генетическими критериями при геохимической интерпретации состава газов следует считать изотопные параметры, особенно это касается диагностики мантийного и корового происхождения тех или иных газов. В табл. 21 приведены изотопные критерии генезиса природных газов (по Э.М. Прасолову).

Таблица 21

Геосфера	T, °C	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$	$^3He/^4He$	$A_{г\text{атм}}/A_{г\text{рад}}$
Кора	< 150	$-70 \div -45$	$-16 \div -10$	1–4	> 6
	150–250	$-45 \div -35$	$-16 \div -10$	1–4	6 + 1
	> 250	> -35	$-8 \div 0$	> 5	< 1
Мантия	?	> -35	-2	1200	0

Очевидно, что наиболее надежным генетическим изотопным индикатором для распознавания газов мантийного и корового генезиса (отчасти и для выявления метаморфогенных газов) служит изотопный состав гелия.

§ 3. ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СОСТАВА И ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

Вопросы состава и фазового состояния газовых, газоконденсатных, нефтегазовых и газонефтяных залежей имеют очень большое значение уже на стадии поисковых работ. Газогеохимические показатели могут дать ценную информацию для прогнозирования состава углеводородных залежей (содержащих также примеси неуглеводородных газов, подчас весьма существенные) в процессе поисков.

Газогеохимические параметры должны базироваться на классификациях газовых ассоциаций. Новейшая классификация углеводородных газов, приспособленная для прогнозирования состава и фазового состояния залежей, предложена И.С. Старобинцем в 1986 г.

По И.С. Старобинцу, углеводородные газы подразделяются на 1) сухие, 2) полужирные, 3) жирные, 4) высокожирные.

Сухие углеводородные газы характеризуются величиной отношения содержаний гомологов метана и метана 0,3–8. Эти газы типичны для чисто газовых залежей, газоконденсатных залежей с конденсатным фактором менее 1 г/м³ и для верхних и нижних горизонтов зон газонакопления. Полужирные углеводородные газы характеризуются величиной отношения гомологи метана/метан, изменяющейся от 8 до 20, типичны для газоконденсатных залежей с конденсатным фактором 50–200 г/м³, нефтяных залежей с газовым фактором 50–100 м³/т.

Для жирных углеводородных газов величина отношения гомологи метана/метан колеблется в пределах 20–30, они присущи нефтяным залежам с газовыми факторами 20–50 м³/т, а также глубокозалегающим газоконденсатным залежам (конденсатный фактор более 200 г/м³). Наконец, высокожирные газы с отношением концентрации гомологов метана и метана более 30 встречаются в нефтяных залежах с газовым фактором ниже 20 м³/т.

Обнаружение соответствующего типа газа позволяет прогнозировать характер ближайшей углеводородной залежи.

И.С. Старобинец предложил использовать следующие газогеохимические критерии фазового состояния и состава углеводородных скоплений:

1) коэффициент жирности (гомологи метана/метан) – в газах газовых залежей 0,3–2, газоконденсатных – 5–15, нефтяных – 15–30 и выше;

2) отношение этан/пропан – в газах газовых залежей выше, чем в

газах газоконденсатных залежей, а в последних выше, чем в газах нефтяных залежей;

3) отношение пропан/бутаны – в газах газовых залежей ниже, чем в газах газоконденсатных залежей, в последних ниже, чем в газах нефтяных залежей;

4) отношение изобутан/*n*-бутан (по В.П. Савченко) – в газах газовых залежей выше, чем в газах газоконденсатных залежей, а в последних выше, чем в газах нефтяных залежей;

5) изотопный состав углерода в метане – $\delta^{13}\text{C}$ в газах газовых залежей ниже, чем в газах газоконденсатных залежей, в последних ниже, чем в газах нефтяных залежей;

6) содержание гомологов метана $\text{C}_5 - \text{C}_8$ – в газах газовых залежей менее 0,5 %, газоконденсатных – менее 1,5 %, нефтяных – менее 5 %.

Поскольку неуглеводородные компоненты в газовых залежах, как уже неоднократно отмечалось, в ряде случаев занимают важное место и имеют большое значение, предложен ряд классификаций газов, учитывающих эти компоненты. В табл. 22 приводится такая классификация, разработанная М.К. Калинко.

Большую ценность для прогноза состава углеводородных залежей представляет состав водорастворенных газов. А.С. Панченко и К.И. Богданова установили соотношения между параметрами водорастворен-

Таблица 22

Наименование газов	Критерий классификаций
	Объемное содержание N_2 , %
Низкоазотные	3–10
Малоазотные	10–30
Среднеазотные	30–50
Азотно-углеводородные	> 50
	Объемное содержание CO_2 , %
Низкоуглекислые	3–5
Малоуглекислые	5–10
Среднеуглекислые	10–15
Высокоуглекислые	15–30
Углекисло-углеводородные	30–50
Углеводородно-углекислые	> 50
	Объемное содержание SO_2 , %
Бессернистые	0,001
Малосернистые	0,001 – 0,3
Среднесернистые	0,3 – 1
Высокосернистые	1–10
Уникально-сернистые	10–30
Сернисто-углеводородные	30–50
Углеводородно-сернистые	> 50

Таблица 23

Залежи	Параметры водорастворенных газов		
	метан/азот	углеводородные газы/азот	метан/гомологи метана
Газовые	18–38	106–386	18–39
Газоконденсатные	9–36	17–47	15–54
Нефтяные	4–22	4–24	3–11

ных газов (из пластов, содержащих залежи) и типом углеводородных залежей в пределах Предкавказья (табл. 23).

Легко заметить, что газогеохимические показатели по водорастворенным газам позволяют достаточно четко диагностировать и прогнозировать типы углеводородных скоплений.

Известно, что многие газовые и газоконденсатные залежи имеют нефтяных оторочки, установить наличие которых при вскрытии только газовой части залежи не так просто. В этом тоже могут помочь газогеохимические показатели. Так, по В.В. Кушнирову, для залежей без нефтяных оторочек характерна величина отношения изобутан/*n*-бутан в газе более 0,9, а при наличии нефтяной оторочки – менее 0,8. Этот показатель подтвердился в 96 % случаев для Северного Кавказа, в 92 % случаев для Средней Азии.

Ряд геохимических показателей наличия нефтяных оторочек базируется на составе конденсатов. Использование информации по составу газоконденсатов для прогнозирования наличия нефтяных оторочек основано на существовании термодинамической связи и массообмена между нефтяной и газовой (газоконденсатной) частями залежи. По направлению к внутреннему контуру нефтяной оторочки в газовой залежи следует ожидать закономерное изменение ряда параметров газоконденсатов (например, смещение максимума концентрации аренов в сторону более высококипящих фракций), что может быть установлено по результатам исследования проб газов из первых пробуренных скважин.

А.С. Великовский и Я.Д. Саввина для прогноза нефтяных оторочек предложили использовать такой показатель, как содержание алканов во фракции, выкипающей ниже 200 °С: если оно менее 55 %, то оторочки нет. По данным В.В. Кушнирова, подтверждаемость положительных прогнозов (газоконденсатные залежи с оторочками) по этому показателю для Скифской плиты составила 100 %, для Туранской – около 60 %; подтверждаемость же отрицательных прогнозов (газоконденсатные залежи без нефтяных оторочек) для обеих плит около 70 %.

По И.С. Старобинцу, для указанной цели можно использовать также такие параметры, как отношения аренов к алканам, *n*-алканов к изоалканам и др.

Контрольные вопросы

1. Какой метод анализа газов является основным в поисковой геохимии?
2. На каких показателях базируется диагностика генезиса метана и других углеводородных газов?
3. Какое происхождение может иметь CO_2 в осадочной толще?
4. Какое значение имеет аргон при геохимическом изучении газов земной коры?
5. Назовите критерии диагностики генезиса азота, встречаемого в газах осадочной толщи?
6. На чем базируется определение доли мантийного гелия в газах?
7. Как можно оценить возраст газового скопления?
8. Каково практическое значение изучения геохимии оксидов серы?
9. Назовите газогеохимические показатели, используемые для прогнозирования состава углеводородной залежи.
10. На чем основывается прогнозирование наличия нефтяных оторочек газоконденсатных залежей?

Глава V

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА

Под геохимическими методами поисков месторождений нефти и газа (ГПНГ) понимаются исследования, проводящиеся на различных этапах и стадиях геологоразведочных работ на нефть и газ с целью их оптимизации, прогноза и оценки перспектив нефтегазоносности площадей и геологических разрезов на основе изучения закономерностей пространственной изменчивости и природы геохимических полей.

В истории развития ГПНГ можно выделить три основных этапа.

Первым двум этапам — 1929–1968 гг. и 1968–1974 гг. — были присущи следующие особенности.

Во-первых, абсолютизация диффузии, т.е. приписывание диффузионному массопереносу решающей роли в процессе формирования полей аномальных концентраций над скоплениями нефти и газа. Безусловно, при наличии залежи диффузия углеводородов неизбежна. Однако вряд ли она является единственным, а в определенных условиях и решающим фактором формирования полей аномальных концентраций в неглубокозалегающих отложениях и подземных водах. С позиции диффузионного массопереноса, учитывая длительность этих процессов, трудно объяснить мгновенное (в геологическом смысле) формирование углеводородных аномалий над искусственны-

ми газохранилищами. В то же время в этом нет ничего противостественного, если процесс миграции углеводородов свести к механизму фильтрации с сопутствующей ей и завершающей ее диффузией.

Во-вторых, отдавалось предпочтение теории миграции. Не умаляя важности этой теории, все же следует отметить, что сосредоточение исследований только на проблемах миграции на первых двух этапах не способствовало всестороннему развитию теории ГПНГ.

Теоретические исследования осуществлялись в основном с целью научного обоснования ГПНГ как разновидности геологоразведочных работ. Теории же геохимических поисков месторождений нефти и газа, как таковой, уделялось значительно меньше внимания.

Такие процессы, как генерация, аккумуляция, диссипация углеводородов, являющиеся (как и процессы миграции) составными элементами целостного механизма формирования газового поля в системе атмосфера – гидросфера – литосфера, изучались явно недостаточно.

До конца 60-х годов все более или менее контрастные аномалии углеводородов, как правило, связывались, с возможным наличием залежи нефти и газа. Между тем нефтегазопоскоковая геохимия сталкивалась с обилием аномалий, проверка которых поисковым бурением не всегда приводила к открытию даже сколько-нибудь значительных скоплений нефти и газа. Все это наводило на мысль о возможном образовании так называемых ложных аномалий за счет источников углеводородов, отличных по своей природе от скоплений нефти и газа. Ошибки такого подхода при интерпретации аномалий углеводородов имели существенные отрицательные последствия для нефтепоисковой геохимии.

Многочисленные результаты поисковых исследований конца 60-х и начала 70-х годов показали, что аномалии, обусловленные миграцией углеводородов из залежи, явление хотя и исключительное, но, безусловно, закономерное при соответствующих геолого-геохимических условиях. Распознать такую аномалию, именуемую нафтидогенной, при наличии множества ложных аномалий дело нелегкое, требующее, с одной стороны, комплексного изучения всей совокупности процессов полеобразования, а с другой – разработки учения о полях концентраций химических элементов и их соединений как фундаментальной основы теории и практики ГПНГ.

Третий этап (с 1979 г.) в истории становления ГПНГ характеризуется дальнейшим развитием теоретических и экспериментальных исследований в области геохимии газов, нефтепоисковой битуминологии, гидрохимии, микробиологии, литогеохимии, изотопной геохимии и радиогеохимии, автоматизацией процессов сбора, регистрации и обработки информации, совершенствованием теории и технологии геохимических поисков.

Одним из основных достижений этого этапа является использова-

ние элементов системного подхода к изучению рассеянного ОВ, углеводородов и процессов формирования их аномалий над месторождениями нефти и газа, к определению поисковых показателей, построению теории и разработке технологии геохимических поисков. Получили развитие представления о чрезвычайно важном значении парагенезиса геофизических, геохимических и биогеохимических полей. Было установлено, что структура этих полей определяется воздействием естественных напряжений земной коры, вызывающих локальный обмен и субвертикальную миграцию углеводородов от залежей и других концентрированных их скоплений. При этом считалось, что диффузия как разновидность массообмена предшествует процессам эффузии и фильтрации, развивающимся во времени по законам гармонических колебаний, в соответствии с которыми максимум интенсивности массопереноса отвечает периодам усиления сейсмологической активности земной коры, сопутствует этим процессам и завершает их.

Одной из основных специфических черт геохимических методов поисков нефти и газа является тот факт, что они проводятся как по площади возможных нефтегазоносных территорий (геохимические съемки), так и по разрезам скважин (геохимический каротаж).

§ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Характер использования геохимической информации при поисках месторождений полезных ископаемых, в том числе нефти и газов, многообразен. Рассмотрим поиски (прогнозирование) отдельных месторождений, часто называемые прямыми поисками, с применением прямых геохимических методов поисков.

По определенным геохимическим параметрам дается прогноз о наличии скопления веществ, являющихся полезными ископаемыми. Эти геохимические параметры отражают существование геохимического ореола рассеяния вещества из залежей. Таким образом, основой применения геохимических методов поисков полезных ископаемых для прогнозирования наличия и положения отдельных залежей и месторождений служат ореолы рассеяния вещества из залежей.

Ореолы рассеяния залежей развиваются в разных средах литосферы (водоупорные породы, водоносные горизонты), гидросферы, атмосферы путем диффузии, фильтрации, турбулентного массопереноса водными потоками, ветрами и т. д. Ореолы рассеяния сопровождаются ореолами геохимического влияния, выражающимися в определенных изменениях автохтонных компонентов среды под химическим воздействием веществ, рассеивающихся, мигрирующих из залежей. Характер ореолов влияния также определяет геохимические параметры (признаки), которые могут служить основой прогнозов наличия и местонахождения залежей полезных ископаемых – это уже вторичные признаки.

Выявление ореолов рассеяния и геохимического влияния возможно лишь на фоне геохимических условий, существующих вне этих ореолов, на базе изучения геохимического поля, имеющего те или иные особенности в каждом месте планеты.

В последние годы представления о геохимическом поле и его компонентах — полях концентраций, применительно к поискам месторождений нефти и газов (но в общем виде) развиты коллективом геохимиков-нефтяников — Л.М. Зорькиным, Н.В. Лопатиным, А.В. Петуховым и др.

Геохимическое поле, по определению Л.М. Зорькина и др., — это форма пространственного распределения количественных характеристик комплекса ингредиентов (химических элементов, их изотопов, химических соединений) твердой, жидкой и газообразной фаз в пределах некоторой части Земли (здесь и далее формулировки названных авторов даются в обобщенной форме, применимой не только к нефти и газам). Геохимическое поле представляет собой суперпозицию (взаимоналожение) полей концентраций отдельных ингредиентов $C_1, C_2, \dots, C_n$ (рис. 16).

Под полем концентрации (ПК) можно понимать пространственное распределение массового (или объемного) количества определенного ингредиента в пределах исследуемой части Земли (литосфера, гидросфера, атмосфера). В связи с неоднородностью свойств среды и многообразием геохимических процессов поля концентраций, как правило, гетерогенны.

В общем виде значение концентрации ингредиента в какой-либо точке поля концентраций данного ингредиента можно выразить в виде $C = C_n + \varphi + \Delta C$, где C_n — значение региональной составляющей поля концентраций (нормальная концентрация), практически определяется как средняя величина; φ — величина флуктуации C , обуслов-

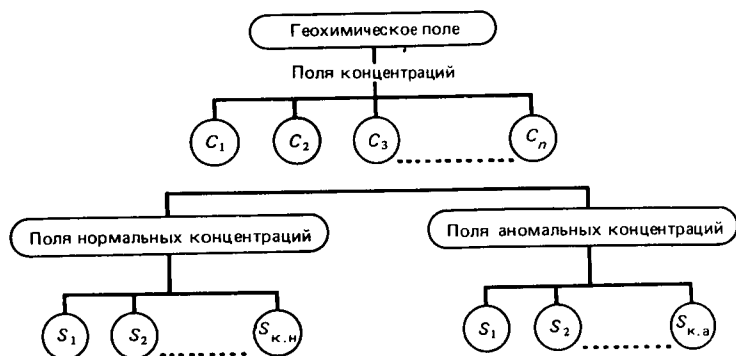


Рис. 16. Структура геохимического поля (по Л.М. Зорькину, Н.В. Лопатину, А.В. Петухову и др., 1980 г.)

ленная гетерогенностью поля концентраций (может быть положительной и отрицательной); ΔC – значение локального отклонения концентрации от величины C_n , превышающее величину φ (практически бывает только со знаком плюс).

Величина ΔC представляет аномальную составляющую в отличие от C_n , представляющей нормальную, или фоновую, составляющую поля. В случае, когда $\Delta C \neq 0$, имеет место геохимическая аномалия, которая может отражать ореол залежи и в таком случае служить геохимическим показателем наличия месторождения полезного ископаемого.

Геохимические аномалии бывают истинными и фиктивными (ложными); последние могут быть вызваны, в частности, техногенными факторами (загрязнение и т.п.). Различать те и другие можно по критерию коррелируемости с геологическими условиями и по критерию внутренней корреляции; эти признаки (т.е. их значимые величины) характерны для истинных аномалий. Однако не все истинные аномалии отражают ореол рассеяния залежи данного полезного ископаемого. Например, аномальные концентрации метана в водах какого-либо горизонта могут быть обусловлены миграцией газа из подстилающего угольного пласта, в котором содержание метана тоже должно быть аномальным (высоким), но угольный пласт в данном случае не является промышленной залежью метана (и других углеводородов).

Для интерпретации аномалий привлекаются различные материалы.

Количественно геохимические аномалии характеризуются контрастностью: $K = (C_n + \varphi + \Delta C) / (C_n + \varphi)$. Чем больше контрастность, тем обычно надежнее считается аномалия.

Теоретическими предпосылками геохимических методов поисков нефти и газа (прогнозирования залежей) являются не только ореолы рассеяния вещества из залежей, но и совокупность геолого-геохимических данных о наличии субвертикального массопереноса углеводородов и других компонентов из их скоплений и о возможности образования и сохранения аномального геохимического поля.

Геохимические поиски залежей того или иного полезного ископаемого проводятся в пределах конкретных участков земной коры, которые определяются генезисом этого полезного ископаемого. Такие участки называются зонами опробования.

Ввиду того, что в настоящей книге рассматриваются геохимические методы поисков нефти и газа, все общие понятия и формулировки ниже даны на примере поисков именно этих полезных ископаемых.

В соответствии с Положением об этапах и стадиях геологоразведочных работ на нефть и газ, зоной поискового геохимического опробования считаются части разреза, области осадочно-породных или нефтегазоносных бассейнов, а также сопредельных геоструктурных элементов и прилегающих частей атмо-, био-, гидросфе-

ры, обладающие характеристиками, благоприятными для проведения геохимических нефтегазопроисловых исследований.

Геохимическое опробование может проводиться в приповерхностных условиях или на глубине. Выделяются две геохимические зоны. Верхняя геохимическая зона – это часть зоны геохимического опробования, расположенная от поверхности до регионально выдержанного флюидоупора и характеризующаяся свободным водогазообменом.

Естественно, исследования проводимые в верхней геохимической зоне, будут менее информативными (рис. 17), так как здесь неблагоприятны условия для сохранения следов углеводородов, проникающих из залежи. Благодаря свободному водогазообмену углеводороды окисляются, выносятся в атмосферу и гидросферу.

Нижняя геохимическая зона – часть зоны геохимического опробования, расположенная ниже базиса эрозии или первого от поверхности регионально выдержанного флюидоупора и характеризующаяся затрудненным водогазообменом. Естественно, что параметры этой зоны более информативные, так как условия сохранения углеводородов здесь в целом благоприятнее.

Геохимическая проба – фиксированная масса или объем поликомпонентного материала (пород, грунтов, почв, осадков, флюидов, растительного и снежного покрова, воздуха), определенным образом отобранного и подготовленного для аналитических измерений или анализируемого непосредственно в объекте опробования. Различают монолитную, сборную, послойную, смешанную, лабораторную и аналитическую пробы.

Геохимическое опробование – совокупность взаимосвязанных операций, обеспечивающая определение геохимических параметров с нормируемой погрешностью контактными или дистанционным геохимическим методом. Различают следующие виды геохимического опробования: аэрокосмические, наземные, акваториальные, скважинные.

Объектами геохимических исследований могут быть среды различных частей осадочно-породных или нефтегазоносных бассейнов, сопредельных геоструктурных элементов и связанные с ними части атмо-, био- и гидросферы, для которых определяются значения геохимических параметров и изучаются процессы и условия формирования геохимических полей.

Объектами геохимических поисков служат аномальные геохимические поля, связанные с залежами нефти или газа и выявляемые прямыми или косвенными методами. Геохимические поля выявляются по распределению углеводородов, химических элементов или вторичных изменений в различных зонах и средах.

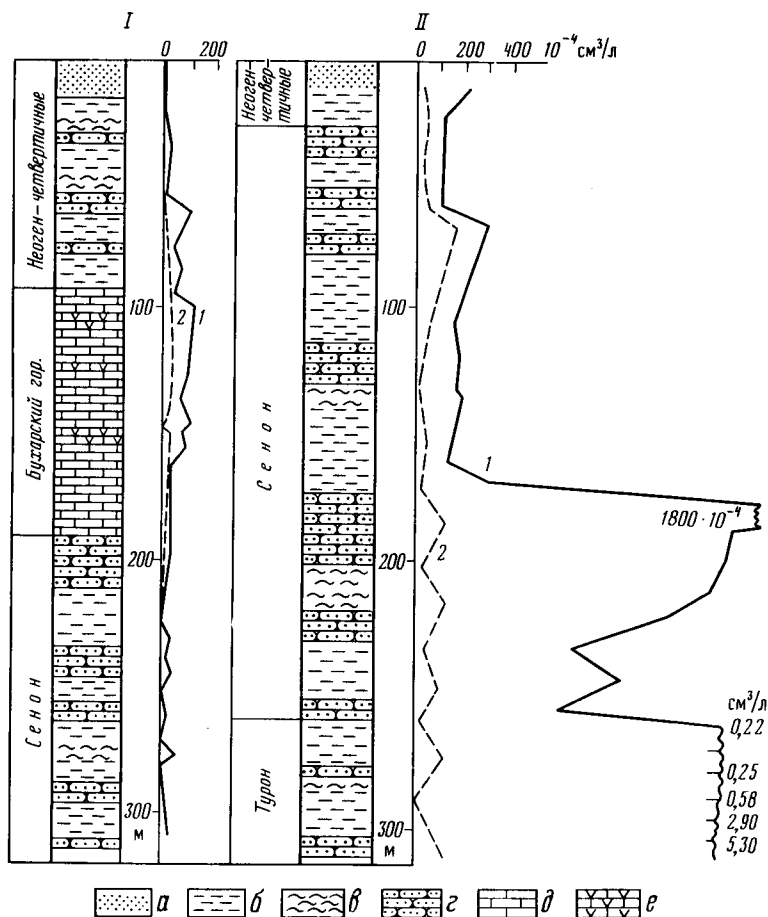


Рис. 17. Характер изменения информативности геохимических показателей на границах геохимических зон.

I – Карачукур, скв. 11 (залежь отсутствует); II – Юлдузгак, скв. 20 (газонефтяное месторождение).

a – песок; б – глина; в – алевролит; г – песчаник; д – известняк; e – гипс. Содержание в глинистом растворе (выходящем): 1 – CH_4 , 2 – $\Sigma \text{ТУ}$

Геохимическая съемка – геохимическое опробование, выполняемое по определенной схеме или сети опробования.

Картирование геохимических полей – один из методов геохимического районирования, основанный на расчленении исследуемого объекта на участки по типам геохимической специализации.

Таблица 24

Ловушки нефти и газа	Наиболее вероятная форма проявления аномалий	Характер пространственной локализации аномалий	Механизм массопереноса в местах локализации аномалий
Антиклинальная	Кольцеобразная	В своде складки	Диффузионный, обусловленный градиентами температуры T , давления p и концентраций C в зоне локальных напряжений в процессе эволюции залежи
		По периферии складки	Фильтрационный с сопутствующей диффузией в зонах растяжения, на участках аномально низких напряжений, обуславливающих градиенты p , T и C по периферии складки
Неантиклинальная	Линейная	Над разрывными нарушениями	Фильтрационный с сопутствующей диффузией в зонах разрывных нарушений, на участках аномально низких напряжений, обуславливающих градиенты p , T и C
		Над зонами выклинивания коллекторов	Диффузионный, обусловленный градиентами T , p и C в зонах локальных напряжений, возникающих в процессе эволюции залежи

Вариации пространственной локализации геохимических аномалий в зависимости от типа аномалиеобразующего объекта и геолого-геохимической обстановки надпродуктивного комплекса, по О.В. Зверевой, В.А. Губину, И.А. Чиркину, приведены в табл. 24.

§ 2. ОПИСАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Поток углеводородов, мигрирующих из находящихся на глубине залежей нефти и газа, не исчезает бесследно и тем или иным способом может быть зафиксирован в приповерхностных слоях литосферы, в пределах так называемых геохимических полей.

В настоящее время в зависимости от конкретных поисковых задач на практике применяются шесть методов геохимических поисков нефти и газа: газовый, битуминологический, литогеохимический, гидрохимический, биогеохимический и изотопно-геохимический. Проводятся опытные испытания дистанционных съемок с использова-

нием разработанных во ВНИИЯГГе лазерных анализаторов метана в аэро- и автомобильном исполнении. Широко опробуются методы литогеохимии, фитогеохимии и съемок по снежному покрову. Каждый из указанных методов характеризуется определенным набором информативных показателей и применяется на соответствующей стадии поисков. ГПНГ опробованы в нефтегазоносных районах Сибири, Якутии, Западного Казахстана, Средней Азии, европейской части СССР. В последнее время с помощью ГПНГ выявлено около 200 геохимических аномалий. Прогнозы, выполненные по данным ГПНГ или с их учетом, подтверждены на 28 площадях. Общий экономический эффект от внедрения рекомендаций ГПНГ за этот период значительно превышает расходы на проведение ГПНГ.

Недостаточно высокий коэффициент успешности рассматриваемых поисков объясняется рядом обстоятельств: незначительным объемом поисковых геохимических работ в отрасли, отсутствием достаточно разработанной общей методики прямых поисков месторождений нефти и газа, слабой технической вооруженностью ГПНГ и т. д.

Газовый метод. Этот метод – основной в комплексе геохимических исследований. Основан на выявлении геохимических полей, обусловленных рассеянием газов из залежей, путем анализа молекулярного и изотопного составов газовой фазы почв, грунтов, пород, вод, бурового раствора, снежного и растительного покровов, атмосферы, а также свободных и попутных газов месторождений.

Применение этого метода позволяет выявлять пространственное положение газовых аномалий и с учетом геологического строения района устанавливать связи этих аномалий с наличием на глубине залежей газа или нефти. Метод включает газовую съемку, газокерновую съемку и газовый кйротаж. В настоящее время газовый метод применяется в сочетании с другими методами на всех стадиях геологопоисковых и разведочных работ.

При проведении газового метода во время бурения скважин отбираются пробы керна, шлама, глинистого раствора, а также пробы призабойной атмосферы неглубоких скважин. С помощью различных дегазаторных систем из керна, шлама и глинистого раствора извлекаются газы. Далее изучается химический состав газов, в основном с помощью методов газовой хроматографии. На основании полученных результатов строятся геохимические схемы, диаграммы и т.п. При обработке аналитического материала используются вычислительные программы, в частности, разработанные во ВНИИГеоинформсистем.

Конечным результатом исследований газовым методом является выделение полей аномальных концентраций тех или иных компонентов газовой смеси и определение их природы. Наличие аномальных концентраций углеводородных газов является прямым признаком нефтегазоносности недр. При обработке данных чаще всего рассматри-

Таблица 25

Аномальная зона	Аномальное содержание CH_4 (фоновые значения 0,0049), $\text{см}^3/\text{л}$	Контрастность	Пределы содержания CH_4 , % общего содержания газа
Восточно-Шурчинская	0,0189	3,8	19,5–70,2
Западно-Карнабчульская (непродуктивная)	0,0121	2,4	44,8–61
Восточно-Акджарская	0,017	3,5	Нет данных

Таблица 26

Аномальная зона	Аномальное содержание ТУ (фоновые значения 0,0067), $\text{см}^3/\text{л}$	Контрастность
Восточно-Шурчинская	0,014	2
Западно-Карнабчульская (непродуктивная)	0,0111	1,64

вается содержание метана (табл. 25), пропана и суммы тяжелых углеводородов (ТУ) (табл. 26).

Следует указать, что газовые аномалии по метану далеко не всегда связаны с влиянием залежей газа или нефти. Возможны ложные аномалии, возникающие вследствие газообразования в болотах, в пластах каменных углей. Кроме того, водоносные горизонты, простирающиеся по площади крупных нефтегазоносных провинций, предельно насыщенные метаном, тоже могут служить источниками газовых аномалий.

Более надежными показателями являются гомологи метана, генезис которых связан в основном с нефтью и углеводородным газом. Кроме того, в качестве геохимических показателей используются отношения $\text{CH}_4/\text{ТУ}$, $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ и др.

Как правило, газовые аномалии на непродуктивных структурах выражены значительно слабее, чем на месторождениях того же бассейна.

Неуглеводородные газы – азот, углекислота, сероводород, водород обычно являются показателями геохимической обстановки в зоне отбора проб. Однако биогенный азот может быть использован в качестве показателя скоплений массы ископаемого органического вещества (угля, нефти). Поисковое значение имеет гелий, который генерируется радиоактивными элементами земной коры и часто аккумулируется в газовых залежах. Повышенные его концентрации,

сопровождающие аномальные поля концентраций углеводородов, могут косвенно свидетельствовать о наличии залежей на глубине.

При миграции углеводородных газов из залежи относительно повышенной газонасыщенностью характеризуется не вся толща перекрывающих залежь пород, а лишь некоторые горизонты с благоприятными для перераспределения флюидов гидродинамической обстановкой и физическими параметрами пород. Такие горизонты носят название опорных. Это выдержанный по площади, разновозрастный, литологически однородный, расположенный в зоне геохимического опробования горизонт, обеспечивающий аккумуляцию и консервацию углеводородов и отвечающий установленным требованиям.

К опорным газометрическим горизонтам предъявляются следующие требования.

1. Опорный горизонт, представленный отдельным мощным карбонатным либо терригенным пластом (более 20 м) или литологической пачкой, должен быть относительно выдержан по площади.

Наиболее контрастные газовые аномалии фиксируются в опорных горизонтах, сложенных проницаемыми породами.

2. Горизонт должен быть приурочен к водонапорной части разреза, т.е. перекрыт достаточно выдержанным в пределах исследуемой площади газупорным пластом, обеспечивающим изоляцию газовой аномалии от разрушающего влияния атмосферных агентов.

3. Содержание аутигенного органического вещества и, главным образом, битумоидов в породах опорного горизонта не должно превышать фоновых значений, поскольку это может привести к образованию ложных газовых аномалий.

4. В изученном разрезе за опорный горизонт принимается такой стратиграфический интервал, который при соблюдении изложенных выше требований содержит рассеянные углеводородные газы в широком диапазоне концентраций.

В настоящее время газогеохимические исследования не всегда привязываются к опорным горизонтам, иногда используется вся газогеохимическая информация по вскрываемому разрезу.

В зависимости от глубины структурных скважин в исследуемом разрезе может быть выявлено несколько горизонтов с повышенным содержанием углеводородных газов. В этом случае появляется возможность более достоверной интерпретации геохимических данных на основе корреляции качественной и количественной характеристики газов по разрезу.

Под газовой углеводородной аномалией понимается наблюдаемое на ограниченной площади превышение средних концентраций рассеянных углеводородных газов над фоновым содержанием, свойственным данному комплексу отложений и данному району

ну. Из определения следует, что количественная оценка газовых аномалий в опорных горизонтах сводится к установлению некоторых средних значений аномальных и фоновых концентраций газов на изучаемой площади. Отношение этих величин представляет собой основной количественный показатель – контрастность газовой аномалии, которая может быть рассчитана как по отдельным углеводородным компонентам, так и по их суммарным содержаниям.

При детальном геохимическом нефтегазопромысловых работах по опорным газометрическим горизонтам используются два источника информации о газонасыщенности пород, вскрываемых структурно-геохимическими скважинами, – керн и фильтрат промывочной жидкости. Данные хроматографического анализа газов, полученные в результате дегазации пород и фильтрата промывочной жидкости, рассчитываются соответственно в кубических сантиметрах на 1 кг породы или на 1 л раствора.

Для характеристики распределения рассеянных углеводородных газов в выбранном опорном горизонте газоаналитические данные усредняют как по соответствующим стратиграфическим интервалам в каждой скважине, так и по опорному горизонту в целом. При этом усредняются концентрации каждого углеводородного компонента в отдельности либо только CH_4 и суммы C_2H_6 – от этана до пентана включительно.

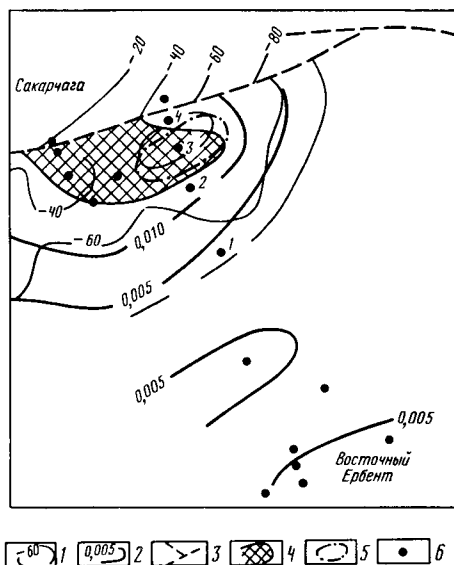
Расчет величин контрастности выполняется в следующем порядке.

По всему массиву данных о концентрациях углеводородного компонента в опорном горизонте на исследуемой поисковой площади строится кумулятивный статистический график, по которому определяется максимальная фоновая концентрация компонента, отвечающая 60–80 % изученных проб. Усреднением значений газонасыщенности – от следов до максимальной фоновой – вычисляется средняя фоновая концентрация компонента $C_{\text{ф}}$, подобное усреднение в интервале концентраций от максимальной фоновой до максимальной аномальной дает значение средней аномальной концентрации $C_{\text{ан}}$. Отношение $C_{\text{ан}}/C_{\text{ф}}$ определяет контрастность аномалии по данному компоненту. Однако этот способ расчета контрастности рекомендуется использовать только при недостаточном числе скважин на площади, когда аномальное поле не оконтурено.

Если количество скважин достаточно для определения положения аномального и фоновых полей, то рассчитываются средние значения концентраций компонентов в опорном горизонте по каждой скважине и строится карта газонасыщенности опорного горизонта (рис. 18). На уровне вычисленного максимального фоновых содержания компонента методом интерполяции данных определяется положение контура аномального поля. По группе скважин, оказавшихся в контуре аномалий, вычисляется средняя аномальная концентрация компонента, по

Рис. 18. Карта распределения CH_4 и $\Sigma \text{ТУ}$ в сеноманском опорном горизонте района Сакарчага.

1 — изогипсы опорного горизонта, м; 2 — изогазы метана, $\text{см}^3/\text{кг}$; 3 — разрывное нарушение; 4 — зона аномальных содержаний CH_4 и $\Sigma \text{ТУ}$; 5 — контур газовой залежи; 6 — скважины



группе законтурных скважин — средняя фоновая величина. Отношение этих величин будет характеризовать контрастность аномалии по данному углеводородному компоненту.

Карты газонасыщенности опорного горизонта строятся либо по отдельным углеводородным компонентам, либо по метану и сумме тяжелых углеводородных газов. Основой для их построения служит структурная карта по кровле (подошве) опорного горизонта. Вычисленные по скважинам значения средних концентраций компонента или суммы ТУ наносятся на структурную карту рядом со скважинами, при этом в числителе указывается номер скважины, в знаменателе — средняя по опорному горизонту концентрация компонента в данной точке. Затем методом интерполяции вычерчиваются линии равных содержаний компонента — изогазы. При этом необходимо учитывать наличие на изучаемой площади разрывных нарушений, контролирующих распределение углеводородных газов в отдельных тектонических блоках.

Группа скважин, по которым содержание компонента в опорном горизонте превышает вычисленное максимальное фоновое значение, относится к числу аномальных. Занимаемый этими скважинами участок очерчивается линией, которая и является контуром аномального поля по данному компоненту. Все скважины, оказавшиеся за контуром аномалии, относятся к группе фоновых. Как правило, контур газовой аномалии над нефтегазоносными скоплениями, приуроченными к антиклинальной структуре, имеет замкнутую форму и

сложные очертания, не совпадающие с очертаниями самой структуры или контуром нефтегазоносности.

При геохимических работах по опорным газометрическим горизонтам проводятся лабораторные исследования газов, извлеченных из керна и промывочной жидкости. При этом определяется углеводородный состав газов от C_1 до C_6 включительно. Кроме того, в составе газов устанавливается содержание сероводорода, водорода, углекислоты, гелия и других неуглеводородных газов. Определяется содержание органического углерода в породах. Высокое его содержание, в частности наличие концентрированных форм углерода (пропластки и включения угля), может создать картину ложной газовой аномалии, особенно по содержанию метана в газе. Определяются содержание и состав битумоидов с целью установления их генетической природы. Определяется также карбонатность пород, их пористость и проницаемость.

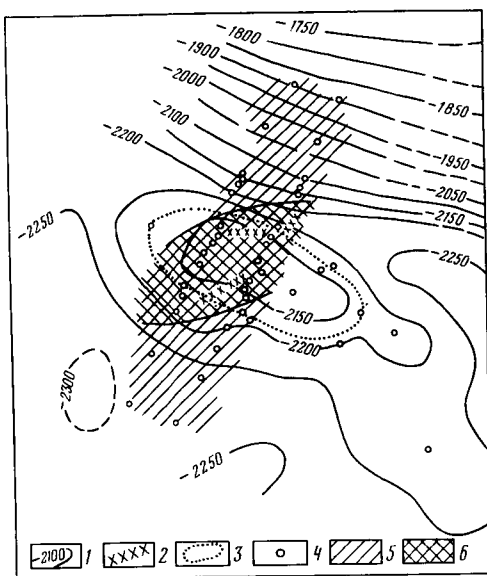
На основе данных газометрии скважин строятся схемы корреляции геохимических разрезов, на которых показывается распределение метана и суммы его гомологов по всем исследованным отложениям. С целью изучения газонасыщенности вскрываемых отложений в связи с их структурным положением, тектоническими и стратиграфическими особенностями по двум-трем основным направлениям строятся геолого-геохимические профильные разрезы, которые должны пересекать аномальное поле и выходить за его пределы. На профилях наносятся литологическая характеристика пород, их газонасыщенность (метан и сумма тяжелых углеводородов), содержание органического вещества, в том числе битумоидов, а также выделяются опорные газометрические горизонты.

Характер распределения рассеянных газов по изучаемой площади показывается на картах газонасыщенности опорного горизонта, которые строятся на соответствующей структурной основе (кровле или подошве опорного горизонта) в изолиниях концентраций отдельных газовых углеводородных компонентов.

Исследования газов, извлеченных химическими методами дегазации карбонатных пород, отобранных из шнековых скважин глубиной 20–25 м на площади газоконденсатного месторождения Куаныш (Северный Устьюрт), приведено на рис. 19. Самые высокие содержания углеводородов (более $1 \text{ см}^3/\text{кг}$) в газах пород установлены в пределах контура продуктивности. С удалением от залежи их количество резко снижается (в 10–20 раз и более). При этом коэффициенты контрастности аномалии по метану составляли 7–90, а по $\Sigma \text{ТУ}$ – 5–40. Подобные отличия продуктивных площадей отмечаются по газам всех литологических типов пород, извлеченных не только методом химической дегазации, но и другими способами (термовакuumным, механическим и др.).

Рис. 19. Распределение углеводородов в рассеянных газах пород на глубинах до 25 м на площади месторождения Куиньш (по С.И. Лукьянову, 1980 г.).

1 — изогипсы кровли верхнеюрских отложений; м; 2 — разрывные нарушения; 3 — контур газоконденсатной залежи; 4 — геохимические скважины; зоны содержания CH_4 и ΣTU : 5 — пониженных, 6 — повышенных



Газовые аномалии иногда располагаются прямо над залежью (прямые аномалии), а иногда смещены (смещенные). Формы газовых аномалий также различны, они бывают сплошными, кольцевыми, пятнистыми и линейными. Положение аномалии относительно залежи и ее форма зависят от литологических особенностей разреза, гидрогеологии и тектоники. Особенно большое значение имеет наличие разрывных нарушений на исследуемой территории, по которым идет основной поток фильтрации флюидов (рис. 20).

На рис. 20 видно, что над газовой залежью образуется крупная газовая аномалия в опорном горизонте, которая фиксируется в скв. 4 и 3. В скв. 1, где отмечается повышенное содержание органического углерода в исследуемом горизонте, возникает так называемая ложная аномалия.

При глубоком врезе эрозионной сети нижняя геохимическая зона может располагаться на глубине более 150–200 м, как, например, в Таджикистане. При спокойном рельефе и наличии в верхней части разреза выдержанных глинистых пластов нижняя геохимическая зона может быть расположена на глубинах 80–100 м.

В последние годы прямые геохимические методы в нижней зоне получили широкое развитие. Эти работы, осуществляемые по методике, разработанной во ВНИИЯГГе, проводятся на Украине, в Казахстане, Туркмении, Таджикистане и в Восточной Сибири.

Геохимические исследования на данной стадии работ выполняют по опорным горизонтам, а если такового не удастся выделить, то

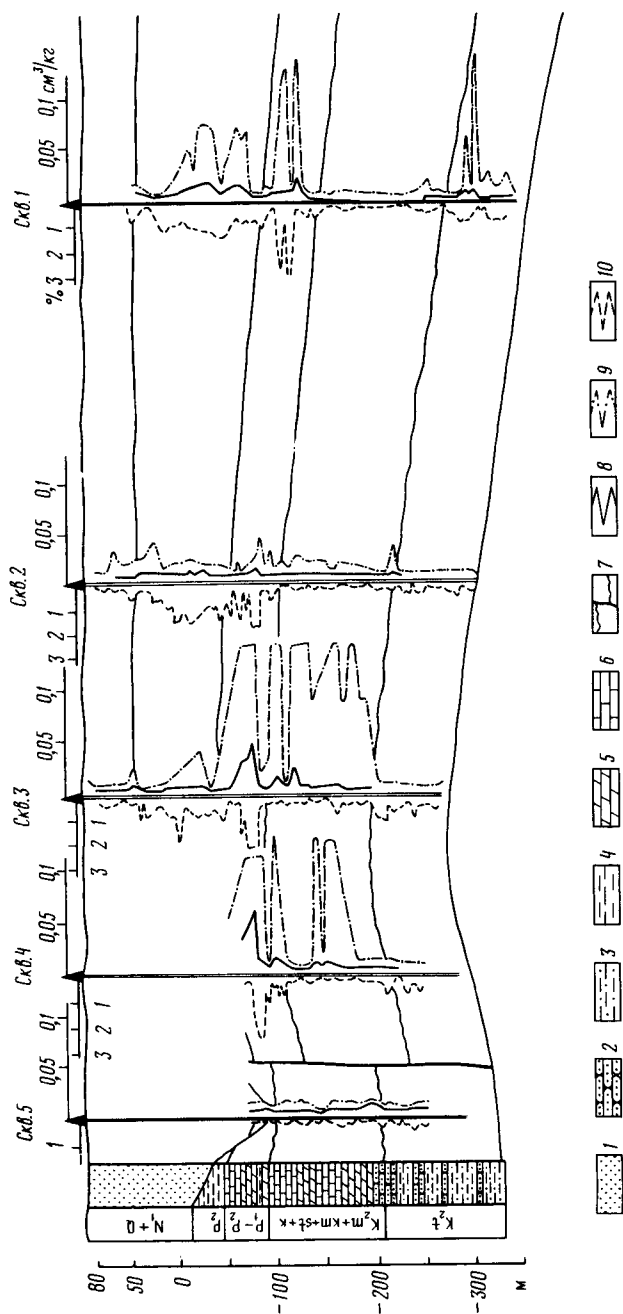


Рис. 20. Геолого-геохимический профильный разрез (макет).
 1 - песок; 2 - песчаник; 3 - алевролит; 4 - глина; 5 - мергель; 6 - известняк; 7 - разрывное нарушение; диаграммы изменения: 8 - ΣTU , cm^3/kg ; 9 - CH , cm^3/kg ; 10 - $\% C_{org}$ массы породы

проводится сплошная газометрия по керну и глинистому раствору.

Для обнаружения и оконтуривания газовых углеводородных аномалий на изучаемой площади бурится серия скважин, которые размещаются с таким расчетом, чтобы вскрыть предполагаемые опорные горизонты там, где они ближе всего подходят к поверхности и на участках максимального их погружения. При поисках литолого-стратиграфических залежей скважины располагаются по профилям вкрест простираения пластов с выходом за пределы предполагаемой зоны выклинивания регионально продуктивных отложений.

Газ, извлекаемый из керна и бурового раствора, должен быстро поступать на анализ. Последующие скважины должны буриться с такой очередностью, чтобы постепенно оконтуривать выявленную при прогнозно-рекогносцировочных работах газовую аномалию.

Особенности использования отдельных показателей при поисках нефти и газа в разных районах различны, поэтому информативность показателей и рациональный их комплекс определяют в каждом конкретном случае в процессе опытно-методических работ.

Газовый каротаж (ГК) может проводиться по керну, по шламу и по фильтрату промывочной жидкости. При интерпретации материалов газового каротажа с целью оценки характера насыщения разреза выделяются газоносные, нефтеносные и водоносные пласты. Газовый каротаж может вестись по опорному горизонту и по всему разрезу скважин при бурении в зависимости от целей и условий проводящихся работ.

Чаще всего при глубоком бурении проводится газовый каротаж по фильтрату промывочной жидкости, который подается на геохимическую станцию, дегазируется, а в газе с помощью газовой хроматографии определяется содержание углеводородных и неуглеводородных компонентов.

Газоносные горизонты на газокаротажной диаграмме выделяются повышенным содержанием метана, следами ТУ, отсутствием жидких углеводородов в фильтрате промывочной жидкости. В таких случаях отмечаются повышенные скорости бурения, относительно пониженная плотность промывочной жидкости и повышенная ее вязкость.

Нефтеносные горизонты характеризуются высоким содержанием метана и относительно повышенным содержанием ТУ (до C_6 и выше) в фильтрате промывочной жидкости, высокой ее вязкостью, повышенными скоростями бурения.

Водоносные горизонты отличаются наличием метана, иногда в довольно больших количествах, отсутствием тяжелых и жидких углеводородов в фильтрате промывочной жидкости, повышенной ее водоотдачей и относительно повышенными скоростями бурения.

Очень важно при этом изучение детального компонентного состава газа, поступающего в промывочную жидкость в процессе бурения.

Рядом исследователей установлено, что соотношения отдельных компонентов углеводородного газа, свойственные залежам, не меняются за период его движения с фильтратом промывочной жидкости от забоя до устья скважины. Следовательно, зная отличительные особенности состава углеводородного газа в нефтяной залежи, в газоносном и водоносном горизонтах, иногда можно по соотношению отдельных компонентов углеводородного газа диагностировать характер залежи (газ, нефть, вода).

Указанная методика качественной оценки залежи предполагает изучение состава природного газа в исследуемых или близлежащих районах с аналогичными геологическими условиями по результатам отбора и анализа соответствующих проб. Эти данные используются в качестве эталонных и в дальнейшем с ними сравнивают результаты раздельного анализа газа, отбираемого при газовом каротаже в интервалах повышенных газопоказаний.

При разведке новых районов получаемый состав газа следует сравнивать с составом газа аналогичных изученных районов.

Оценка залежи по компонентному составу углеводородных газов достаточно эффективна для большинства районов. Наилучшие результаты получены в платформенных областях, где газовые и нефтяные залежи характеризуются резко различным составом углеводородных газов. Например, в районах Поволжья, Татарии, Башкирии, Ухты легко отличить газовые залежи от нефтяных. Газокаротажные работы, проведенные на нефтяных месторождениях, показали, что относительное содержание тяжелых углеводородов здесь достигает 10–20 %, метана 80–90 %, в то время как на газовых месторождениях эти величины составляют соответственно 0–3 и 98–100 %.

В результате исследований по каждому геологическому региону составляются и уточняются (по мере накопления материалов) соответствующие альбомы палеток, которые рекомендуется использовать при интерпретации данных компонентного анализа при ГК. Однако не во всех районах такой метод имеет достаточную эффективность, существует еще ряд методик интерпретации данных газового каротажа применительно к определенным геологическим условиям и регионам.

Газовая съемка по снегу предложена Г.А. Могилевским с соавторами еще в 1970 г. Этот метод был опробован на ряде подземных газовых хранилищ и на месторождениях Украины, Восточной Сибири и других регионов. Везде были получены интересные результаты, но широкого применения данный метод пока не получил. Работы по нему ведутся в небольшом объеме в основном только ВНИИЯГом.

В 1987 г. опубликована работа В.С. Вышемирского и В.Ф. Шугурова, в которой изложены результаты опытно-методических работ по газовой съемке по снегу в условиях юга Западной Сибири, где нефтяные

залежи в вехнеюрских отложениях расположены на значительных глубинах и перекрыты толщами плотных глинистых пород.

При опробовании по двум профилям Верхтарское месторождение выразилось вполне четкой аномалией по тяжелым углеводородным газам. Это дает основание рекомендовать съемку по снегу в качестве прямого метода поисков месторождений нефти и газа в данном районе.

Следует также указать, что газовая съемка по снегу весьма перспективна для Сибири и других районов с значительной продолжительностью сохранения снежного покрова. Она обладает важными преимуществами перед другими видами газовой съемки: заторможенностью биохимического газообразования по сравнению с летним временем, значительной экранирующей и аккумулирующей ролью снега, однородностью условий отбора проб и их вещественного состава. Съемка проводится обычно по заданной сетке профилей. Пробы снега отбираются примерно на 0,3 м от поверхности Земли, каждая проба помещается в стеклянную банку объемом 0,5 л и герметизируется жестяной крышкой. Пробы обычно дегазируются в два этапа: сначала в холодном состоянии только за счет вакуума до тех пор, пока снег не растает, а затем при доведении пробы до кипения при сохранении вакуума. Обе пробы исследуются на хроматографе.

Битуминологический метод. Выявление битуминологических аномалий и обоснование их генетической связи с залежами проводится с помощью нефтепоисковых битуминологических показателей.

В основу комплекса показателей, разработанных в ВНИИГеоинформсистем, положено представление о том, что вещественный состав и характер битуминологических аномалий должны сохранять элементы общности с залежью. Специфическое соотношение углеводородных и неуглеводородных компонентов в нефтях, особенности структуры этих компонентов, характера распределения *n*-алканов и другие характеристики использованы для обоснования этих показателей и установления их информативности.

Информативность отдельных показателей и всего их комплекса, соотношение между ними и контрастность аномалий находятся в зависимости от целого ряда первичных и вторичных факторов. Наиболее благоприятными геологическими условиями битуминологической аномалии являются расположение нефтяной залежи достаточно близко от места ее образования, наличие путей для свободной миграции флюидов и надежной покрывки, обеспечивающей сохранность залежи. В этом случае аномалия проявится контрастными показателями, близкими по характеру к аналогичным показателям нефтяной залежи. Однако в зоне геохимического зондирования наиболее вероятно присутствие битуминологических аномалий, при формировании которых совокупности перечисленных благоприятных условий не

существует. В одних случаях питающая залежь находится на значительной глубине и процесс миграции протекает в затрудненных условиях, что отражается на количественных и качественных показателях, в других – аномалия подвержена влиянию вторичных факторов и т.п.

Указанные обстоятельства определили дифференцированный подход к интерпретации нефтепоисковых битуминологических показателей и необходимость комплексного их использования.

Ниже, при описании нефтепоисковых показателей, подверженных изменениям в зависимости от геолого-геохимической обстановки, вначале рассматривается их значение в благоприятных геологических условиях, а затем – возможные изменения, вызванные влиянием того или иного фактора.

В основу диагностики битуминологических аномалий, генетически связанных с залежами, положены следующие показатели.

1. Повышенное содержание битуминозных компонентов в балансе ОВ для терригенного разреза и неравномерное (мозаичное) битумонасыщение карбонатных комплексов, согласующееся с изменением коллекторских свойств этих отложений. Изменение в балансе ОВ, вызванное притоком миграционных компонентов залежи, приводит к резкому повышению битумоидного коэффициента β , составляющего 30–50 % и более.

2. Высокая обогащенность ОВ, водородом и подвижными (жидкими) водородсодержащими соединениями, что фиксируется на ЯМР-спектрах сигналом значительной амплитуды (50–80 м и более) при минимальной ширине (не более 1–1,5 Э). В том случае, когда имело место биохимическое окисление, сопровождавшееся разрушением углеводородных соединений и новообразованием смолисто-асфальтовых компонентов, параметры ЯМР-сигнала изменяются – амплитуда уменьшается в несколько раз, а ширина увеличивается.

3. Низкий парамагнетизм ОВ вследствие преобладания в его балансе битуминозных компонентов, характеризующихся невысокой концентрацией парамагнитных центров.

4. Преобладание в компонентном составе ХБА масляной фракции, количество которой достигает 50 % и более, при низком содержании асфальтенов. Высокая информативность этого показателя основана на том, что количественное преобладание масляной фракции в составе ХБА реально при наличии миграционного потока углеводородов. В зонах гипергенного окисления количественные соотношения компонентов ХБА сдвигаются в сторону преобладания смолисто-асфальтовых соединений; наиболее заметно возрастает содержание асфальтенов.

5. Аналогия структурных групп и их соотношений в компонентах ХБА и в соответствующих фракциях нефтей. В этом показателе проявляются все тонкости генетической унаследованности, так как для каждой фракции нефтей специфичны определенный набор структур и

определенные их соотношения. Масла ХБА не содержат кислородных структур и длинных парафиновых цепей (с C_{50} и более), парафино-нафтеновые структуры обладают высокой степенью разветвленности, голоядерные ароматические группировки не имеют глубокого сопряжения с другими типами структур, т.е. фракция обладает углеводородным составом.

6. Элементы общности углеводородного состава ХБА и флюидов залежи. Естественно, что этот показатель следует рассматривать в качестве прямого, отражающего генетическую связь битуминологической аномалии с залежью для районов, где таковые обнаружены.

Степень общности углеводородного состава ХБА и флюидов залежи – показатель, зависящий от целого ряда факторов. Даже при самых благоприятных геологических условиях практически исключается полная общность, так как при миграции в той или иной мере изменяются количественное соотношение углеводородных классов и их состав.

Геохимические исследования, проведенные на многопластовых месторождениях в различных нефтегазоносных провинциях, показали, что в зависимости от типа и масштаба миграции, физико-химических свойств и мощности перекрывающих пород, термодинамической обстановки и т. д. проявляются специфические закономерности в изменении углеводородного состава мигрирующих флюидов. В связи с этим генетическую унаследованность углеводородного состава залежи следует искать в поведении определенных групп соединений (вплоть до индивидуальных), сохраняющихся при миграции. Так, нефти и конденсаты Тунгусской синеклизы и ее обрамления характеризуются метановым составом при высоком содержании изоалканов. В маслах ХБА битуминологической аномалии, установленной на Сигово-Подкаменном и Верхнетохомском поднятиях, выявлены аналогичные особенности по классу алканов, тогда как для ароматических и нафтеных углеводородов проследить закономерную связь не представилось возможным.

Рассмотренные показатели непосредственно фиксируют присутствие углеводородных и неуглеводородных соединений, мигрировавших от залежи, т. е. являются прямыми геохимическими показателями.

Практическое использование разработанных нефтегазопроисковых битуминологических показателей возможно при рассмотрении их в комплексе, так как соотношения между ними позволяют не только обнаружить битуминологическую аномалию и установить ее генетическую связь с залежью, но и определить характер вторичных процессов, оказавших на нее влияние.

Гидрохимический метод. Гидрохимическая обстановка пластовых вод имеет важное значение при выяснении условий формирования,

сохранения и разрушения месторождений нефти и газа. Установлено, что в зоне влияния залежей нефти и газа по простиранию продуктивных горизонтов и по вертикали наблюдаются изменения как собственно гидрохимических показателей, так и содержания органического вещества в водах. В общем случае с приближением к залежи в воде уменьшается содержание сульфатов при увеличении содержания гидрокарбонатов, возрастает количество брома, иода, аммония и других микрокомпонентов, появляются ароматические углеводороды, в частности бензол и толуол, увеличивается содержание ренолов, нафтеновых кислот и т. д. Нередко в поверхностных водах обнаруживаются следы миграции углеводородов от залежей, например, появление в водах бензола или толуола, свидетельствующее о наличии на глубине нефтяных или газоконденсатных залежей.

После обнаружения гидрохимических аномалий в процессе проведения приповерхностных гидрогазобиохимических съемок большое значение приобретают различные методические приемы, которые позволяют различать аномалии, связанные со скоплениями углеводородов на глубине, и аномалии, просто отражающие глубинную разгрузку подземных вод на участках за контуром месторождения. Для этих целей разработан минимальный комплекс гидрохимических критериев.

Таким образом, гидрохимический метод основан на выявлении путем анализа химического состава и свойств вод, воднорастворенных органических и других соединений аномальных гидрохимических полей, связанных с миграцией химических элементов и их соединений из залежей и с вторичными преобразованиями состава вод.

Гидрохимический метод обычно включает данные изучения солевого состава и общей минерализации вод, различных микрокомпонентов (иод, бром, бор и др.) и органического вещества (бензол, толуол, фосфор, аммоний, нафтеновые кислоты, органический углерод и др.). При этом аномалии, отмечаемые в верхних частях осадочного разреза по солевому составу вод и общей минерализации, несут информацию лишь о существующих в недрах условиях, благоприятных для сохранения залежей нефти и газа. Изучение органического вещества в водах, особенно тех комплексов, которые непосредственно связаны с нефтью (бензол, толуол, фосфор, аммоний и др.), уточняет наличие или отсутствие залежей нефти и газа в глубоких горизонтах. Неравнозначность показателей при оценке нефтегазонасности крупных территорий и докальных площадей требует их дифференциации. Существующие классификации гидрогеохимических показателей, как правило, базируются на делении показателей на прямые и косвенные:

1) прямые индикаторы нефти и газа, т. е. показатели ореольного рассеяния компонентов от залежей;

2) косвенные показатели биохимического и физико-химического взаимодействия залежей нефти и газа с водами.

Косвенные локальные показатели нефтегазоносности не указывают на наличие залежей нефти или газа в пределах исследуемой территории или площади, но имеют важное значение при оценке перспектив нефтегазоносности, так как несут информацию о существующих в недрах условиях, благоприятных для формирования и сохранения углеводородных скоплений. Сюда включаются показатели окислительно-восстановительных реакций: содержание сероводорода и углекислого газа, сульфатность вод (степень насыщения вод сульфатами), наличие бактерий, окисляющих газообразные и жидкие углеводороды.

К разряду косвенных показателей относятся также содержания в водах других компонентов солевого состава (хлора, кальция, магния, натрия) и различные соотношения между ними (r_{Na}/r_{Cl} , r_{Ca}/r_{Mg} , $(r_{Cl} - r_{Na})/r_{Mg}$ и др.), позволяющие отличать воды глубинной разгрузки от поверхностных.

Среди показателей солевого состава вод наиболее важным признаком наличия нефти и газа в недрах служит недонасыщенность вод сульфатами. В результате восстановления сульфатов углеводородами воды обычно полностью десульфатируются или сохраняют лишь незначительные содержания сульфатов. Здесь, как и в других случаях, важно знать не столько абсолютное содержание сульфатов в водах, сколько его отклонение от фоновых концентраций. В связи с тем, что сульфатность вод зависит от растворимости сульфатов, поисковое значение имеет величина недонасыщенности вод сульфатами при данном химическом составе и данных термодинамических условиях.

Материалы гидрогазобиохимических съемок показывают, что воды поверхностных горизонтов в пределах подавляющего большинства продуктивных площадей отличаются от фоновых пониженными содержаниями сульфатов и низкими величинами степени насыщения сульфатами. Снижение содержания сульфатов и степени насыщения сульфатами наблюдается также в водах продуктивных горизонтов по мере приближения к контуру нефтегазоносности. Концентрации брома, бора, иода характеризуют в основном общие гидрогеологические условия, которые увязываются с нефтегазоносностью в плане гидрогеологической закрытости недр.

Многочисленными исследованиями установлено присутствие аммония в водах нефтяных и газовых месторождений. Отмечено также закономерное возрастание его содержания по мере приближения к нефтегазовым залежам. Повышенные концентрации аммония отмечаются в поверхностных водах большинства изученных продуктивных площадей. Полученные результаты дают основание считать аммоний показателем наличия в недрах нефтегазовых скоплений.

Ароматические углеводороды и в частности бензол и толуол являются составной частью нефтей. Они отсутствуют в водах непродуктивных площадей и появляются в них в зоне влияния залежей нефти и газа. Поэтому наличие бензола и толуола в водах, как уже указывалось, является надежным показателем нефтегазоносности недр. Их появление в водах поверхностных горизонтов может расцениваться как прямое указание на продуктивность изучаемой площади. Близки к бензолу и толуолу по поисковой значимости фенолы, которые большинством исследователей относятся к прямым признакам нефтегазоносности.

Часто в водах нефтегазовых месторождений отмечаются повышенные концентрации органического углерода (нелетучей части). По данным Е.А. Барс, А.С. Зингер, С.С. Коган и др., его концентрации также возрастают по мере приближения к нефтяным залежам. Однако известны обратные явления, когда воды непродуктивных площадей в значительной мере обогащены как летучими, так и нелетучими соединениями углерода. Это не позволяет проводить однозначную оценку нефтегазоносности изучаемых площадей по содержанию органического углерода в водах. В разряд косвенных показателей следует отнести окисляемость водорастворенного органического вещества – перманганатную и иодатную, отношение иодатной окисляемости к перманганатной, а также содержание азотсодержащих соединений (аминокислот, аминов и др.).

Показателем нефтегазоносности недр могут служить фосфорорганические соединения, содержащиеся в водах. Как показали исследования А.С. Зингер, содержание фосфора в водах продуктивных площадей резко повышено по сравнению с фоновым. Этот показатель можно использовать для поисков газовых, газоконденсатных залежей и залежей легкой нефти, в зоне влияния которых воды в значительной мере обогащены фосфором.

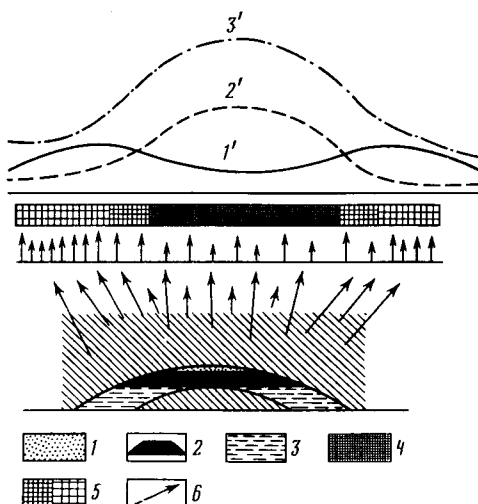
Биогеохимический метод. Биогеохимический метод поисков нефти и газа основан на том, что практически все газообразные углеводороды могут являться питательной средой для бактерий. Причем каждый углеводород окисляется определенным видом бактерий, поэтому в местах выходов на поверхность тех или иных газообразных веществ развиваются колонии определенных микроорганизмов.

Таким образом, данный метод позволяет выявить аномальные биогеохимические поля, связанные с изменением биологических объектов и продуктов их жизнедеятельности под влиянием залежей углеводородов (рис. 21).

Способность утилизировать газообразные углеводороды наиболее широко развита среди представителей родов *Pseudomonas* и *Mycobacterium*. В меньшей мере этим свойством обладают микроорганизмы, относящиеся к родам *Micrococcus*, *Bacterium*, *Proactinomyces* и др. В

Рис. 21. Схема образования газо-бактериального фильтра над месторождением нефти и газа.

1 — газ; 2 — нефть; 3 — вода; 4 — бактериальный фильтр; 5 — фоновые значения; 6 — направления миграции газов. Кривые, характеризующие изменение состава газа: 1' — $\text{CH}_4 + \text{ТУ}$; 2' — CH_4/O , $\text{ТУ}/\text{O}$; 3' — CO_2



качестве контрольного средства для распознавания процессов современного газообразования, маскирующих проявления мигрирующего от залежей потока углеводородов, служат определения микроорганизмов, продуцирующих метан и водород.

Результаты исследований позволяют расширить группу индикаторных микроорганизмов за счет включения в ее состав бактерий, окисляющих низкомолекулярные жидкие углеводороды (пентан, гексан и нонан), а также группы микроорганизмов, ассимилирующих ароматические углеводороды (бензол, толуол и др.).

Биогеохимические показатели, применяемые при геохимических поисках нефти и газа, обычно подразделяются на прямые и косвенные. К прямым относятся бактерии, избирательно окисляющие метан, этан, пропан, бутан и жидкие углеводороды, к косвенным — десульфурющие микроорганизмы, выявляемые на среде с гептаном или гексаном.

В разрезах чисто газовых месторождений преимущественно развиты бактерии, окисляющие метан и этан. В пределах нефтеносных территорий встречаемость пропан-бутанокисляющих бактерий обычно более высокая, чем в газоносных районах. Поэтому среди биохимических показателей можно выделять показатели преимущественно газоносности и нефтеносности. Для установления характера нефтегазоносности рекомендуется использовать различные коэффициенты, например, отношение интенсивности деятельности бактерий, окисляющих газообразные углеводороды, к интенсивности деятельности бактерий, ассимилирующих жидкие углеводороды, и т. п. Во всех случаях дифференцированная оценка нефтегазоносности проводится с учетом и других показателей.

Главные гидрогеологические и биохимические показатели нефтегазоносности генетически связаны между собой, поэтому наибольшая эффективность геохимических поисков достигается при их комплексировании. Минимальный комплекс гидрогазобиохимических показателей может быть представлен следующим образом.

I. Газовая группа показателей:

прямые: УВ ($\text{см}^3/\text{л}$, МПа); ТУ ($\text{см}^3/\text{л}$, МПа); CH_4 ($\text{см}^3/\text{л}$, МПа); $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$; $i = \text{C}_4/n = \text{C}_4$; $i = \text{C}_5/n = \text{C}_5$;
косвенные: $\nu_{\text{г. общ}}$ ($\text{см}^3/\text{л}$); $p_{\text{г. общ.}}$ (МПа); H_2S ($\text{см}^3/\text{л}$); CO_2 ($\text{см}^3/\text{л}$);
Ne ($\text{см}^3/\text{л}$); Ne/Ar.

II. Гидрохимическая группа показателей:

прямые: бензол (мг/л); толуол (мг/л); фенолы (мг/л); HCO_3^- (мг/л);
косвенные: $\text{C}_{\text{орг}}$ (мг/л); нафтеновые кислоты (мг/л);
 I^- (мг/л), Br^+ (мг/л), B^{3-} (мг/л); тип вод.

III. Бактериальная группа показателей:

прямые: бактерии, окисляющие CH_4 , C_3H_8 ; C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} +
+ высш.; C_6H_6 ;
косвенные: микроорганизмы десульферирующие; денитрифицирующие;
целлюлозоразрушающие; тионовокислые.

Литогеохимический метод. В течение геологического времени породы, вмещающие залежь, испытывают ее воздействие. Иногда это воздействие значительно проявляется в виде ореолов аномальных значений физико-химических параметров пород, полей концентраций химических элементов и характерных образований. На этом и основан литогеохимический метод, с помощью которого выявляются аномальные геохимические поля химических элементов, их соединений, а также вторичных изменений химического состава и свойств пород, грунтов, почв и минеральных новообразований в них, обусловленные влиянием углеводородов.

Ряд исследователей отмечает факт существования над скоплениями углеводородов пониженных значений Eh и повышенных значений pH.

Характер изменения физико-химических параметров пород по разрезу определяется границами верхней и нижней геохимических зон, каждая из которых имеет свои характерные особенности, а в пределах каждой геохимической зоны – конкретной геолого-геохимической обстановкой. Имеющиеся данные по изучению Eh и pH среды пород применительно к решению нефтепоисковых задач можно объединить в две группы: данные, характеризующие верхнюю и нижнюю геохимические зоны за пределами влияния эпигенетических углеводородных флюидов и в пределах этого влияния.

По-видимому, нижняя геохимическая зона в границах отсутствия

эпигенетического влияния углеводородов должна характеризоваться более высокими значениями pH и более низкими Eh, чем верхняя геохимическая зона. Но из этого правила могут быть исключения, поскольку изменение Eh и pH с глубиной имеет более сложный характер, чем просто монотонное уменьшение Eh и увеличение pH. В районах, где имеется эпигенетическое влияние углеводородных флюидов, соответственно следует ожидать резкое увеличение pH и уменьшение Eh среды в породах. Следствием этой закономерности обычно является общее понижение окислительно-восстановительного потенциала грунтов и пород над нефтегазовыми месторождениями. Причем это понижение в пределах ореола нефтегазоносности антиклинальных структур неодинаково: по контуру нефтегазоносности величина окислительно-восстановительного потенциала больше, а в центре резко снижается. Такой характер изменчивости Eh обуславливает зонально-кольцевой характер этого потенциала над залежами нефти и газа, приуроченными к антиклинальным структурам.

Следует указать также на факт аномального распределения над залежью таких элементов, как V, Ni, Co, Mn, Cu, Fe, Th, U, Ra и др., под влиянием потока углеводородных флюидов. По вопросу химизма процессов, приводящих к формированию элементных аномалий, высказываются пока лишь общие соображения.

О.Л. Кузнецов, А.В. Петухов, Л.М. Зорькин и др. считают, что вторичные изменения пород в зонах углеводородного насыщения стимулируются механо-химической и биохимической активизацией процесса деструкции углеводородов до CO_2 и H_2O , взаимодействием продуктов деструкции углеводородов с минеральными компонентами пород.

Факторами, способными активизировать процесс деструкции углеводородов в реально существующих геологических условиях, могут быть:

1) геодинамические нарушения, возникающие в процессе движения земной коры и приводящие к активизации химических реакций. По экспериментальным данным такая активация эквивалентна повышению температуры от 200 до 1000 °C и интенсификации диффузии и растворения углеводородов в 100–1000 раз;

2) теплоэнергетика отложений, перекрывающих скопления нефти и газа, способствующая как деструкции углеводородов, так и активации окислительно-восстановительных реакций с участием углеводородов и продуктов их диссипации. Однако теплоэнергетика продуктивных отложений – сложная проблема, пока не имеющая однозначного решения. Далеко не все авторы разделяют мнение о том, что над скоплениями углеводородов образуются тепловые аномалии за счет экзотермического эффекта биохимического окисления углеводородов;

3) ионизирующие излучения радиоактивных элементов, накапли-

вающихся в зоне миграции углеводородов, приводящие к радиохимическому окислению. Ряд исследователей считает, что радиационно-химическое преобразование углеводородов идет до полного их окисления с образованием CO_2 и H_2O и выделением тепловой энергии.

Обобщение результатов литофизических исследований, проведенных ВНИИГеоинформсистем на месторождениях и на непродуктивных площадях, показало следующее.

1. Углеводороды, мигрирующие из залежи, трансформируют оптические, магнитные, электрические, радиационные и другие физические свойства вмещающих и перекрывающих ее отложений.

2. Аномальные по литофизическим параметрам участки имеют зонально-кольцеобразное строение и пространственно совпадают с зонами аномально низких напряжений, отождествляемых с основными каналами миграции углеводородов из залежи.

3. Тесная связь и взаимная обусловленность литофизических эффектов и аутигенного минералообразования под воздействием углеводородов указывают на единую природу геофизических и геохимических аномалий и на возможность использования литофизических характеристик в качестве показателей нефтегазоносности недр.

4. Выявленные закономерности изменения литофизических параметров пород в зоне углеводородного насыщения могут служить основой комплексирования геофизических и геохимических методов поисков залежей нефти и газа. Например, проведенные ВНИИГеоинформсистем комплексные исследования общих закономерностей изменчивости количественных значений газовых и литогеохимических показателей, характера распространения зон аномалий, структурно-тектонических особенностей строения п-ова Бузачи послужили основанием для выделения земель, приуроченных к определенным зонам, которые можно считать перспективными с точки зрения обнаружения здесь скоплений углеводородов. Это зоны, приуроченные к северо-восточному склону Бузачинско-Северо-Каспийской зоны поднятий и бортам Северо-Бузачинского свода, характеризующиеся резким изменением мощностей пород юрского возраста, наличием в них песчаных тел руслового, дельтового и прибрежно-морского генезиса.

§ 3. КОМПЛЕКС ПОИСКОВЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

До последнего времени при геохимических поисковых работах традиционными и наиболее распространенными показателями наличия залежей нефти и газа являлись повышенные концентрации (относительно фоновых) метана и суммы его гомологов в части углеводородных газов, извлекаемых из пород термовакuumным методом дегазации. В то же время известно, что газовые аномалии в покрывающих

отложениях могут быть сформированы не обязательно под воздействием залежей нефти и газа (возможно влияние литологического и структурного факторов, повышенной локальной концентрации ОВ, гидрогеологических условий и др.). Многолетний опыт исследований по различным регионам показал, что ориентировка на эмпирический поиск аномалий без учета реальных геолого-геохимических условий и возможного взаимодействия миграционных углеводородов с окружающей средой может привести к большим ошибкам. Отсюда вытекает необходимость использования комплекса геохимических поисковых показателей. Такие показатели были разработаны во ВНИИГеоинформсистем.

Ниже приводятся наиболее распространенные газовые, биогеохимические, гидрогеохимические, битуминологические и литогеохимические показатели с приближенной оценкой их информативности по 5-бальной шкале (возрастание информативности в направлении V баллов → I балл, причем информативность I балл соответствует информативности показателей при попадании в залежь).

Газовые показатели: CH_4 , $\text{см}^3/\text{кг}$ (III); C_2H_6 + высш., $\text{см}^3/\text{кг}$ (II–III); C_5H_{12} + высш., $\text{см}^3/\text{кг}$ (III); суммирующий газовый показатель $\text{CH}_4 (\%) / 90 + \text{C}_2\text{H}_6 (\%) / 9 + (\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_{12}) (\%) / 0,9$ (V); алкеновый показатель $(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{высш.}) / (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{высш.})$; $\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (IV); бутановый показатель $i = \text{C}_4\text{H}_{10} / n = \text{C}_4\text{H}_{10}$ (V); показатель жирности газа TU / CH_4 (III–IV); показатель извлечения углеводородных газов $Q_{\text{твд}} / (Q_{\text{твд}} + Q_{\text{мд}} + Q_{\text{хд}})^*$ (IV); показатель разбавления (по газам закрытых пор) $(\text{N}_2 + \text{CO}_2) / \Sigma$ углеводородных газов; генетический критерий $Q_{\text{мд}} / (Q_{\text{твд}} + Q_{\text{мд}} + Q_{\text{хд}})^*$ (IV).

Биогеохимические показатели: общая биогенность, усл. ед. (IV); пропан- и бутаноокисляющие бактерии, усл. ед. (III); метаноокисляющие бактерии, усл. ед. (IV); десульфидирующие микроорганизмы, усл. ед. (V).

Гидрогеохимические показатели: SO_4^{2-} , мг/л (IV); NH_4^+ , мг/л (V); I^- , мг/л (V); Br^- , мг/л (V); бензол, мг/л (III); толуол, мг/л (III).

Битуминологические показатели: показатель протонного резонанса ОВ (IV); показатель обогащенности ХБА маслами, % (III); показатель структуры компонентов ХБА (III); показатель распределения *n*-алканов в маслах ХБА (IV); показатель морфологических свойств битуминозного вещества (IV).

Литогеохимические показатели: pH (IV); Eh (V); показатели электропроводности, плотности, магнитной восприимчивости и диэлектрической проницаемости пород (V); теплопроводность пород (V); показатель сульфидной минерализации (V); показатель соотношения форм железа в породе (V).

* Углеводородные газы: $Q_{\text{твд}}$ — термовакuumной дегазации, $Q_{\text{мд}}$ — "мокрой" дегазации, $Q_{\text{хд}}$ — химической дегазации.

Как видно, наиболее информативными являются показатели содержания гомологов метана, соотношения различных форм газа в породе, наличия пропан- и бутанокисляющих бактерий, обогащенности рассеянных битумоидов соединениями с высокой долей водорода и распределения в них *n*-алканов, концентрации бензола и толуола в подземных водах.

Газовые геохимические показатели включают данные по углеводородным и неуглеводородным газам открытых и закрытых пор и по связи газов с минеральной и органической компонентами пород. Эти показатели И.С. Старобинец предлагает разделить на прямые и косвенные. К прямым показателям он относит следующие.

1. Аномальные концентрации углеводородных газов пород в сводовых и присводовых участках структур, в зонах тектонических нарушений. Надежные результаты получаются при совместном использовании количественных показателей по газам закрытых и открытых пор с учетом данных по метану и его гомологам, а также по количеству пареообразных углеводородов (C_5H_{12} + высш.). В то же время следует помнить, что повышенная концентрация углеводородных газов (особенно метана) на аномальных участках может быть обусловлена не только влиянием залежей, но и воздействием пластов, обогащенных рассеянным органическим веществом, в том числе и битумоидами.

2. Показатели взаимосвязи углеводородных газов с органическим веществом пород. Эти показатели позволяют выявить сингенетичную и эпигенетичную природу газов. Эпигенетичность газов характеризуется отсутствием корреляции между содержанием $C_{орг}$ и углеводородными газами. В случае преобладания сингенетичных газов наблюдается корреляция указанных параметров, а также отмечается увеличение содержания углеводородных газов в глинистой фракции пород.

3. Показатели изменения качественного и изотопного состава углеводородных газов. В зонах генерации биохимического метана в породах и осадках поступление повышенного количества гомологов метана из залежей приводит к заметному снижению величины CH_4/C_2H_6 + высш., к нарушению корреляционных связей между содержаниями отдельных углеводородных газов. Это явление используется и при геохимических исследованиях на акваториях.

4. Изменение показателей наличия процессов вертикальной миграции газов по разрезу отложений. Это прежде всего эффекты хроматографической и диффузионной дифференциации в природных условиях. Закономерное изменение отношений $CH_4/(C_2H_6 + \text{высш.})$, $C_3H_8/\Sigma C_4H_{10}$, $i = C_4H_{10}/n = C_4H_{10}, N_2/CH_4, N_2/C_2H_6 + \text{высш.}$ (по газам закрытых пор).

Газовые поисковые критерии – ведущие в общей системе показателей геохимических поисков. В связи с этим особое значение приоб-

ретает определение генетической природы углеводородных газов, встреченных в верхних горизонтах осадочного разреза. Решение этой проблемы связано с определением типа и степени катагенетического изменения ОВ осадочных пород, отобранных при геохимическом поисковом бурении, с расчетом газопродуцирующего потенциала ОВ и сравнением этого показателя с измеренной газонасыщенностью керна.

Имеются и косвенные газовые показатели наличия миграционных компонентов газа. К ним относятся показатель наличия путей миграции – повышенная концентрация гелия и радона в зоне тектонических нарушений, показатель накопления сопутствующих компонентов в микроскоплениях углеводородных газов по пути миграции – параллелизм изменения концентрации гелия и углеводородных газов по разрезу и площади, показатели наличия газообразных продуктов разложения углеводородных газов в верхней биохимической зоне – повышение концентрации в породах и водах CO_2 , избыточного азота и аргона воздушного происхождения, накопления сероводорода сульфат-редукции в результате окислительного разрушения углеводородных газов, наличие радиогенного водорода, являющегося продуктом радиолиза углеводородных газов.

Отмечены случаи взаимодействия углеводородных газов с породами, что приводит к накоплению на аномальных участках повышенных концентраций сульфидов железа, серы, ди- и триоксидных форм железа. По сути дела это литогеохимические показатели поисков залежей нефти и газа.

Применение каждого показателя по газам открытых и закрытых пор не всегда дает правильное представление о наличии эпигенетических газов, т. е. поисковое значение отдельных критериев ограничено. Однако рассмотрение комплекса газовых поисковых показателей дает значительную информацию о наличии или отсутствии миграционных газов.

В заключение важно подчеркнуть, что не только количественные, но и качественные показатели углеводородных и некоторых неуглеводородных газов в породах верхних горизонтов с учетом геолого-геохимических условий могут служить важными индикаторами наличия или отсутствия залежей углеводородов на глубине.

Информативность того или иного набора показателей определяется геолого-геохимическими особенностями районов исследований, глубиной залегания залежей нефти и газа, их фазовым состоянием. В относительно тектонически активных зонах типа Южно-Тажикской впадины результативными являются многие параметры. В зонах слабого проявления тектогенеза (типа Мангышлак-Устюртского региона, Каракумской эпигерцинской платформы и др.) отчетливое поисковое значение имеет лишь часть показателей.

По мнению И.С. Старобинца, для нефтегазоносных районов с

относительно спокойным тектоническим режимом характерны также: а) сравнительно закономерное изменение геохимических показателей газов по разрезу, особенно для площадей, где открыты месторождения нефти и газа; б) заметная (искажающая) роль горизонтов, обогащенных угольным и рассеянным органическим веществом (зоны повышенной генерации сингенетичных углеводородных газов); в) повышенная глубина поискового геохимического зондирования.

Для регионов, характеризующихся относительно повышенной тектонической активностью, где преобладают процессы фильтрации, характерны: а) незакономерное изменение количественных и качественных геохимических показателей газов по разрезу; б) мозаичное распределение зон эпигенетичного газонасыщения по разрезу и по площади отдельных складок; в) наличие миграционных газов и продуктов их изменения в самых верхних частях разреза и, следовательно, возможность использования некоторых специфических поисковых газовых показателей, включая гелий, двуокись углерода, азот, аргон, радон, , водород, особенно в пределах сейсмически активных зон.

§ 4. КЛАССИФИКАЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ

В природе существует достаточно большое разнообразие углеводородных и неуглеводородных аномалий. Чтобы правильно классифицировать эти аномалии, необходимо знать их проявления и генетическую природу. Рассматриваемая ниже классификация предложена О.Л. Кузнецовым, А.В. Петуховым, Л.М. Зорькиным и др. По виду преобладающего массопереноса можно выделить диффузионные, фильтрационные и диффузионно-фильтрационные поля аномальных концентраций углеводородных газов.

Диффузионные аномалии формируются в результате молекулярного передвижения жидких углеводородов и газов по поверхностям кристаллов и частиц горных пород. Этот процесс протекает благодаря явлениям сорбции и самопроизвольного выравнивания концентраций углеводородов, под влиянием теплового движения молекул, конвективного массопереноса и других процессов. Поля концентраций этого типа обычно характеризуются пространственной непрерывностью над источником углеводородов, в том числе и над залежью, наличием хроматографического эффекта, обусловленного естественным разделением углеводородов в минеральной среде при диффузии вследствие различия их молекулярных свойств, усилением контрастности по мере приближения к залежи.

Фильтрационные аномалии образуются при перемещении газа или раствора, содержащего углеводороды и другие компоненты – индикаторы нефтегазоносности, по зонам повышенной проницаемости (трещиноватости, высокой пористости, кливажа, разрывных нарушений), отождествляемым с участками разуплотнения пород. Пространст-

венная локализация полей концентраций этого типа обычно определяется элементами разрывной тектоники, коллекторскими свойствами исследуемого горизонта. В отличие от диффузионных аномалий фильтрационные характеризуются пространственной непрерывностью в области повышенной трещиноватости, контролирующей положение зон фильтрации, отсутствием четко выраженного хроматографического эффекта по восстанию зоны фильтрации, повышением контрастности аномалий и более высокими значениями коэффициента жирности газообразных углеводородов в зоне геохимического зондирования.

Процессы интенсивного перераспределения вещества и постседиментационного минералообразования локализованы в зоне фильтрации углеводородов, которая, как отмечалось выше, отождествляется с участками разуплотнения пород, обычно окаймляющих структуры антиклинального типа. Поэтому при преобладании фильтрационных перетоков флюидов по таким зонам образуются кольцевые аномалии углеводородных газов, гелия, неуглеводородных газов, микрофлоры, утилизирующей углеводороды, а также проявляются пространственно совмещенные с ними аномальные эффекты в упругом, тепловом, электрическом и магнитном полях, полях концентраций химических элементов, минеральных новообразований и др.

Диффузионно-фильтрационные аномалии образуются при одновременном перемещении газа или раствора, несущего углеводороды и другие компоненты, служащие индикаторами нефтегазоносности, по поверхности кристаллов и минеральных частиц горных пород (диффузия) и по сложно разветвленной системе каналов (пор и трещин), развитой в породах зоны аномально низких напряжений. Аномалии этого типа наиболее часто встречаются в природе. Соответственно им присущи свойства как диффузионных, так и фильтрационных аномалий.

По геохимической природе газы, образующие аномалии, можно разделить на сингенетичные (образованные в объекте опробования за счет присутствующего здесь органического вещества) и эпигенетичные (пришедшие извне в зону опробования).

Коллективом исследователей ВНИИ Геоинформсистем разработаны теоретические предпосылки, способы и критерии выделения полей аномальных концентраций.

Поля сингенетичных газов обусловлены внутренним источником углеводородов. Как правило, они являются полями нормальной концентрации. Лишь при наличии неоднородностей в вещественном составе, резкой изменчивости физико-химических свойств и структуры минеральной среды, существенно влияющих на распределение углеводородных газов в системе воды – порода изучаемого горизонта, возможны аномалии сингенетичных газов. Такие аномалии обычно характеризуются наличием корреляционной связи между $C_{орг}$ и углеводородами, рассеянными в породах.

Поля эпигенетичных углеводородных газов, наоборот, как правило, характеризуются отсутствием тесной связи между $C_{орг}$ и углеводородами.

§ 5. СТАДИЙНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА

Геохимические методы прогнозирования залежей нефти и газа организованы как четырехстадийный технологический процесс.

Региональные геохимические исследования проводятся на региональном этапе геологоразведочных работ на нефть и газ с целью: расчленения крупных областей и опорных разрезов осадочных и нефтегазоносных бассейнов по типам геохимической специализации; выделения региональных и зональных аномальных геохимических полей; выбора районов и установления очередности проведения в них поисковых работ. Исследования эти обычно проводятся на стадиях прогноза нефтегазоносности и оценки зон нефтегазоаккумуляции.

Прогнозо-рекогносцировочные геохимические исследования проводятся на поисковом этапе геологоразведочных работ на нефть и газ с целью: выявления локальных аномальных геохимических полей в пределах перспективных ловушек; выбора объектов и определения очередности их подготовки к поисковому бурению. Исследования проводятся на подстадии выявления объектов стадии выявления и подготовки объектов к поисковому бурению.

Прогнозно-рекогносцировочные геохимические поиски нефти и газа базируются на газовом, гидрогеохимическом и биогеохимическом методах, объединяемых в зависимости от среды опробования под общим названием "газобιοгеохимическая или газобιοхимическая съемки". Они применяются для выявления газовых, гидрохимических, минеральных и биологических аномальных полей концентраций, возникающих в породах и пластовых водах верхней геохимической зоны над залежами нефти и газа в результате вертикальной миграции углеводородов. Газобιοгеохимические съемки могут проводиться по водоисточникам, опробуются подземные, а иногда и поверхностные воды естественных и искусственных водоисточников (скважины различного назначения, колодцы, горные выработки, родники). Обычные масштабы проведения газобιοгеохимических съемок 1:500 000, 1:200 000 и 1:100 000.

Расположение водопунктов должно обеспечивать равномерное изучение всей территории. Следует предусматривать сгущение их сети на перспективных площадях за счет дополнительного бурения неглубоких (5–30 м) скважин с опробованием соответствующих водоносных горизонтов и отбором керна.

Если в пределах изучаемого района большое количество водоисточников, то может быть целесообразным сосредоточение работы на

двух или трех профилях вкрест простираения основных структурных элементов и проведение опробования по одному и тому же водоносному горизонту. Более надежный прогноз нефтегазоносности при применении гидрогазобиохимических съемок будет в тех районах, где водоисточники дренируют водоносные горизонты коренных отложений при наличии достаточного количества артезианских скважин и родников восходящего типа.

Поисково-оценочные геохимические исследования проводятся на поисковом этапе геологоразведочных работ с целью: оценки природы локальных аномальных геохимических полей в пределах перспективных ловушек; выбора мест заложения глубоких скважин и очередности ввода в поисковое бурение подготовленных площадей с аномальными характеристиками геохимических полей. Исследования проводятся на подстадии подготовки объектов.

Детальные геохимические исследования проводятся на поисковом этапе геологоразведочных работ на нефть и газ с целью: оценки геохимических характеристик и нефтегазоносности геологического разреза; установления в разрезе местоположения нефтегазовых и нефтегазоперспективных комплексов, коллекторов и покрышек; определения физико-химических свойств флюидов. Исследования проводятся на стадии поиска месторождений (залежей) нефти и газа.

Геохимические методы прогнозирования залежей нефти и газа должны использоваться на всех стадиях поискового этапа геологоразведочных работ. Они сопутствуют мелкомасштабным геологосъемочным, геофизическим и другим видам геологических исследований масштаба 1:1 000 000, 1:500 000 или следуют за ними и предшествуют бурению глубоких поисковых скважин на потенциально нефтегазовых площадях. Естественно, что на территориях, где располагаются месторождения нефти и газа, концентрация рассеянных углеводородных газов, как правило, возрастает с глубиной, а их химический состав приближается к составу газов залежей. С глубиной увеличивается также контрастность газовых аномалий и повышается их достоверность. Поэтому, чем на более глубокие горизонты ориентированы геохимические поиски, тем более представительны полученные данные. Однако увеличение глубин применения геохимических методов резко влияет на их экспрессность и экономичность. При определении глубин проведения геохимических исследований следует исходить из особенностей литолого-геохимических особенностей разреза.

Как было указано, проведение работ в верхней геохимической зоне дает менее информативный результат. Работы, проводимые в нижней геохимической зоне, расположенной гипсометрически ниже регионального базиса эрозии, характеризуются значительно большей

информативностью. На основе зональности определяется последовательность геохимических съемок в геологопоисковом процессе: в верхней зоне проводятся региональные и прогнозно-рекогносцировочные поиски, в нижней – поисково-оценочные и детальные.

§ 6. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ МОРСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

Геохимические исследования с целью поисков морских месторождений нефти и газа могут проводиться тем же комплексом методов, какой был описан для суши, т. е. здесь могут быть применены газовый, битуминологический, литогеохимический, биогеохимический методы и др.

Однако применение этих методов осложняется рядом особенностей, связанных с тем, что месторождения нефти и газа изолированы от поверхности не только толщей пород, но и толщей морской воды. В настоящее время прогнозирование нефтегазоносности на акваториях – один из наименее изученных вопросов в нефтегазовой геологии. Соответственно и теория, и практика применения геохимических методов при поисках нефти и газа на акваториях тоже еще слабо разработаны. Однако примерно с конца 60-х годов при поисках морских месторождений начали применяться газогеохимические методы и дали неплохие результаты, например, на Сахалинском шельфе СССР.

В связи с тем, что в акваториях толща воды затрудняет доступ к геологическим объектам и, кроме того, существуют сложные климатические и гидрогеологические условия (волнения, течения, приливы и отливы), постановка геохимических исследований должна иметь свою специфику. Е.В. Стадник и др. предлагают проводить поиски с помощью геохимических методов в трех геохимических зонах – верхней, нижней и продуктивных отложений, которые отличаются от аналогичных зон на суше. В морском бассейне верхняя геохимическая зона – это водная толща. Она характеризуется активным водогазообменом, интенсивными физико-химическими процессами. В то же время водная толща является консервирующей для различных глубинных проявлений газовых эманаций и зоной транзита между литосферой и атмосферой для мигрирующих компонентов, выделяемых донными источниками разгрузки (грязевой вулканизм, нефтегазопроявления и т. п.). Граница верхней и нижней геохимических зон – региональный базис эрозии, отождествляемый с уровнем морского дна.

Нижняя геохимическая зона – это донные отложения и первые десятки метров осадочных пород под морским дном. Она изолирована от атмосферных воздействий, для нее характерны замедление водогазообмена, медленное течение окислительных процессов.

Границей между нижней зоной и зоной продуктивных отложений является первый от поверхности морского дна флюидоупор.

Геохимическая зона продуктивных отложений отличается затрудненным водогазообменом, застойным режимом пластовых вод.

Из-за высокой стоимости морского бурения на стадии прогноза поискового этапа геохимические исследования рекомендуется проводить в верхней геохимической зоне (в водной толще) с помощью непрерывных дистанционных методов.

На поисковом этапе геохимические исследования в нижней геохимической зоне осуществляют дискретно путем геолого-геохимического опробования донных отложений и литифицированных осадков. Работы разведочного этапа рекомендуется проводить в геохимической зоне продуктивных отложений, где изучаются пластовые воды, шлам и промывочная жидкость глубоких скважин. Все работы, связанные с геохимическими методами поисков, выполняются параллельно с геодинамическими методами с борта одного судна.

На региональном и поисковом этапах объектом геохимических исследований является в основном водная толща, причем, как правило, это первые единицы метров от поверхности воды (гидрогазовая съемка). Гидрогазовая съемка обычно комплексирована сейсморазведочными работами. Для проведения таких работ на борту судна монтируется геохимическая лаборатория. Пробы воды отбираются постоянно на ходу судна, для чего также необходимо специальное устройство.

На стадии выявления и подготовки объектов к поисковому бурению работы ведутся на выявленных перспективных локальных структурах. Здесь объектом исследований являются водная толща и донные отложения. Комплекс геохимических исследований включает четыре основных метода: гидрогеохимический, битуминологический, биохимический и литогеохимический. Геохимические поиски на этой стадии целесообразно организовать на одном судне в комплексе с геотермическим профилированием шельфа, донной гравиметрией, электроразведкой. При морских инженерно-геологических изысканиях геохимические исследования рекомендуется вести для обоснования постановки глубокого бурения. Такое комплексирование, основанное на опыте использования морских геохимических и геофизических методов для выявления наиболее перспективных локальных объектов на акваториях, обеспечивает надежный прогноз нефтегазоносности.

На стадии поиска месторождений (залежей) геохимические исследования ведутся по опорным горизонтам нижней геохимической зоны путем опробования мелких инженерно-геологических, геохимических или поисковых скважин. Геохимические исследования ведутся газовым, битуминологическим, литогеохимическим и гидрогазобиохимическим методами. Анализируются пробы керна, шлама, бурового

раствора и пластовых вод. Объектами изучения являются осадочные породы и подземные воды нижней геохимической зоны.

Можно привести примеры геохимических исследований при поисках морских месторождений нефти и газа, проводимых в СССР и за рубежом.

Разрабатываемая Французским нефтяным институтом методика геохимической съемки по донным отложениям опробовалась на шельфах Анголы и Габона, в Нигерийском заливе. Пробы современных донных отложений отбирались на антиклинальных поднятиях через 500 м с глубины 4–6 м ниже поверхности дна. В результате выделен ряд возможно перспективных на нефть и газ площадей.

А. Франк с соавторами разрабатывает методику поисков по придонным водам. Исследования, проведенные в Мексиканском заливе, показали, что фоновые концентрации метана в придонных водах не превышают $3 \cdot 10^{-4} \%$ по объему, а концентрации свыше $5 \cdot 10^{-4} \%$ свидетельствуют о наличии подводных газопроявлений и заслуживают детального изучения. Газовыделение по придонным водам фиксируется на значительном расстоянии от источника. Так, газовыделение дебитом 15 л/ч может быть выделено из фоновых концентраций на расстоянии 700–800 м от источника, а газовыделение дебитом 500 л/ч на этом расстоянии будет давать ореол концентраций, превышающий $100 \cdot 10^{-4} \%$ по объему. При проведении придонной съемки рекомендуется отбирать пробы воды с одинакового расстояния от дна и по траверсам с интервалами 500–4500 м. В качестве диагностического признака предлагается использовать отношение метан/(этан + пропан): для газов, мигрирующих из залежей нефти или газа, это отношение должно изменяться в пределах 0–20, а для газов микробиального генезиса — достигать нескольких тысяч.

Выполненные во ВНИИГГе исследования показали, что отбор донных отложений целесообразно проводить по сетке. Оптимальные расстояния между станциями на Каспийском и Черноморском шельфах 4–5 км при рекогносцировочных исследованиях и 0,5–1 км при площадных съемках. Донные отложения отбирают гравитационными и вибропоршневыми грунтовыми трубками. С помощью первых извлекают мягкие грунты, с помощью вторых — грубозернистые осадки. Длина колонок донных отложений в различных частях морей была разной, но не превышала 6 м.

На каждой станции необходимо поднимать две колонки донных отложений. Из первой отбирают образцы грунта для литолого-минералогического анализа и изучения органического вещества; по пробам второй колонки изучают газы. Образцы донных отложений для термовакуумной дегазации помещают в герметизированные сосуды. Пробы необходимо отдегазировать в течение первых 12–15 ч после их подъема со дна моря. Извлеченный газ для последующего анализа может

Таблица 27

Горизонт	Число образцов	Содержание, 10^{-5} см ³ /кг осадка					Сорг, % на породу
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	
Современный	41	44 189	7,2	5,2	6,1	4,9	2,82
Древнечерноморский	13	93 124	17	9,5	16	9	6
Новозвксинский	7	31 165	16	6,1	14,8	6,1	0,74

храниться в специальных пробоотборниках до 1,5 мес, при этом лучшей затворяющей жидкостью является насыщенный и подкисленный солевой раствор.

В Черном море геохимические исследования проведены в западной глубоководной части и в пределах юго-восточного шельфа. В глубоководной части Черного моря установлено интенсивное биогенное образование углеводородных газов, концентрации которых коррелируются с содержанием органического вещества (табл. 27). В сторону шельфовых зон восстановительные условия сероводородного заражения сменяются окислительными. Эта смена происходит на изобате примерно 200 м.

В пределах юго-восточного шельфа изучены Очамчирское и Кулевское поднятия. Несмотря на окислительные условия, концентрация метана в донных осадках шельфа почти в 3 раза выше, чем в пелагической зоне. Аномально высокие содержания метана и суммы его гомологов тяготеют к Очамчирскому и Западно-Кулевскому антиклинальным поднятиям.

В заключение необходимо отметить, что в нефтегазоносных бассейнах интенсивность разгрузки газов из залежей в атмосферу и соответственно эффективность геохимических методов зависят от степени тектонической напряженности осадочных пород.

Интенсивность газового потока, графически выражаемая кривой зависимости средних содержаний метана и гелия донных отложений ряда морей от коэффициента тектонической активности, увеличивается от платформ к геосинклиналям. При этом содержания метана не зависят от количества рассеянного в донных отложениях органического вещества. Следовательно, эффективность геохимических поисков будет возрастать в направлении от платформенных регионов к геосинклинальным.

Л.М. Зорькиным и В.И. Багировым в пределах Апшеронского архипелага изучены донные отложения на месторождении Нефтяные Камни и на неперспективном участке сумгаитского шельфа (рис. 22). Месторождение Нефтяные Камни приурочено к антиклинальному поднятию, обращенному в рельефе в виде банки. Коренные породы продуктивной толщи в сводовой части покрыты осадками новокас-

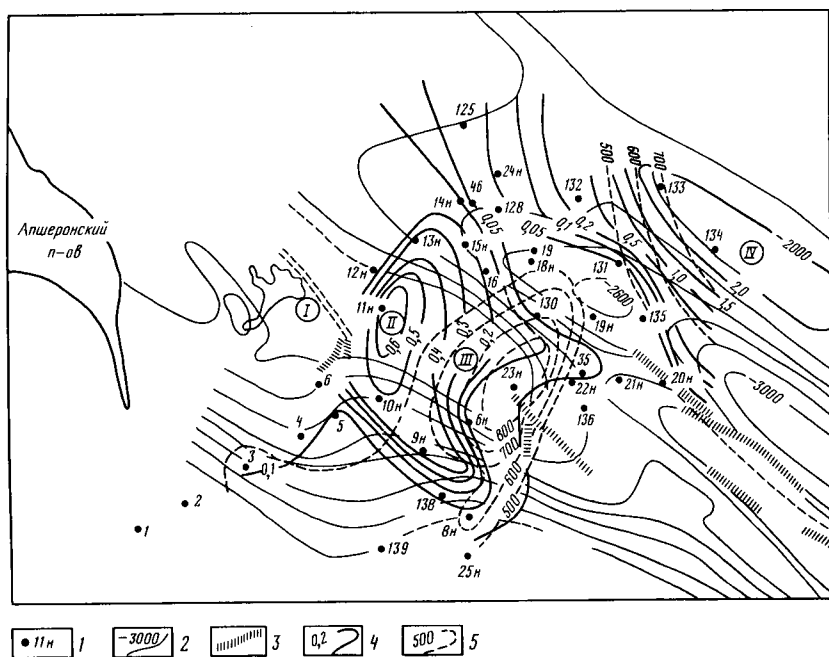


Рис. 22. Распределение CH_4 и Ne в донных осадках Апшеронского архипелага.
 1 – номер станции; 2 – изогипсы условного сейсмического горизонта, м; 3 – разрывные нарушения; изогазы, $\text{см}^3/\text{кг}$: 4 – CH_4 , 5 – Ne. Месторождения: I – о-в Жилой; II – Грязевая Сопка; III – Нефтяные Камни; IV – им. 40-летия Азербайджана

пийского яруса, представленными песками и ракушей; к крыльям складки появляются тонкозернистые илы. Аномально высокие содержания метана отмечаются в грубозернистых осадках, покрывающих сводовую часть месторождений. В отличие от метана повышенные содержания его гомологов тяготеют к осадкам, залегающим на крыльях складки. В районе неперспективного участка в пределах сумгаитского шельфа высокие значения содержаний как метана, так и его гомологов характерны для области преимущественно накопления глинистых и алевролитоглинистых осадков, которые отличаются относительно большими содержаниями органического материала.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается теоретическое обоснование прямых геохимических методов поисков нефти и газа?
2. Какие методы геохимических поисков вы знаете?
3. Какие методы можно комплексировать и при каких обстоятельствах?

4. На каких исследованиях основаны газовый, битуминологический, биохимический и другие анализы?
5. Что такое газовая аномалия, поле концентрации химических элементов?
6. В чем заключается стадийность геохимических методов?
7. В чем отличие морских геохимических методов от наземных?
8. Какова эффективность геохимических методов поисков нефти и газа на суше и на море?

ГЛАВА VI

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ, ГАЗОВ И КОНДЕНСАТОВ В ПРЕДЕЛАХ ЗАЛЕЖЕЙ

§ 1. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ

Изучение зависимости физических и химических свойств нефтей от условий залегания пласта представляет определенный теоретический и практический интерес.

Знание начальной геохимической характеристики углеводородов в залежи в значительной степени способствует решению чисто геологических задач, облегчает установление последующих изменений углеводородов и контроль за разработкой залежи.

Фактический материал по отечественным и зарубежным месторождениям, приуроченным к закрытым структурам, свидетельствует о том, что в большинстве случаев изменение свойств нефтей внутри залежей подчиняется принципу гравитационной дифференциации, т. е. при переходе от повышенной части пласта к пониженной отмечаются увеличение плотности нефтей и соответствующие изменения других физических и химических свойств.

Указанное явление объясняется тем, что согласно закону гравитации, подобно тому, как в пласте происходит разделение газа, нефти и воды, в залежи происходит расслоение нефтей различного состава: большая часть растворенных смол и твердых углеводородов (парафин, церезин) скапливается в пониженных частях нефтяной залежи, большая часть растворенного газа — в ее верхних частях. При этом, в случае нефтей, содержащих в большом количестве асфальтено-смолистые и одновременно легкие компоненты и растворенных газ, следует ожидать заметное влияние силы тяжести. Однако фактические величины градиентов изменения плотности нефтей внутри залежей в ряде случаев значительно превышают расчетные. По-видимому, наблюдае-

мое в природе явление гравитационной дифференциации более сложно и включает какие-то пока неизвестные факторы.

По предположению А.Ф. Добрянского, при новообразовании легких метановых углеводородов в процессе термокаталитического превращения нефтей происходит коагуляция смолистых веществ с постепенным осаждением их и концентрированием 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.

Согласно А.А. Карцеву, весьма возможно, немалую роль играет и динамическая гравитационная дифференциация нефтей еще в процессе формирования залежей.

Н.А. Еременко одной из наиболее вероятных причин различий в составе нефти и газа в залежи считает условия формирования последней. Если формирование залежи происходило в процессе движения нефти, то и в самой залежи должны возникнуть существенные изменения нефти, обусловленные прежде всего эффектом фильтрации. В общих чертах проявления этого эффекта можно представить в двух направлениях: первое – фракционирование флюида по молекулярной массе компонентов вследствие различной скорости их движения через пористую среду, второе – сорбция глинистыми частицами различных составных частей нефтей. Сорбционное изменение состава нефтей будет зависеть, с одной стороны, от площади соприкосновения нефтей с адсорбирующими частицами, т. е. будет тем больше, чем больше глинистость породы и длиннее путь движения, с другой – от состава нефтей. Из компонентов нефтей больше всего подвержены адсорбции асфальтены и смолы, несколько меньше ароматические и нафтеновые углеводороды и меньше всего метановые. Таким образом, при формировании залежи в процессе движения нефтей по неоднородному пласту возможно их фракционирование.

Существование гравитационной дифференциации нефтей в залежах подтверждается зависимостью степени их дифференциации от высоты залежи, различным характером изменений свойств нефтей внутри залежей и вблизи ВНК, случаями ступенчатой дифференциации нефтей по высоте залежи, различным характером изменения свойств нефтей внутри залежей и вблизи ВНК, случаями ступенчатой дифференциации нефтей при сложной форме нефтеносного пласта и т. д.

Выделяется несколько типов дифференциации нефтей внутри залежей (рис. 23).

I тип (классический) – по всей высоте залежи отмечается более или менее равномерное увеличение плотности нефти с глубиной (рис. 24, 25).

II тип – внутри залежи во всем диапазоне глубин отмечается

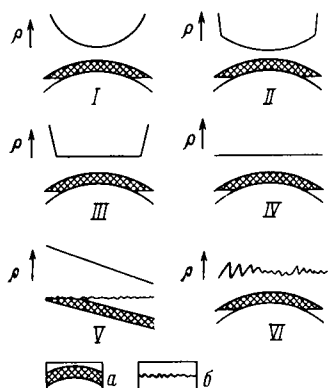


Рис. 23. Принципиальная схема типов (I–VI) дифференциации нефти внутри залежей.

a – залежи нефти; *b* – поверхность стратиграфического несогласия; над залежами – кривые распределения плотности нефти ρ по глубине

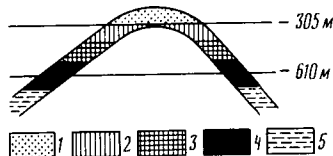


Рис. 25. Распределение нефтей по плотности ρ в песках Джонсон месторождения Грейам (по С. Томлинсону).

1 – газ; нефти плотность, г/см³: 2 – < 0,845, 3 – 0,845–0,860, 4 – > 0,860; 5 – вода

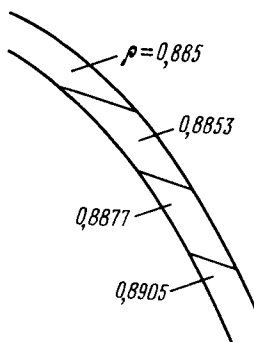


Рис. 24. Изменение плотности нефтей в залежи подкирмакинской свиты юго-восточного опущенного блока Сурхандарьинского месторождения

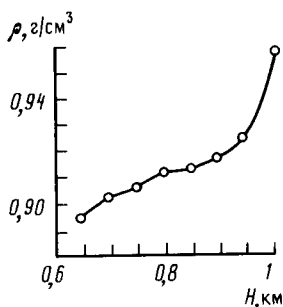


Рис. 26. Кривая изменения плотности ρ по падению свиты ПК Бинагадинского месторождения (по В.С. Мелик-Пашаеву).
H – глубина

заметное нарастание плотности нефти, зона в непосредственной близости от ВНК характеризуется более резким ростом градиента. Примером может служить "шнурковая" залежь Буш-Сити в Канзасе.

III тип – в пределах основной части залежи заметные различия в свойствах нефтей отсутствуют, у ВНК отмечен асфальтоподобный слой.

IV тип – в пределах залежи дифференциация нефтей отсутствует.

V тип – залежь характеризуется отрицательным пластовым градиентом. Немногочисленные случаи дифференциации нефтей этого типа отмечаются в залежах пластов, выходящих на дневную поверхность и запечатанных в головной части асфальто-кировыми пробками. Примером может служить залежь в подкирмакинской (ПК) свите Бинагадинского месторождения (рис. 26).

Для месторождений складчатых областей характерны I, II и V типы дифференциации нефтей в залежах, причем последний тип считается аномальным.

VI тип – свойства нефтей меняются по площади в значительной степени, но без определенной закономерности или в каком-то направлении, не связанном со строением самой залежи. Подобные явления характерны для некоторых платформенных месторождений, например, для единой залежи Ромашкинского месторождения.

Ю.П. Гаттенбергер объясняет особенности изменения свойств нефтей по площадям Ромашкинского месторождения (а также некоторых других) разной степенью влияния процессов воздействия на нефть пластовых вод.

Подобный тип дифференциации нефтей отмечается и в залежах Самотлорского месторождения. К.Х. Галикеев и Р.С. Сахибгареев показали, что свойства нефтей в пределах самотлорских залежей зависят от минерального состава глинистого цемента пород-коллекторов, в первую очередь от различия адсорбционных способностей соответствующих глинистых минералов. Однако на этот счет имеются и другие мнения. Например, по Ю.П. Гаттенбергеру и В.П. Дьякову, изменение плотности нефтей может быть обусловлено различием пластовых температур.

Согласно данным Ю.В. Щепеткина, И.И. Нестерова и А.В. Рылькова (1974 г.) зональность в распределении нефтей с различными свойствами (плотность, вязкость и др.) в пределах залежи пласта БВ₈ Самотлорского месторождения связана с наличием следов древних нефтеводных контактов внутри залежи, формирование которой проходило в несколько этапов. Указаниями авторами на карте и профильном разрезе показано, что зола с нефтью пониженной плотности (менее 0,85 г/см³), располагающаяся у вершины залежи, сменяется ниже кольцевидной зоной нефти более высокой плотности (свыше 0,85 г/см³), под которой снова появляется зона нефти меньшей плотности (0,84–0,85 г/см³) и, наконец, в самой нижней части залежи, у современного ВНК, опять встречена нефть плотностью выше 0,85 г/см³. Описанная зональность прослеживается и по другим параметрам нефти (содержание серы, смол, асфальтенов, парафина, выход низкокипящих фракций и т. д.). По мнению названных авторов, верхняя зона нефти повышенной плотности отражает следы влияния геохимического взаимодействия нефти с водами на древнем ВНК во время существова-

ния залежи только в верхней части ловушки. Нижняя ее часть была заполнена нефтью позже.

Так как степень гравитационной дифференциации находится в прямой зависимости от высоты залежей, естественно, что в месторождениях складчатых областей, характеризующихся крутыми углами падения пластов и значительной высотой залежей, условия для дифференциации нефтей внутри залежей будут наиболее благоприятными.

Независимо от типа дифференциации нефтей в пределах залежей в большинстве случаев в непосредственной близости от ВНК происходит резкое возрастание плотности нефти ввиду биохимического взаимодействия последней с законтурными водами.

Разность значений плотности нефти в одном и том же горизонте, приходящаяся на расстояние 100 м по сечению пласта, перпендикулярному к его кровле, называется градиентом плотности (впервые этот показатель был предложен и использован М.В. Абрамовичем). Следует отметить, что величина градиента плотности, весьма удобная для расчетов в случае залежей пластового типа, теряет свое значение при изучении залежей массивного типа. Градиент имеет положительное значение, если плотность нефти с увеличением глубины повышается, и отрицательное, если падает. Из табл. 28 видно, что нефти месторождений Апшеронского полуострова характеризуются положительными пластовыми градиентами плотности.

Для оценки темпа возрастания плотности нефти и содержания асфальтенов по высоте нефтяной залежи сверху вниз А.Н. Резниковым рассчитаны их внутрирезервуарные градиенты для залежей Северного Кавказа. При этом градиенты плотности нефтей Заманкульского, Карабулакского, Малгобекского и Хаянкортского месторождений оказались примерно одинаковыми (на Хаянкортском месторождении 0,0045, на Карабулакском 0,005 г/см³ на 100 м). Это, по мнению

Таблица 28

Месторождение	Горизонт, свита	Градиент плотности, г/см ³	Месторождение	Горизонт, свита	Градиент плотности, г/см ³
Балаханы – Сабунчи – Раманы Сураханское	II	0,006	Бибизь-батское	V	0,006
	III	0,006		VII	0,004
		0,012		VIII	0,004
	V	0,027		X	0,006
	Va	0,041		XI	0,006
	Vb	0,036		XII	0,006
	VI	0,052		XV	0,026
	VIa	0,001		XVII	0,012
	ПК	0,01		XVIII	0,010
Калинское	ПК	0,01		ПК-2	0,002
					0,005

А.Н. Резникова, как нельзя лучше показывает доминирующую роль фактора внутрирезервуарной гравитационной дифференциации флюидов. Гороздо значительнее варьировали значения градиента содержания асфальтенов в нефтях. Так, если нефти Хаянкортского и Карабулакского месторождений характеризуются малыми градиентами (0,095–0,102 % на 100 м), то нефтям Малгобекского и Заманкульского месторождений свойственны значения в 3–5 раз большие (0,326 – 0,555 %), что соответствует как условиям формирования двух последних залежей в результате латеральной миграции углеводородов, так и менее благоприятными условиями их сохранения. По-видимому, более активная циркуляция пластовых вод в западной части Грозненского района, а также меньшие объемы нефти, приходящиеся на единицу площади ВНК, обусловили некоторое окисление описываемых нефтей.

В то же время на Ачалукской площади вертикальная миграция углеводородов из нижнемеловых отложений не способствовала достаточно четкой дифференциации нефтей, поэтому внутрирезервуарные градиенты плотности и содержания асфальтенов имеют здесь минимальные значения, соответственно 0,0032 г/см³ и 0,047 % на 100 м. Следовательно, считает А.Н. Резников, в результате ремиграции углеводородов первоначальное гравитационное распределение флюидов в резервуаре нарушается, что приводит к большей однородности свойств нефти по высоте залежи, т. е. к снижению градиентов плотности и содержания асфальтенов.

Могут отмечаться не только положительные, но и отрицательные значения градиентов этих параметров. Примером отрицательного градиента, по-видимому, может служить залежь Старогрозненского месторождения.

Рассмотрим наиболее характерные примеры гравитационной дифференциации нефтей в залежах. На месторождении Биг-Лейк (шт. Техас, США) одна из скважин на глубине 2600 м вошла в известняки ордовикского возраста и дала бесцветную нефть плотностью 0,72 – 0,75 г/см³. Добыча этой нефти продолжалась в течение года, после чего пошла черная нефть плотностью 0,815 г/см³. Новые скважины тщательно изучались с точки зрения смены одной нефти другой. Оказалось, что смена происходила постепенно: слой мощностью около 15 м содержал нефти промежуточных окрасок и плотности. Переход приходился на глубину около 2700 м, на которой были зарегистрированы температура 88 °С и давление 28 МПа. Газовый фактор составлял 900–1900 м³/м³ для светлой нефти и 260–750 м³/м³ для темной. Резкого изменения свойств нефти между слоями не было отмечено и слои не были разделены непроницаемой для нефти перегородкой. По мнению А.Ф. Добрянского, легкая нефть месторождения Биг-Лейк благодаря высокой температуре в пласте претерпевает своего рода подземную

перегонку, отдавая легкокипящие фракции в повышенную часть пласта.

При значительной высоте залежи в ее верхней части могут образоваться легчайшие дифференциаты, состоящие из одних легких фракций. Такое явление, по-видимому, наблюдается в месторождениях Кымпина в Румынии, Вентура-Авеню в США (шт. Калифорния).

Месторождение Вентура-Авеню уже давно привлекало к себе внимание как пример аномального распределения свойств нефтей по разрезу, как типичный представитель месторождений с положительным градиентом плотности. Разными исследователями предлагались различные объяснения этой аномалии. По мнению Д. Бартона, вся совокупность залежей месторождения Вентура-Авеню представляет собой единое целое, все залежи сообщаются между собой, и внутри этой системы отмечается гравитационная дифференциация. Этот взгляд заслуживает серьезного внимания. Здесь следует учитывать, во-первых, крайнюю интенсивность дислокации пласта (складка представляет собой редкий в нефтеносных районах пример "острой антиклинали"), без сомнения, сопровождающейся значительной трещиноватостью и, во-вторых, очень небольшую мощность глинистых разделов.

Скорее всего, месторождение Вентура-Авеню, действительно, представляет собой редкий случай проявления гравитационной дифференциации нефти в огромном масштабе, приведшей к образованию необычайно легких нефтей. Однако этот процесс и вызвавшая его гидравлическая сообщаемость всех залежей, по-видимому, наблюдались когда-то в прошлом, после чего произошло разобщение залежей. Отсутствие гидравлической связи между отдельными залежами в настоящее время доказывается различием их контуров.

Во многом сходно с рассмотренным месторождением Кеттлмен-Хилс (шт. Калифорния). По мнению Д. Бартона и Ф. Лахи, положительный вертикальный градиент плотности, наблюдаемый на этом месторождении, – также следствие гравитационной дифференциации. Ф. Лахи указывает, что раздел между тяжелыми и легкими нефтями на этом месторождении представляет собой поверхность, близкую к горизонтальной, и сечет четыре нижние зоны. Такое объяснение вполне правдоподобно. Однако в данном случае следует обратить внимание также на литологический фактор, который здесь играет существенную роль.

На уникальном по запасам месторождении Бурган (Кувейт) нефть добывают из трех пластов песчаников (средний мел) общей мощностью 330 м. Эти песчаники разделены прослоями глин и песчаных глин, однако поверхность ВНК горизонтальная и единая для всех песчаников, что указывает на их сообщаемость, очевидно, по трещинам. Плотность нефти в среднем по месторождению $0,866 \text{ г/см}^3$, в

каждом пласте она резко меняется в зависимости от глубины залегания, причем в каждом из пластов песчаников приблизительно одинакова на одной и той же глубине относительно уровня моря и возрастает на $0,0055 \text{ г/см}^3$ через каждые 60 м, т. е. градиент изменения плотности нефти с глубиной чрезвычайно высок.

Принцип гравитационной дифференциации нефти в пределах залежей характерен многим другим зарубежным месторождениям. Так, плотность нефти из песчаника Тенслип (пенсильваний) на месторождении Элк-Бейсин (шт. Вайоминг, США) меняется от $0,867 \text{ г/см}^3$ на своде складки до $0,892 \text{ г/см}^3$ в подошве нефтяного пласта. Подобное соотношение было установлено и на месторождении Рейнджли (шт. Колорадо, США), где плотность нефти колеблется от $0,849 \text{ г/см}^3$ в повышенной части структуры до $0,869 \text{ г/см}^3$ в подошве нефтяного пласта.

Изменение свойств нефтей в залежах платформенных месторождений изучалось А.К. Котиной, З.Л. Маймин. Этими исследованиями было также установлено повышение плотности нефтей по направлению к нижним частям залежей месторождений Зольный Овраг, Яблоновый Овраг.

Месторождения Самарской Луки, где отмечается дифференциация нефтей внутри залежей, отличаются от типичных платформенных месторождений большей дислоцированностью. Названные исследователи отмечают факт более резкого изменения свойств нефтей на пологих крыльях поднятий по сравнению с крутыми, что объясняется ими относительно более сильным воздействием вод на пологих крыльях ввиду большой площади ВНК. Однако такой вывод противоречит имеющимся данным о различном характере вод на крутых и пологих крыльях указанных поднятий: гидрогеологические данные свидетельствуют о большей активности (в гидравлическом и геохимическом смысле) вод именно на крутых, а не на пологих крыльях.

Дифференциация нефтей внутри залежей в краевых впадинах встречается часто, особенно в массивных залежах (например, Ишимбайское месторождение), но отмечается и в пластовых залежах при их значительной высоте (месторождение Грейам, см. рис. 25).

Представляет значительный интерес фактический материал по месторождениям Азербайджана. Здесь принцип гравитационной дифференциации в общем виде присущ подавляющему числу нефтяных залежей, однако четко проявляется он в очень немногих случаях (как, впрочем, и во всех месторождениях складчатых областей).

Наиболее четко гравитационный принцип распределения нефти по плотности проявляется в пределах залежей месторождения Гюргяны-море. На картах изменения плотности нефтей по горизонтам КС₃ и ПК₂ видно, что наиболее легкие из них приурочены к повышенной

части структуры. Здесь границы зон нефти с разной плотностью почти повсеместно располагаются параллельно изогипсам структуры. При этом необходимо отметить, что такая четкая картина гравитационного распределения нефтей по плотности наблюдается даже при условии дифференциации плотности через довольно малый интервал — $0,005 \text{ г/см}^3$.

Весьма четкая дифференциация нефти по плотности отмечается и в пределах залежей в пластах VIII_1 и VIII_2 Южно-Кушханинской площади. Так, по залежи в пласте VIII_2 несмотря на относительно небольшую высоту (менее 500 м) отмечается возрастание плотности нефти от $0,828 \text{ г/см}^3$ на своде до $0,858 \text{ г/см}^3$ на погружении пласта; содержание смол при этом увеличивается от 5,1 до 14,1 %.

Зависимость свойств нефтей от глубины их залегания в пределах отдельных залежей четко прослеживается на примере некоторых месторождений Днепровско-Донецкой впадины. Здесь возрастание плотности нефтей от свода поднятий к контурной части нефтяной залежи отмечается на Глинско-Розбышевском, Радченковском, Зачепиловском, Качановском месторождениях и др.

Гравитационная дифференциация нефтей в пределах отдельных залежей установлена в большинстве случаев (особенно в месторождениях складчатых областей), однако в ряде залежей зависимость свойств нефтей от глубины их залегания не зафиксирована. Так, на месторождениях платформ Туймазинском и Ист-Тексас несмотря на большие размеры залежи (но малые высоты) нефти по составу относительно однородны.

В качестве примеров можно привести также месторождения Азово-Кубанской впадины, где с изменением абсолютной глубины залегания горизонтов такие свойства нефти, как плотность, содержание асфальтено-смолистых компонентов и бензиновых фракций, не меняются. Аналогичное явление отмечается, в частности, для горизонтов КС_{5-8} и КаС_1 Калинского месторождения.

Отсутствие видимой зависимости свойств нефтей от глубины их залегания в пределах отдельных залежей зачастую связано или с небольшими высотами последних, или, на наш взгляд, с малочисленностью данных.

Следует отметить, что в ряде подобных случаев внутрирезервуарная дифференциация свойств нефти обнаруживается по изменению (увеличению) ее плотности в процессе разработки. При этом возрастание плотности нефти ввиду невысокой степени разработанности пласта нельзя объяснить лишь дегазацией нефти в связи с падением пластового давления; подобное явление связано с движением более тяжелой нефти из опущенных частей структуры.

Одним из параметров нефти, по которому можно проследить изменение свойств нефтей в пределах залежей, является коэффициент светопоглощения K_n

По данным фотоколориметрии наименьшим значением K_n характеризуются нефти на сводах, а наибольшим – вблизи контура нефтеносности (например, на Бавлинском, Арланском, Ярино-Каменноложском, Манчаровском месторождениях в Татарии и Башкирии). Связь величины K_n с расстоянием до ВНК во многих случаях достаточно четкая, например, на Манчаровской группе месторождений она характеризуется значениями K_n от 0,72 до 0,85. Изолинии K_n во многих случаях повторяют рисунок изолиний пласта, а карты K_n отражают структурные особенности месторождений.

Ф.Р. Бабаевым методом инфракрасной спектрометрии были исследованы нефти ряда морских месторождений Азербайджана (Нефтяные Камни, Грязевая Сопка, Банка Дарвина, Артем-море, Гюргяны-море, Сангачалы-море, Дуваный-море). Почти во всех случаях (за исключением месторождения Сангачалы-море) отмечается увеличение оптической плотности нефтей в пределах залежей с глубиной.

Закономерности изменения в залежи параметров нефти, определяемых в пластовых условиях, принципиально не отличаются от рассмотренных выше. Это доказано, например, результатами широкого изучения Е.И. Суханкиным и А.И. Желонкиным свойств нефтей в районах Поволжья и Башкирии.

Исследования Е.И. Суханкина по месторождениям Башкирии показывают, что изменения свойств нефтей в пластовых условиях – плотности, давления насыщения нефти растворенными газами и др. – в общем сходны с изменениями свойств нефтей, определяемых на дневной поверхности. В пластовых условиях от центра залежи к периферии плотность нефтей увеличивается, а газовый фактор уменьшается.

Следует отметить, что несмотря на определенный теоретический и практический интерес изучение зависимости изменения свойств нефтей от условий залегания пласта в большинстве случаев базируется на рассмотрении изменения по площади лишь таких показателей, как плотность, содержание смол, бензина; случаи же изучения показателей группового углеводородного состава нефтей редки.

В общем случае в залежи следует ожидать увеличения содержания метановых углеводородов от пониженной части пласта к повышенной (более отчетливо это будет отмечаться при наличии газовой шапки, так как нефть вблизи последней содержит в растворенном состоянии большое количество низкомолекулярных метановых углеводородов).

Представляет интерес исследование характера распределения в пределах залежей индивидуальных углеводородов, проведенное В.А. Чахмачевым. На Западно-Тэбукском месторождении, приуроченном к своду крупного биогермного массива верхнефранско-фаменского возраста, им было проанализировано изменение состава нефтей в зависимости от положения точки отбора этих нефтей относительно

Таблица 29

Положение скважины относительно ВНК	Номер скважины	Интервал отбора проб, м	$\frac{i-C_{19}}{i-C_{20}}$	$\frac{\Sigma(i-C_{14} - i-C_{20})}{\Sigma(n-C_{14} - n-C_{18})}$	$\frac{i-C_{19} + i-C_{20}}{n-C_{17} + n-C_{18}}$	$\frac{i-C_{19} + i-C_{20}}{\Sigma(i-C_{14} - i-C_{16})}$
Биодеградированные нефти						
В зоне размыва рифа	63	1362–1377	1,2	1,7	2,2	2,1
В зоне ВНК	13	1410–1439	1,2	0,9	1,3	3,5
	213	1465–1481	1,2	0,7	1,2	1,9
	28	1907–1912	1,1	0,6	0,7	2,1
Близко к ВНК	48	1390–1465	1,1	0,8	0,9	2,6
	149	Нет данных	1,1	3,3	3,9	3,3
Неизмененные нефти						
На небольшом удалении от ВНК	35	1893–1909	1,1	0,6	0,8	1,5
На значительном удалении от ВНК	151	Нет данных	1,1	0,4	0,6	1,4
	73	1876–1880	1,1	0,6	0,8	1,1

ВНК. Сопоставление нефтей залежи по составу нормальных и изопреноидных алканов $C_{14} - C_{20}$ показывает явную связь особенностей их распределения с положением относительно ВНК. Нефти, отобранные из зоны ВНК или поблизости от него (на удалении не более 150 м), характеризуются преимущественно высокими значениями отношений содержаний изопреноидных углеводородов и нормальных алканов как в целом для всей гаммы углеводородов $C_{14} - C_{20}$, так и для их узких групп (табл. 29). Наблюдаемые вариации соотношений нормальных и изопреноидных алканов вызваны, по мнению В.А. Чахмахчева, в основном снижением содержания *n*-алканов в нефтях зоны ВНК и близких к ней интервалов.

Прослежена трансформация состава изопреноидных углеводородов в сравнительно низкомолекулярной их части ($i-C_{14} - i-C_{16}$), не затрагивающей пристан и фитан. Величина отношений содержания последних к содержанию изопреноидов $C_{14} - C_{16}$ и *n*-алканов $C_{17} - C_{18}$ наиболее резко меняется при приближении к ВНК, увеличиваясь в 1,5–3 раза в зоне ВНК по сравнению с участками, удаленными от него. На рис. 27 показан характер распределения изопреноидных углеводородов $C_{14} - C_{20}$ в нефтях, не измененных и измененных биодеградацией. В последних наблюдается значительное снижение количества изопреноидов $C_{14} - C_{16}$ и относительное увеличение на этом фоне

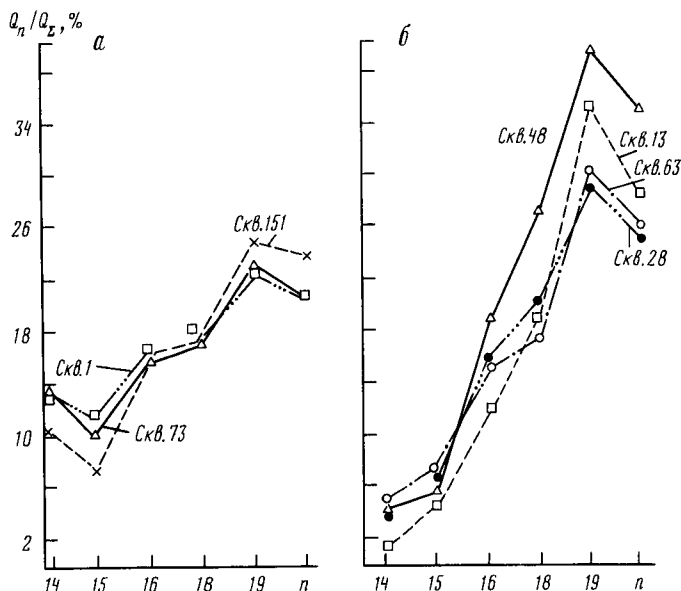


Рис. 27. Кривые распределения изопrenoидных углеводородов $C_{14}-C_{20}$ в нефтях Западно-Тзбукского месторождения (по В.А. Чахмахчеву, 1983 г.).

Нефть отобрана из скважин: а – удаленных от ВНК; б – расположенных около ВНК; Q_n/Q_Σ – отношение углеводородов с разным числом n атомов С в молекуле и суммы изопrenoидов

содержания более устойчивых пристана и фитана. Все это указывает на то, что при прочих равных условиях при гипергенезе в нефтях интенсивно разрушаются более легкие изопrenoиды. Характерно также, что в пределах залежи биodeградация нефти не оказывает видимого влияния на величину соотношения пристан – фитан.

Значительный теоретический интерес и большое практическое значение представляет изучение такого явления, как различие нефтей разных тектонических полей (блоков) одного горизонта при вертикальном разобщении их разрывными смещениями. По существу, в таких случаях в пределах одного месторождения в одном пласте имеется по две и более залежей. Обзор соответствующих данных, проведенный А.А. Карцевым, показывает, что почти всегда нефти, приуроченные к глубокозалегающим тектоническим блокам (сброшенным, поднадвиговым), легче нефтей относительно приподнятых блоков. Подобное явление наблюдается на месторождениях СССР – Сураханском, Бибиэбатском, Локбатанском, Старогрозненском, Глубокий Яр, Макат и др., Венесуэлы – Мене-Гранде, Лас-Крусес-Мануэлес и др. А.А. Карцев объясняет это разницей

температуры, т. е. разной степенью термокаталитической превращенности нефтей.

Как известно, метаморфизм нефтей, или их термокаталитическое превращение, – процесс, происходящий при повышении температуры с погружением пород, вызывающий перераспределение водорода между компонентами нефтей. По А.Ф. Добрянскому, такое перераспределение водорода внутри нефти сводится в основном к накоплению в нефти низкомолекулярных метановых и в подчиненном количестве низкомолекулярных ароматических углеводородов в результате распада высокомолекулярных ароматических, нафтенowych и нафтенно-ароматических углеводородов. Таким образом, низшие фракции нефтей происходят из высших. Общим результатом превращения нефтей вследствие дробления крупных молекул на более мелкие являются деполимеризация и снижение плотности нефтей.

Иллюстрацией оказанного может служить установленное И.С. Старобинцем распределение нефтей разного качества в пределах Кумдагского и Котуртепинского (Ленинского) месторождений Туркмении. Котуртепинское месторождение разбито большим количеством дизъюнктивных тектонических нарушений, обусловивших сложность распределения нефтеносных пластов как по разрезу, так и по площади. На складке выделяются западный, центральный и восточный участки, разделенные тектоническими нарушениями. По мере погружения кровли красноцветной толщи с запада на восток по групповому химическому и структурно-кольцевому составу отмечается тенденция усиления метанового характера нефтей: снижается величина отношения содержаний нафтенowych и метановых углеводородов (Н/М), уменьшается общая цикличность соединений, растет содержание твердых углеводородов (рис. 28). Как свидетельствуют данные И.С. Старобинца по месторождениям Прибалханского района (табл. 30), почти всегда при размещении нефтей по разным сторонам тектонических нарушений более цикличный их тип встречается в приподнятой части складки.

Аналогичное явление отмечается и на некоторых месторождениях Азербайджана.

Зависимость свойств нефтей одноименных горизонтов в тектонически разобренных блоках от глубины их залегания налюдается и на ряде других месторождений СССР. На месторождении Бори-Су (Северо-Вознесенская антиклиналь, Предкавказье) нефть поднадвигового крыла горизонта XII чокракских отложений характеризуется меньшей плотностью – $0,894 \text{ г/см}^3$ и содержит, %: серу 0,25, смолы сернокислотные 35, парафины 5,1; коксуемость ее 3,55 %. Плотность нефти надвигового крыла $0,903 \text{ г/см}^3$, она содержит, %: серу 0,34, смолы сернокислотные 28, парафины 2,5; коксуемость ее 3,15 %.

На Холмском месторождении Краснодарского края нефти

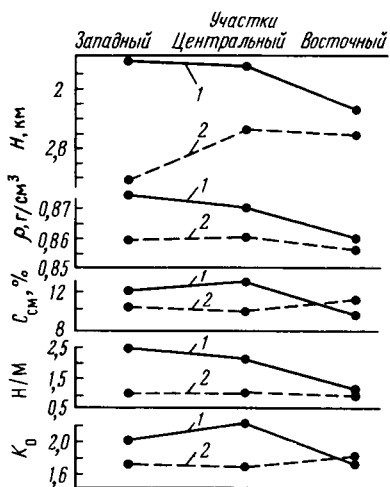


Рис. 28. Кривые изменения свойств нефтей по площади месторождения Котуртепе (по И.С. Старобинцу).

1 – горизонт III (верхний красноцвет); 2 – нижний красноцвет; H – глубина; ρ – плотность нефти; $C_{см}$ – содержание смол силикагелевых; H/M – отношение содержаний нафтеновых и метановых углеводородов во фракции 122–150 °С; K_0 – среднее содержание колец во фракции 250–500 °С

Таблица 30

Месторождение	Н/М во фракции 122–250 °С	
	Нижняя часть разреза	Верхняя часть разреза
Котуртепе, блоки:		
западный – приподнятый	0,9	1,5
центральный – приподнятый	0,96	3,9
восточный – опущенный на 1000 м	0,8	1,9
Западный Челекен, опущенный блок	0,6	0,71
Восточный Челекен (Дагаджик), приподнятый блок	2,04	3,8
Центральный Небитдаг, приподнятый блок	1,43	3,01
Западный Небитдаг, опущенный блок	0,97	1,2
Восточный Кумдаг, приподнятый блок	2,82	1,44
Западный Кумдаг, опущенный блок	0,62	0,73

кумской свиты в более глубоко залегающих отложениях межбросовой зоны и северного крыла относятся к легким (0,848–0,871 г/см³), а приподнятого южного крыла – к тяжелым (0,945 г/см³) (табл. 31).

Некоторые исследователи полагают, что причина различия состава нефтей в разобращенных тектонических блоках заключается в разновременности формирования соответствующих залежей и не связана с глубиной залегания. При длительном формировании залежей состав нефти, поступающей из нефтесборного бассейна, может и не меняться но в результате образования экранирующих разрывов и развития окислительных процессов продолжающаяся миграция сказывается на распределении нефтей с разными свойствами.

Таблица 31

Отложения кумской свиты Холмского месторождения	Интервал перфорации, м	Плотность нефти, г/см ³	Содержание, %				Коксуемость, %
			серы	смола серно-кислотных	асфальтенов	парафинов	
Северного крыла	1112–1103	0,871	0,01	24	0,01	0,01	2,40
То же	1364–1347	0,848	0,35	18	0,01	3,2	2,80
Межбросовой зоны южного крыла	787–802	0,945	0,47	30	0,46	—	3,04

З.А. Табасаранский считает подобный вариант весьма распространенным. В доказательство своей точки зрения он приводит факт наличия на Локбатанском месторождении в горизонте VII более легкой нефти в юго-восточном блоке, относительно приподнятом, но расположенном на пути миграции нефти.

В кумском горизонте восточной части месторождения Глубокий Яр (Кубань) на южном, взброшенном крыле складки обнаружена нефть плотностью 0,937 г/см³, почти лишенная метановых углеводородов, на северном крыле – нефть плотностью 0,82 г/см³ с содержанием в дистилляте 48 % метановых углеводородов. На первый взгляд, нефть южного крыла явно относится к окисленным разностям. В то же время, учитывая, что северное крыло примыкает к нефтесборной площади (Кубанская впадина), а южное крыло отделено от последней тектоническим разрывом, различие нефтей, залегающих в разных блоках, частично можно объяснить и разновременностью, разной длительностью формирования этих залежей.

Подробное рассмотрение фактического материала по месторождениям Апшеронской нефтегазоносной области свидетельствует о том, что указанные факты не так уж редки.

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что в ряде случаев причина различий свойств нефти в разобренных тектонических блоках заключается в разновременности формирования залежей. Однако в этих случаях должен сказываться и такой фактор, как различная мощность покрывки для относительно погруженных и приподнятых блоков залежей.

Определение зависимости изменения свойств нефтей от литологии нефтемещающих пород в пределах отдельных залежей относится к наиболее сложным и трудноразрешимым вопросам нефтяной геологии. Сложность решения этого вопроса состоит в том, что на изменение свойств нефтей в пределах отдельных залежей помимо литологии пород одновременно влияет и ряд других факто-

ров: гравитационная дифференциация нефти, взаимодействие нефти с контурными водами, тектоническая раздробленность месторождения и т. д.

Исходя из общих соображений, можно допустить, что в пределах отдельных залежей при прочих равных условиях должна наблюдаться зависимость между свойствами нефтей и литологией нефтемещающих пород (особенно со степенью их глинистости).

Уменьшение плотности нефти при увеличении глинистости отложений связано как с каталитическими и адсорбционными свойствами глин, с одной стороны, так и с уменьшением проницаемости более глинистых участков, с другой. В последнем случае на участках залежей, характеризующихся повышенной глинистостью, из-за уменьшения проницаемости коллекторов создаются благоприятные условия для сохранения газа и легких компонентов нефти. Кроме того, в таких зонах образуется как бы гидрогеологический экран, нарушающий связь участков повышенной глинистости с пластовой водонапорной системой; застойная гидрогеологическая обстановка будет препятствовать окислению нефти пластовыми водами.

Примеры влияния литологии (глинистости) пород на изменение свойств нефти в пределах отдельных залежей приводятся А.А. Карцевым.

На месторождениях Калифорнии Коалинга, Белридж, Саммерленд наблюдается уменьшение плотности нефти по падению пластов с увеличением глинистости коллекторов. Так, на месторождении Коалинга в песчаниках миоценовой свиты Темблор плотность нефтей уменьшается от $0,93 \text{ г/см}^3$ в зоне мощного развития чистых песков до $0,86 \text{ г/см}^3$ в зоне выклинивания песчаных пропластков, где развиты глинистые пески. Сходная картина наблюдается и на месторождении Белридж. Дж. Тафф объясняет это уходом газа и легких фракций из верхних частей залежей при сохранении их в нижних частях, где возрастает глинистость коллектора, затрудняющая движение флюидов. Однако, по мнению А.А. Карцева, хотя там, безусловно, идет процесс потери нефтями легких частей, считать коллекторы плохо проницаемыми для газа нет оснований. Вполне возможно, что глинистость оказывает здесь и другое влияние – каталитическое, которое может быть относительно более значительным в маломощных выклинивающихся пропластках благодаря меньшей массе содержащейся в них нефти.

На месторождении Кеттлмен-Хилс литологические условия также весьма своеобразны. Вверх по разрезу породы (как коллекторы, так и глины) закономерно становятся все более тонкозернистыми. Верхние глины являются чистыми бентонитами, которые известны как лучшие природные адсорбенты и катализаторы.

Сопоставляя эти факты с постепенным уменьшением плотности

нефтей вверх по разрезу и наличием в верхних частях разреза крайне легких нефтей (плотностью менее $0,75 \text{ г/см}^3$), А.А. Карцев предполагает здесь определенное воздействие литологии на качество нефтей. В верхних горизонтах нефти могли потерять тяжелые полярные компоненты в результате адсорбционных процессов, а также подвергнуться химическому превращению под влиянием катализа, что тоже должно вести к снижению их плотности.

Однако влияние литологического фактора на изменение свойств нефтей отмечается далеко не во всех случаях.

Отдельно стоит вопрос о приуроченности сернистых нефтей к карбонатным породам. По мнению А.А. Карцева, часто наблюдаемое залегание сернистых нефтей в карбонатных породах связано и с коллекторскими свойствами последних, способствующими активной циркуляции воды и тем самым процессу окисления нефти сульфатами. Однако залегание сернистых нефтей в карбонатных породах не является общим правилом. Сернистые нефти могут содержаться и в песчаниках при отсутствии гипсов и ангидритов (представляющих собой особо богатый источник серы), преимущественно в районах с интенсивным развитием дизъюнктивных нарушений в трещиноватых коллекторах. А.А. Карцев считает, что в указанных случаях сернистость нефтей, по-видимому, также в основном обусловлена усиленной циркуляцией вод по трещинам.

Сернистость характерна для многих нефтей, залегающих в песчаниках с аномально повышенной трещиноватостью. Аномально высокая проницаемость может быть обусловлена наличием не только трещин, но и зон несогласий или таких пород, как рыхлые гравелиты. Последние характерны для гигантской Кирикирской залежи в Венесуэле.

Независимо от типа дифференциации нефтей в залежах (увеличение или уменьшение плотности нефтей и соответствующее изменение их других физико-химических свойств с глубиной) в большинстве случаев отмечается изменение свойств нефти в зоне ВНК: происходит резкое возрастание плотности нефти ввиду биохимического взаимодействия последней с законтурными водами. В результате действия сульфатов нефть обогащается тяжелыми полимеризованными преимущественно циклическими компонентами, особенно смолами. Реальность этих превращений в природе доказывается существованием в залежах вдоль контактов с водами зон относительно тяжелых нефтей.

Пределы биохимического окисления нефтей определяются температурными условиями. При этом вполне возможно, что реакция между нефтями и сульфатами может в какой-то мере идти и без участия организмов. Косвенным подтверждением наличия этого процесса являются случаи бессульфатности вод при высокой температуре.

Наличие тяжелой нефти в приконтурной зоне и расслоение нефтей

в залежах – это два разных явления, требующих самостоятельного подхода к их изучению. Влияние краевых вод на изменение свойств нефтей в зоне ВНК констатировано на многих зарубежных месторождениях (в США, Мексике, на Ближнем и Среднем Востоке и в других регионах) и на большинстве месторождений СССР (в Азербайджане, в Краснодарском крае и т. д.). Это явление хорошо изучено и наиболее полно описано на месторождениях Азербайджана. Повышение плотности нефтей в зоне ВНК вследствие ее окисления при взаимодействии с законтурными водами отмечается здесь почти во всех залежах, по которым имеются соответствующие данные.

Как свидетельствует фактический материал по зарубежным и отечественным месторождениям, наиболее ярко окислительные процессы в приконтурной зоне проявляются в залежах с тяжелой высокосмолистой нефтью наftenового типа. В этих случаях плотности нефти по падению пласта возрастает до $0,96 \text{ г/см}^3$, а в некоторых залежах превышает единицу, нефть при этом еще обладает некоторой текучестью. Дальнейшее действие окислительных процессов приводит к еще большему увеличению плотности нефти и потере текучести. При этом меняется и состав вод, в частности, происходит восстановление сульфатов и выпадение карбонатов.

В качестве одного из примеров, характеризующих окислительные процессы в приконтурной зоне в закрытых залежах можно привести кривую изменения плотности нефти свиты ПК Бинагадинского месторождения, нефтяные пески которой выклиниваются на глубине. Здесь плотность нефти, плавно уменьшаясь с глубиной до $0,924 \text{ г/см}^3$ на протяжении всей залежи, в приконтурной зоне (на глубине около 1000 м) резко возрастает, достигая в небольшом интервале глубин $0,957 \text{ г/см}^3$ (рис. 29). В крайней северо-восточной части нефтяной залежи свиты ПК Бинагадинского месторождения в зоне ВНК параллельно контуру нефтеносности узкой полосой располагается зона нефтей, плотность которых ввиду взаимодействия с законтурными водами достигает очень больших величин.

О.К. Зданавичюте, изучая изменение свойств нефтей в залежах Балтийской синеклизы, приводит ряд примеров изменения свойств

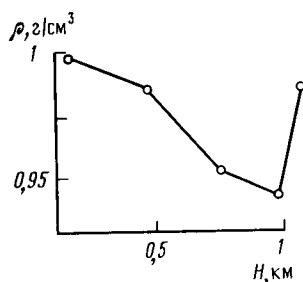


Рис. 29. Кривая изменения плотности нефтей ρ с глубиной H в свите ПК Бинагадинского месторождения (по В.С. Мелик-Пашаеву)

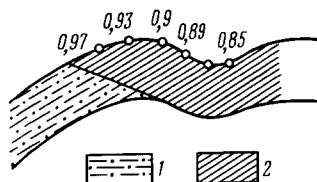
нефтей в зоне ВНК. Например, в залежи Красноборского месторождения содержание асфальтенов в нефтях сводовой части составляет 1,81 %, а в зоне ВНК резко возрастает до 9,11 %. На Ушаковском месторождении содержание серы в нефти в сводовой части залежи составляет 0,08 %, а в зоне ВНК возрастает до 0,23 %. О.К. Зданавичюте также делает вывод о том, что в залежах Балтийской синеклизы ввиду небольших их высот и небольшой плотности нефтей влияние процесса гравитационной дифференциации незначительно, изменение нефтей здесь обусловлено их окислением в зоне ВНК.

Шнурковая залежь Буш-Сити в США (шт. Канзас) также может служить характерным примером утяжеления нефтей вблизи их контакта с водой (рис. 30). На месторождении Хоккинс (шт. Техас) нефть залегает в песчанике Вудбайн (верхний мел). Плотность ее меняется от 0,87 г/см³ в верхней части до 0,96 г/см³ в нижней части нефтяного пласта, где встречена тяжелая нефть с такой высокой вязкостью, что она практически неподвижна.

На Краснокамском месторождении (Урало-Поволжье) на контакте нефти с водой отмечается зона тяжелой нефти мощностью 10 м, которая, образуя барьер, препятствует влиянию пластовых вод на залежь.

На многих залежах Внутренней зоны Предкарпатского прогиба от свода к крыльям увеличивается содержание в нефти асфальтено-смолистых веществ, особенно наглядно это наблюдается в складке Глубинной Битковского месторождения. Количество асфальтенов по направлению от свода к ВНК возрастает от десятых долей процента до 3–6 % и более. Увеличение вязкости и адсорбционные свойства асфальтенов в десятки раз снижают подвижность нефти в пластовых условиях, что приводит к samozапечатыванию залежей и способствует их сохранению от разрушения законтурными напорными водами. Нефть с содержанием асфальтенов свыше 5 % в слабопроницаемых уплотненных коллекторах на крыльях структуры продвигается при очень больших депрессиях, т. е. при больших перепадах давления на небольшом расстоянии, что возможно только при вскрытии пласта скважиной. Так как продвижение подобных нефтей в процессе формирования или разрушения залежей в значительной степени затруднено или почти невозможно, зачастую по месту их нахождения можно судить о первоначальной величине залежей до начала их разрушения или осложнения тектоникой.

Рис. 30. Изменение плотности нефти на месторождении Буш-Сити (по Х. Чарлзи).
1 — вода и эмульсия; 2 — нефть



Представляют интерес наблюдения Х.К. Касимова, отметившего на некоторых месторождениях Средней Азии увеличение к контуру нефтеносности содержания в нефти таких микроэлементов, как свинец, цинк, серебро и медь. Наиболее логичный вывод отсюда – относительное концентрирование микроэлементов на контакте нефть – вода и новообразование металлоорганических соединений в нефтях.

Некоторые геологи полагают, что полоса асфальтизации в подобных залежах может быть достаточно широкой, и на этом основании считают необходимым различить в пределах нефтяной залежи два контура – контур подвижной нефти и контур нефтеносности. При этом имеется в виду, что полоса между двумя указанными контурами содержит исключительно малоподвижную нефть, за которой вновь возможно обнаружение подвижной нефти. Однако, как справедливо указывал В.С. Мелик-Пашаев, подобное представление при существующей точке зрения о развитии окислительных процессов в краевых частях залежей неправдоподобно. В пределах одной и той же нефтяной залежи в краевой ее части вне зависимости от того, обнажаются на поверхности пласты или нет, должна располагаться наиболее тяжелая нефть.

Резкое возрастание плотности, как было указано, обуславливается процессами, происходящими при непосредственном контакте пластовых вод и нефти. Поэтому полоса тяжелой вязкой нефти или, в частном случае, битуминозных пород при значительных углах падения пластов не бывает широкой, так как в противном случае она являлась бы препятствием для непосредственного контакта нефти и пластовых вод.

Так, анализ геолого-промысловых данных по скважинам Кузьминского месторождения, расположенного в пределах Васильевско-Майкорского вала Верхнекамской впадины, проведенный В.И. Азаматовым, Е.В. Кучеруксм, В.Д. Спасько, показал, что тощина битумной зоны выдержана в пределах 4–7 м на всех ее участках.

Существование окисленных зон в залежах в известном смысле можно рассматривать даже как препятствие окислению нефти в остальных частях этих залежей. При этом, естественно, наличие утяжеленной окисленной нефти в краевых частях залежей возможно лишь при существовании явно выраженной гидродинамической связи между нефтяной залежью и пластовыми водами. При исследовании нефтей башкирского яруса Покровского месторождения С.П. Максимовым и Р.Г. Панкиной было установлено однообразие их свойств в различных частях залежи. Предположение об отсутствии здесь влияния пластовых вод подтвердилось промысловыми данными: залежь оказалась запечатанной и непосредственный контакт нефти с пластовыми водами отсутствовал. В то же время исследование нефтей бобринского горизонта (пласт B_2) этого же месторождения показало

наличие легких разностей нефтей в сводовой части залежи и тяжелых в зоне ВНК.

В заключение следует остановиться на одном замечании Н.Б. Васоевича. Нередко при рассмотрении характера изменения нефти от головной части залежи (или от ее центра у свода) к краевому контакту с водой приходится вводить обратную поправку – на усиление процессов катагенеза, связанное с погружением пласта (а следовательно, и с ростом температуры). В отдельных случаях, например для пластов, испытывающих значительное погружение на крыльях, или там, где по тем или иным причинам не было окислительных процессов, эта поправка может оказаться или более значимой, чем поправка на окисление, или даже единственной.

Исследование зависимости изменения свойств нефтей в пласте, выходящем на дневную поверхность, от условий его залегания представляет определенный теоретический и практический интерес, так как этот вопрос освещен слабо ввиду ограниченного числа объектов, которые можно изучать. Среди работ, посвященных этой проблеме, следует отметить в первую очередь исследования М.В. Абрамовича, Б.М. Саркисяна, А.А. Карцева, А.С. Гаджи-Касумова.

В ряде случаев (калифорнийские месторождения Мидуэй-Сансет, Маккитрик, Коалинга, Саммерленд) увеличение плотности нефти вверх по восстанию пластов при приближении к выходам их на поверхность и запечатывание в головной части асфальтом объясняется уходом легких частей нефти и влиянием окислительных процессов. В других случаях отрицательные градиенты, хотя и не приурочены к выходящим на поверхность пластам, но также объясняются процессами улетучивания легких фракций и окисления, происходящими преимущественно на сводах антиклинальных складок, сильно нарушенных тектоническими разрывами. Классическими примерами являются чокракские пласты Старогрозненского месторождения, некоторые залежи месторождений Азербайджана, например, в калинской свите месторождения Нефтяные Камни, в горизонте II-КС площади Бузовно-Южное Бузовны-Маштагинского месторождения и др. По горизонту I-ПТ Кюровдагского месторождения, несмотря на общую закономерность увеличения плотности нефти по мере приближения к ВНК, отмечается рост плотности нефти и в присводовой части структуры. Объясняется это тем, что напорные пластовые воды, влияние которых проявляется в сводовой части залежи преимущественно в зонах, прилегающих к разрывным нарушениям, оказывают на залежь интенсивное биохимическое воздействие.

§ 2. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ГАЗОВ

Содержание отдельных компонентов в газах нефтяных, газоконденсатных и газовых залежей изменяется в довольно широком диапазоне в зависимости от различных геологических и геохимических условий.

Следует отметить, что наблюдающиеся различия содержания тяжелых углеводородов в природных газах, особенно в высокопроницаемых коллекторах, гораздо менее значительны, чем в газах, сопутствующих нефти.

Состав газов газонефтяных и нефтегазовых залежей иногда характеризуется большой неоднородностью. Так, в залежах горизонта VII структур антиклинальной зоны Кянизадаг – о-в Булла изменение состава газа в зависимости от гипсометрического положения залежи наблюдается достаточно отчетливо. Газы присводовой части залежей характеризуются повышенным содержанием метана (90,4–94,5 %) и пониженной концентрацией суммы ТУ (4–8,33 %), а также углекислого газа (0,1–0,51 %); обратная картина (метан 84–87,5 %, сумма ТУ 11,23–14,41 %, углекислый газ 0,6–2,03 %) отмечается в погруженных частях залежи.

Как отмечают А.К. Карпов и В.Н. Раабен, в ряде случаев в пределах отдельных газовых залежей месторождений СССР снизу вверх отмечается увеличение концентрации наиболее легких, менее адсорбционно активных и более подвижных компонентов смеси. Так, в пределах сеноманской залежи Уренгойского месторождения концентрация тяжелых углеводородов увеличивается к подошвенной части по простиранию структуры от южной зоны, в которой содержание тяжелых углеводородов не превышает 0,11 %, к ее северной зоне, где их концентрация достигает 0,5 %. По мнению названных исследователей, эта закономерность, видимо, связана с общим наклоном продуктивных пластов и газоводяного контакта в северо-восточном направлении и указывает на направление фильтрации газа при формировании залежи. Содержание азота в газах сеноманской залежи изменяется по площади в пределах от 0,6 до 3,7 %. Наиболее высокие его концентрации установлены в скважинах, расположенных в контурных частях структуры и в зонах газоводяного контакта.

В пределах газовой залежи горизонта II (триаса) Средневилюйского месторождения по погружению залежи отмечается увеличение содержания этана, пропана и более тяжелых углеводородов, общая концентрация которых достигает 30 %.

В.Е. Нарижная на материалах месторождений Средней Азии отмечает в ряде случаев закономерное утяжеление газа на погружении горизонта в пределах одной залежи или в более погруженной части залежи по сравнению с более приподнятой: газы меловых отложений в

Восточном поднятии месторождения Майлису IV по сравнению с Западным или в прогибе между двумя куполами меторождения Газли. По мнению В.Е. Нарижной, в таких случаях наряду с тектоническим фактором на состав газов оказывают влияние и другие факторы, в частности, контурные воды.

На Чусовском месторождении (Волго-Уральская провинция) от верхней к нижней части массивной нефтяной залежи, приуроченной к рифу, относительное содержание метана в растворенных газах падает, а содержание ТУ растет. Имеются примеры и незакономерных изменений. В некоторых залежах, например на Ишимбайском месторождении (тоже в рифовом массиве), наоборот, наиболее сухие газы находятся в периферийных частях, вблизи ВНК.

В некоторых газовых залежах в одних частях преобладает метан, а в других – азот, например, на Мельниковском месторождении Украины. В гигантской нефтегазовой залежи Панхэнгл-Амарилло в США (со значительным преобладанием газа) отмечается обогащение азотом и сероводородом участка, примыкающего к ГВК.

Газ, полученный из сводовых скважин Каневского месторождения (Предкавказье), содержит 2,4 % азота, а из приконтурных – 1,11–1,81 %. На Березанской площади (Предкавказье) газ в своде поднятия также отличается от газа крыльевых частей повышенной концентрацией азота (1,3–1,7 по сравнению с 0,81–1 %).

В залежах Староминского, Каневского, Челбасского, Березанского, Майкопского и Некрасовского месторождений (Предкавказье) гравитационная дифференциация газов, т. е. увеличение их плотности по мере приближения к ГВК, прослеживается достаточно четко. Например, на Староминской площади в направлении от свода к контуру уменьшается содержание азота (2,4–1,01 %), метана (85,67–82,3 %) и увеличиваются относительная плотность газа (0,667–0,723), концентрации этана (6,84–7,49 %), пропана (2,31–3,8 %), бутанов (0,36–2 %) и фракции C_5 + высш. (2,02–3 %). Содержание углекислого газа не меняется (0,4 %).

Следует отметить, что эффект гравитационного разделения газов, как и нефтей, во многом зависит от высоты залежи. По данным А.Н. Резникова, наиболее отчетливо различаются газы в залежах сводовых и крыльевых частей Староминского, Каневского и Челбасского месторождений на Кубани, высота залежей которых составляет 133–163 м. Менее значительно различаются газы соответствующих частей залежей Березанского и Майкопского (объект III) поднятий, высота залежи которых 100–115 м. В залежах высотой 35–76 м на месторождениях Крыловском, Сердюковском, Усть-Лабинском и др. гравитационное разделение газов почти не улавливается.

Несомненный интерес представляют исследования характера изменения в залежах величины отношения содержаний нормальных

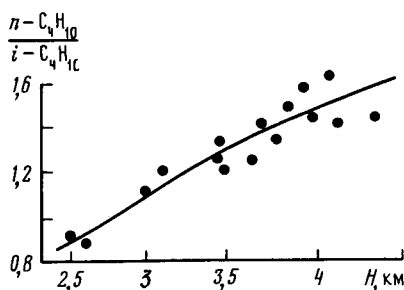


Рис. 31. Кривая изменения величины отношения $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ с глубиной H в пределах залежи горизонта VII месторождений Сангачалы-море — Дуванного-море — о-в Булла

метановых углеводородов и их изомеров на примере месторождения Сангачалы-море — Дуванного-море — о-в Булла. Так, в попутных газах горизонта VII отношения $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ и $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ меняются соответственно в пределах 0,62–1,59 и 0,25–0,86. Установлено, что с глубиной залегания вмещающих пород исследуемого месторождения, разница в высотах отдельных поднятий которого превышает 1500 м, наблюдается увеличение отношения содержаний n -бутана и изобутана (рис. 31). Причем отмеченная закономерность прослеживается в пределах не только отдельных поднятий месторождения, но и каждого тектонического блока. Так, если в повышенных частях северо-западного, центрального и юго-восточного полей площади Дуванного-море это отношение составляет соответственно 1,26, 0,92 и 1,21, то вниз по падению пород оно увеличивается соответственно до 1,58, 1,41 и 1,58. На площади о-ва Булла отношение содержаний n -бутана и изобутана изменяется от 1,5 до 1,64.

По данным А.К. Карпова и В.Н. Раабена, однородность состава газов по площади отмечается в пределах залежей триасовых отложений (за исключением горизонта П) Средневилюйского месторождения, парфеновского горизонта Марковского месторождения, в пределах каждого горизонта месторождения Газли и т. д. В последнем случае однородность состава газов в пределах залежей обусловлена литологическим составом и хорошей проницаемостью коллекторов-песчанников.

Однако В.Е. Нарижная для месторождения Газли отмечает все же небольшую тенденцию к утяжелению газов в прогибе между двумя поднятиями, а также на погружении горизонта; газы более приподнятого западного блока легче, чем восточного, последнее в большей мере характерно для верхних горизонтов.

Кроме того, по В.Е. Нарижной, при прочих равных условиях в высокопроницаемых породах газы более однородны. Так, в верхних горизонтах месторождений Западного Узбекистана однородность состава газа согласуется с высокой проницаемостью и сходством свойств пород, слагающих эти горизонты на большой территории.

Коллекторами являются преимущественно средне- и мелкозернистые песчаники. В нижнемеловых отложениях неоднородность состава газа сочетается с появлением здесь наряду с песчаниками значительного количества алевролитовых разностей и глин, с повышением карбонатности пород, значительно ухудшающих их коллекторские свойства.

На примере месторождений Джаркак-Сарыташского поднятия было показано, что окислительные процессы с образованием неуглеводородных и особенно кислых компонентов протекают более интенсивно вблизи тектонических нарушений.

Как отмечает В.Е. Нарижная, продукты окислительного процесса в газах – сероводород и углекислый газ – в максимальных количествах встречаются на контакте с пластовыми водами: это свидетельствует о том, что агентом-окислителем является вещество, содержащееся в воде. В качестве агента-окислителя вступает ион SO_4^{2-} контурных вод; доказательством этого служит закономерная связь содержаний продуктов окисления в газах – H_2S и CO_2 , как друг с другом, так и с содержанием иона SO_4^{2-} в водах.

При наличии условий, благоприятных для развития окислительных процессов под влиянием сульфатных контурных вод, изменение состава газа более заметно в карбонатных коллекторах по сравнению с песчано-глинистыми.

Интересно проследить характер изменения содержаний H_2S и CO_2 в газах Оренбургского месторождения (по данным А.К. Карпова, В.Н. Раабена). Здесь содержание H_2S в газе изменяется в пределах 1,3–5 % по площади и глубине залежи: в центральном приподнятом участке площади – 1,3–1,7 %, на восточном участке – 4–5 %, на западном – 2–3 %. Содержание H_2S в поперечном разрезе площади возрастает в направлении к краевым участкам залежи. Изменение концентрации H_2S установлено во всех областях падения крыла и связано со степенью крутизны его падения. Соответственно изменению содержания H_2S в газах меняется и содержание в них CO_2 – возрастает от 0,7 до 1,1 % на западном и центральном участках, до 3,2 % на восточном крыле.

На примере Оренбургского месторождения К.С. Басниевым проанализирована пространственная неравномерность распределения в объеме залежи неуглеводородных компонентов газа, в первую очередь сероводорода, а также гелия. Такой анализ важен для определения запасов разных компонентов газа и для прогноза изменений их концентраций в процессе разработки.

§ 3. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ КОНДЕНСАТОВ

Изучение характера изменения свойств газоконденсатов в пределах залежей встречает ряд трудностей, обусловленных спецификой формирования и разработки газоконденсатных месторождений. Как будет показано в гл. VIII, необходимым условием такого исследования является сопоставление данных о свойствах газоконденсатов лишь для начального, причем кратковременного периода разработки, в то время как для нефтяных залежей возможно сопоставление анализов для гораздо более широких интервалов времени.

Различия свойств газоконденсатов в пределах одной залежи зависят от тектонического строения месторождения, углов падения пластов и высоты залежей, обуславливающих разность пластовых давлений в различных точках залежи. Указанные закономерности видны на примере газоконденсатных месторождений Азербайджана – Зыринского и Карадагского.

Изменение плотности конденсата по площади залежи горизонта ПК-верхи Зыринского месторождения (на одну и ту же дату отбора проб) иллюстрируется рис. 32, а.

Залежи Карадагского месторождения характеризуются крутыми углами падения пластов и большими высотами залежей – до 2000 м, поэтому характер изменения плотности конденсата (рис. 32, б – на начальную дату разработки) по площади залежей будет отличаться от такового Зыринского месторождения.

Подобные изменения свойств конденсатов в пределах залежи отмечаются и на ряде других газоконденсатных месторождений СССР, например, в Средней Азии (рис. 33). По данным И.Д. Чапалы, на месторождениях Средней Азии от сводовой части залежей к прикон-

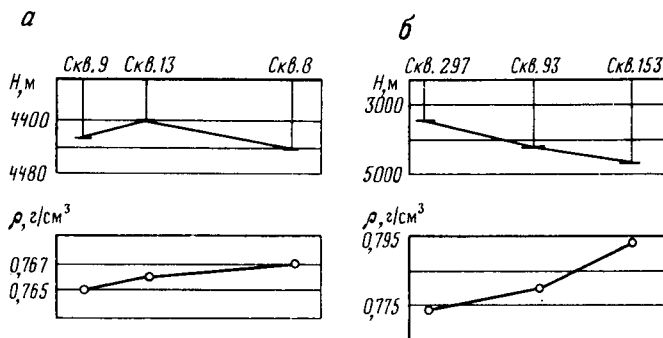


Рис. 32. Кривая изменения плотности конденсата ρ с глубиной H в пределах залежи свиты ПК-верхи Зыринского (а) и Карадагского (б) месторождений

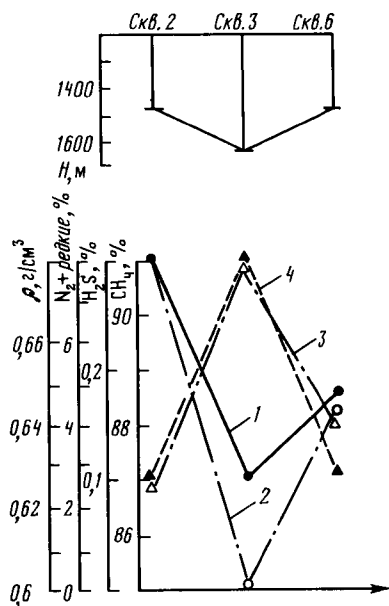


Рис. 33. Кривые изменения свойств газа с глубиной H в пределах газоконденсатной залежи горизонта XV Учкырского месторождения (по И.С. Старобинцу): 1 — CH_4 ; 2 — N_2S ; 3 — N_2 + редкие; 4 — плотности ρ

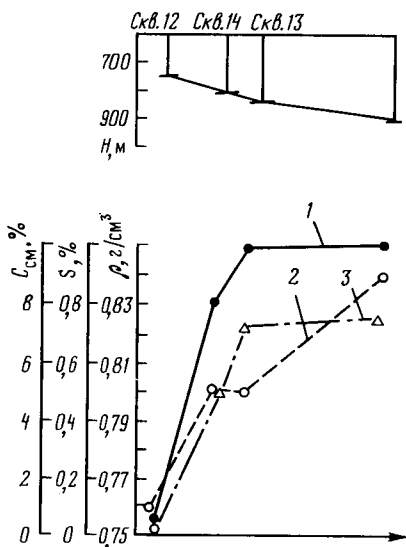


Рис. 34. Кривые изменения свойств нефтей с глубиной H в пределах горизонта XV Джаржакского месторождения (по И.С. Старобинцу): 1 — плотности ρ ; содержания: 2 — S, 3 — силикагелевых смол $C_{\text{см}}$

турной в конденсатах увеличивается содержание ароматических углеводородов и сернистых соединений, в значительной части представленных меркаптанами. Для газоконденсатных залежей с нефтяной оторочкой (например, пласт XV Джаржакского месторождения) влияние последней сказывается в наибольшей степени, причем, судя по росту смолистости и сернистости нефтей (рис. 34), большое значение имеют окислительные процессы. Увеличение плотности конденсата от свода крутопадающего газоконденсатного пласта к его погруженной части объясняется в основном большей возможностью растворения в газе высококипящих углеводородов в результате повышенного пластового давления на погружении складки. Вследствие ретроградных процессов высококипящие углеводороды в первую очередь выпадают из газа, в связи с чем изменение плотности конденсата в пониженной части пласта будет происходить интенсивнее, чем на своде складки. Следовательно, в процессе разработки газоконденсатной залежи различие в свойствах конденсатов в разных частях

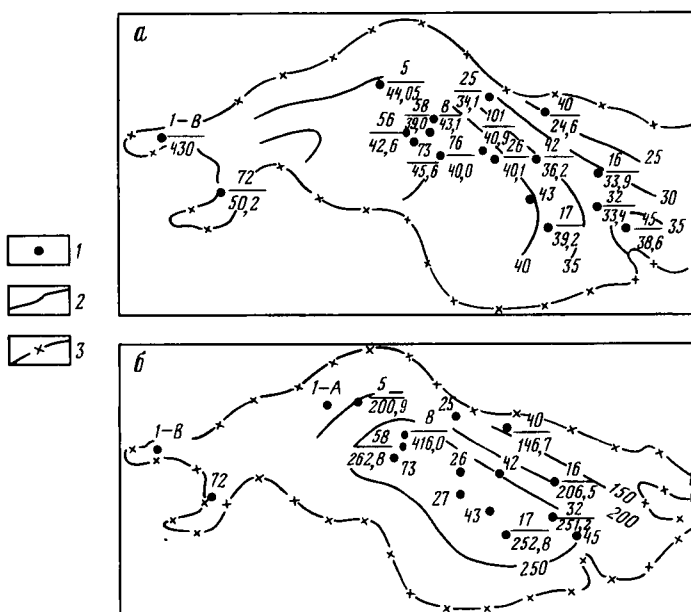


Рис. 35. Схемы распределения $H_2S + CO_2$ (а) и потенциального содержания $C_5 +$ + высш. (б) в пластовой смеси Астраханского месторождения (по В.И. Лапшину и др., 1987 г.).

1 - скважины: числитель - номер скважины, знаменатель - содержание кислых компонентов, % (а) и $C_5 +$ высш., см³/кг (б); 2 - изолинии содержания кислых компонентов, % (а) и $C_5 +$ высш., г/см³ (б); 3 - контур нефтеносности

залежи вследствие нивелирования содержания высококипящих углеводородов и величины пластового давления будет постепенно затухиваться.

Изучение характера распределения компонентов пластовой смеси Астраханского газоконденсатного месторождения (по данным В.И. Лапшина, Н.И. Воронина, В.Ф. Лактужиной, В.В. Сердюкова) показало (рис. 35), что между содержанием кислых компонентов (H_2S и CO_2) и жидких углеводородов ($C_5 +$ высш.) существует прямая корреляционная связь, а между концентрацией метана и кислых компонентов - обратная. Несмотря на условный характер, эти связи в известной мере определяют закономерности площадного распределения компонентов пластовой смеси Астраханского газоконденсатного месторождения. Так, в центральной и западной частях месторождения содержание суммы кислых компонентов максимально и составляет 45-50 %, в восточной периферийной части месторождения эта величина снижается до 25-33 %. Одновременно максимальное содержание

метана (55–65 %) отмечается в восточной части залежи, в центральной и западной частях месторождений оно снижается до 45–50 %.

Контрольные вопросы

1. Какие Вы знаете типы дифференциации нефтей внутри залежей?
2. Какой тип дифференциации нефтей в пределах залежей наиболее распространен и почему?
3. Как изменяются свойства нефтей по высоте залежей?
4. Как изменяются свойства нефтей в зоне водонефтяного контакта и почему?
5. Какие факторы влияют на степень гравитационной дифференциации нефтей в пределах залежей?
6. Чем объясняется различие свойств нефтей разных тектонических блоков при вертикальном их разобщении разрывными смещениями?
7. Чем может быть обусловлена сернистость нефтей?
8. Чем вызываются отрицательные градиенты изменения плотности нефти с глубиной в залежах?
9. Как изменяется состав газов в пределах залежи?
10. От чего зависят различия свойств газоконденсатов в пределах залежей?

Глава VII

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ЗА РАЗРАБОТКОЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

§ 1. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ, ГАЗОВ И КОНДЕНСАТОВ В ПРОЦЕССЕ РАЗРАБОТКИ ЗАЛЕЖЕЙ

Распределение нефтей с разными свойствами в пределах одного и того же пласта определяется геологическими условиями его залегания. Кроме того, свойства нефтей изменяются при разработке и эксплуатации залежей. Изучение этих изменений имеет большое практическое значение.

Свойства нефтей при разработке залежей изменяются как при перемещении нефти из залежи к забою скважины, так и при некоторых физических и химических процессах, ведущих к перестройке вещества. В первом случае речь идет об изменении лишь нефтей, получаемых из скважин, а во втором случае – об изменении нефтей залежи в целом.

Когда говорят только об изменении свойств нефти вследствие перемещения, то обычно имеют в виду повышение со временем плотности нефти в скважинах: из периферийных частей залежи поступает нефть большей плотности. Такое явление отмечается в

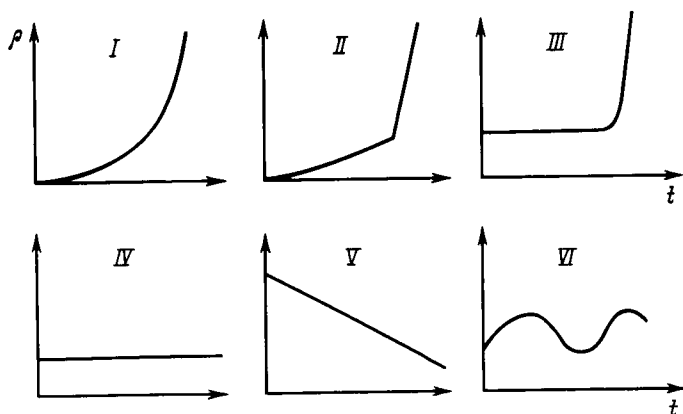


Рис. 36. Принципиальная схема изменения плотности нефти в скважинах при разработке залежей для разных типов (I–VI) дифференциации нефти (при центростремительном перемещении нефти) (по А.А. Карцеву, 1980 г.).
 ρ — плотность нефти; t — время

залежах, где природные различия (дифференциация) нефтей характеризуются I, II и отчасти III типами (рис. 36), а эти типы дифференциации в своей совокупности в общем преобладают. При IV типе дифференциации изменения свойств нефтей вообще не происходит, при V они будут обратными (т. е. плотность снижается во времени), при VI — незакономерными. Все это справедливо при условии, что нефть движется в залежи центростремительно; при центробежном же движении, что вероятно в случае режима газовой шапки, центрального внутриконтурного заводнения и т. д., изменения должны быть противоположного характера.

Кроме того, изменения нефтей могут происходить в результате потерь легких фракций при длительной разработке (повышение плотности нефти), окисляющего действия вод (повышение плотности нефти), адсорбционной очистки в процессе перемещения нефти по пласту (уменьшение плотности нефти вследствие потерь асфальтено-смолистых компонентов) и некоторых других процессов. Чаще всего при длительной разработке залежей отмечается повышение плотности нефтей и соответствующие изменения других физико-химических свойств.

Повышение плотности нефти в процессе разработки залежей даже за относительно небольшой период времени может быть весьма существенным. Так, при разработке залежи свиты ПК Чахнаглярского месторождения всего за 6 лет в двух скважинах было отмечено постепенное увеличение плотности нефти соответственно от 0,905 до 0,922 г/см³ и от 0,909 до 0,928 г/см³. В результате разработки залежи

горизонта I месторождения Кюровдаг в скв. 6 за 17 лет плотность нефти увеличилась с 0,909 до 0,932 г/см³.

Наиболее интенсивное изменение свойств нефтей при разработке происходит на месторождениях геосинклинальных областей. Значительное повышение плотности нефтей во времени обусловлено интенсивной их дифференциацией в пределах залежей при больших высотах последних (при последующем перемещении нефтей в процессе разработки). Интенсивное уменьшение плотности нефтей в процессе разработки наиболее существенно проявляется в залежах, выходящих на поверхность (которые встречаются лишь на месторождениях геосинклинальных областей).

Отсутствие заметного изменения свойств нефтей при разработке месторождений обычно обуславливается небольшой высотой залежей (т.е. незначительной дифференциацией свойств нефтей) или кратковременным периодом разработки, когда роль указанных факторов еще незначительна.

Следует отметить, что на месторождениях, характеризующихся большими высотами залежей, а следовательно, и значительной дифференциацией свойств нефти, темпы изменения плотности нефти в различных частях залежи будут неодинаковыми. С увеличением продолжительности разработки залежи или же при активном передвижении ВНК повышение плотности нефти в сводовых частях таких залежей будет более существенным, чем у контура. Например, А.С. Гаджи-Касумовым установлено, что при разработке горизонтов КС месторождения Балаханы-Сабунчи-Раманы плотность нефтей в скважинах приконтурной зоны залежи возрастает во времени значительно медленнее, чем в скважинах присводовой части месторождения. Следует отметить, что повышение плотности нефтей в процессе разработки вызывает и соответствующие изменения других ее свойств.

Анализ большого фактического материала по многим месторождениям страны свидетельствуют о том, что изменения свойств нефтей в процессе разработки некоторых месторождений и даже пластов зачастую носят неоднозначный характер. На примере Бузовны-Маштагинского, Бинагадинского и Калинского месторождений А.С. Гаджи-Касумовым показано, что в процессе разработки отмечается незакономерное, скачкообразное изменение свойств нефтей, в основном объясняемое последовательным движением нефти в залежи в разных направлениях.

Известно, что в зависимости от интенсивности эксплуатации и от некоторых других причин скважины в течение срока эксплуатации могут работать при разных режимах. Например, если на начальном этапе разработки залежей приток нефти к забою скважин осуществляется под давлением газа, заключенного в газовой шапке, то на последующих этапах при истощении энергии газовой шапки приток будет

происходить также под напором контурных вод. Далее нефть может двигаться под преобладающим давлением растворенного газа, а спустя еще некоторое время режим растворенного газа может уступить место водонапорному режиму и таким образом различные режимы будут чередоваться в течение нескольких лет. В зависимости от этого нефть будет двигаться к забою скважины по разным направлениям, т. е. то вниз по падению, то вверх по восстанию пласта. Поэтому в разное время скважина будет давать нефть различной плотности, в результате чего и наблюдается скачкообразное, незакономерное изменение свойств нефтей в течение периода эксплуатации.

На величину плотности нефти оказывает влияние ряд технических факторов, в том числе способ эксплуатации.

Увеличение плотности нефти и соответствующие изменения других ее физико-химических свойств в процессе разработки залежей – достаточно хорошо изученное явление. Известны и факторы, обуславливающие эти изменения. В литературе описано достаточно много примеров повышения плотности нефтей во времени, чего нельзя сказать о фактах уменьшения плотности нефтей в процессе разработки залежи.

Уменьшение плотности нефтей из-за одновременного вступления в эксплуатацию разнородных коллекторов с различной проницаемостью, содержащих нефть разной плотности, было впервые выявлено А.С. Гаджи-Касумовым на примере диатомовой свиты Бинагадинского и Чахнаглярского месторождений. В дальнейшем было установлено, что в горизонтах, представленных часто переслаивающимися песками, алевроитами и глинами, уменьшение плотности нефти в процессе разработки и соответствующие изменения других показателей физико-химических свойств – явление довольно распространенное.

Очевидно, что при регулярном отборе проб нефтей из отдельных горизонтов в процессе разработки установление уменьшения их плотности (при соответствующей геолого-эксплуатационной характеристике объекта) в ряде случаев может служить признаком истощения пластовой энергии наиболее проницаемых песчаных прослоев. Следовательно, появляется возможность своевременно намечать проведение в скважинах тех или иных геолого-технических мероприятий.

Особо следует рассмотреть вопрос о характере изменения во времени свойств нефтей нефтяных оторочек газоконденсатных залежей. Анализ фактического материала показывает, что в большинстве случаев в процессе разработки плотность нефти нефтяной оторочки повышается.

В процессе разработки нефтяных залежей происходят изменения в составе попутных газов. Известно, что при контакте углеводородных газов с нефтями первыми растворяются тяжелые углеводо-

роды (пропан и выше), а затем, при повышении давления, – метан и этан. На изменение состава попутных газов наибольшее влияние оказывает обратный процесс, когда при снижении пластового давления в нефтяной залежи первыми высвобождаются из растворенного состояния наименее растворимые газы (метан), а затем (при дальнейшем снижении давления) происходит выделение более растворимых газов.

Наибольший объем обобщенного и проанализированного фактического материала по этому вопросу получен на длительно разрабатываемых месторождениях Апшеронского полуострова. Здесь при снижении пластового давления состав пластового газа резко меняется. В первую очередь из нефти удаляются азот и метан, а затем тяжелые углеводороды. При этом содержание CO_2 возрастает.

В частности, на Калинском месторождении в первый период насосного способа эксплуатации в условиях резко сниженного пластового давления, когда из нефти начинает выделяться этан, содержание последнего в попутном газе возрастает более чем в 3 раза. На примере месторождений Азербайджана доказано, что химический состав газа одного и того же горизонта в процессе разработки непрерывно изменяется, при этом в зависимости от темпов падения пластового давления уменьшается процентное содержание метана за счет увеличения доли тяжелых углеводородов и углекислого газа. Например, по горизонтам IV и V Сураханского месторождения через несколько лет после начала разработки уже в условиях резко сниженного пластового давления в газах глубиннонасосных скважин, произошло значительное уменьшение содержания метана – с 92 до 50,8 % и увеличение содержания углекислого газа – с 2 до 40,4 %. Интересно отметить, что по Карачухурскому месторождению содержание углекислого газа в период фонтанирования по истечении всего лишь года после начала эксплуатации возросло в среднем с 2 до 7 %.

Увеличение содержания гомологов метана в попутном газе в течение даже короткого промежутка времени установлено И.С. Старобинцем и на ряде других месторождений, например, Небитдаг. Здесь при одном и том же способе эксплуатации за один год содержание гомологов метана возросло с 2 до 5 %.

Представляет определенный практический интерес увеличение содержания углекислоты в газах со временем. Сущность этого явления в свое время была освещена в работе Ю.Г. Мамедалиева и Л.А. Потоловского, которые объясняют выделение углекислого газа в свободное состояние после довольно значительного снижения пластового давления высокой его растворимостью в пластовых условиях. Необходимо отметить, что увеличение содержания углекислоты в составе попутных газов при падении пластового давления отмечается практически во всех продуктивных объектах.

По месторождениям Азербайджана кривые зависимости содержания углекислоты в попутных газах от пластового давления, а также карты распределения этого компонента отчетливо показывают, что в газах пластов, раньше введенных в разработку и характеризующихся значительным снижением пластового давления, процентное содержание углекислого газа более высокое. Таким образом, характер распределения углекислоты в попутном газе отражает темпы и этапы разработки пластов. Следует отметить, что если в результате искусственного воздействия на нефтяные объекты пластовое давление повышается или стабилизируется, то соответственно стабилизируются и темпы изменения состава газов.

Однако увеличение количества углекислоты в попутном газе может быть обусловлено не только выделением ее из нефти. Так, по данным В.С. Мелик-Пашаева, в процессе разработки залежи нефти майкопской свиты Сиазанского месторождения отмечалось увеличение содержания CO_2 с повышением степени обводненности скважин, что в данном случае объяснялось выделением углекислого газа, растворенного в пластовых водах. Подобное повышение газовых факторов в сильно обводненных скважинах наблюдалось на поздней стадии разработки нефтяных горизонтов чокракских и караганских отложений в Чечено-Ингушской АССР.

Увеличение содержания CO_2 может происходить и при воздействии вод на нефтяную залежь.

По вопросу о влиянии способа эксплуатации на состав попутного нефтяного газа имеются довольно скудные данные. Все же следует упомянуть, что на Небитдагском месторождении при переходе от фонтанного способа эксплуатации к насосному плотность газа увеличилась от 0,65 до 0,71 г/см³, а содержание суммы гомологов метана возросло на 4–8 %.

Факты уменьшения содержания азота в газах в процессе разработки можно проиллюстрировать следующими примерами.

Так, согласно данным В.Е. Нарижной, при разработке горизонта XII месторождения Джаркак содержание азота в газах снизилось в среднем от 2,6–2,7 % в 1958 г. до 1,5–1,9 % в 1962 г. Такая же тенденция уменьшения содержания азота в процессе разработки наблюдалась на большинстве месторождений Ферганской депрессии. При разработке Крыловского месторождения содержание азота в газе снизилось от 5–6 % на начальной стадии разработки до 1,2 % на стадии падающей добычи, при разработке Некрасовского месторождения – от 4–5 % до 1,2 %, Александровского – от 5–6 % до 2–3 % и т. д.

При разработке ряда газовых и газоконденсатных месторождений отмечено изменение во времени содержания сероводорода. Так, по данным А.К. Карпова и В.Н. Раабена, при снижении пластового давления в малевском и бобриковском горизонтах карбона содержа-

ние сероводорода в газах увеличилось в несколько раз. Рост этого параметра по мере падения пластового давления зафиксирован и в газах бобринского горизонта Курдюмо-Елшанского месторождения.

Как было показано К.С. Басниевым на примере Оренбургского месторождения, главной причиной изменения концентраций сероводорода служит конвективный массоперенос под влиянием градиентов давления, создающихся при разработке. Фазовые переходы компонентов играют при этом небольшую роль. При снижении давления из газового раствора выпадает сера, меняется содержание в газе углекислоты, гелия, азота, меркаптанов. Все эти изменения представляют в виде карт динамических изоконцентрат неуглеводородных компонентов газа и с их помощью контролируют процесс разработки поликомпонентной газовой залежи.

Комплексный характер изменения состава газов в процессе разработки залежи можно видеть из табл. 32, в которой приведена характеристика газов нижнемеловых отложений Ленинградского месторождения в разные периоды его разработки.

Как указывалось выше, при разработке нефтяных залежей наиболее распространенным является процесс увеличения плотности нефти. При разработке газоконденсатных залежей на истощение вследствие специфики ретроградных явлений происходят уменьшение плотности конденсата и соответствующее изменение других его физико-химических свойств. В процессе разработки газоконденсатной залежи падение пластового давления ниже давления начала конденсации вызывает ретроградную конденсацию, в результате чего часть высококипящих углеводородов выделяется из газа в жидкую фазу.

Растворимость высокомолекулярных углеводородов в пластовом газе зависит в первую очередь от пластового давления и температуры. Следовательно, если газоконденсатная залежь при прочих равных условиях обладает высоким начальным пластовым давлением, то выделившийся конденсат имеет большую плотность. По мере снижения пластового давления в жидкую фазу начинают переходить и низкокипящие углеводороды, что приводит к росту газоконденсатного фактора, уменьшению выхода конденсата и снижению его плотности.

Рассмотрим на отдельных примерах изменение физико-химических свойств конденсатов в процессе разработки.

Так, в скв. 9 (свита ПК-верхи) Зыринского месторождения одновременно со снижением пластового давления с 45 до 32 МПа уменьшились плотность конденсата с 0,777 до 0,753 г/см³, молекулярная масса с 138,8 до 120, температура начала кипения с 57 до 38 °С. Уменьшение плотности конденсата привело к росту содержания легких и светлых фракций. Так, содержание фракций, выкипающих до 175 °С, увеличилось с 50 до 82 %, а фракций, выкипающих до 300 °С – с 65,5 до 96 %.

Таблица 32

Показатели	Характеристика газов нижнемеловых (I—V пакки) и триасовых отложений										
	Первый период разработки					Период падающей добычи					
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	Триас
Содержание компонентов, %:											
метан	86,5	87,8	88,5	85,7	85,3	87,9	86,6	87,1	86,6	87,6	86,4
этан	4,7	5,1	5,2	6	6,3	7,3	7,5	7,5	7,3	7,2	6,5
пропан	1,5	1,5	1,5	2,1	2,2	1,6	2,0	1,9	2,2	1,6	2,2
изобутан	0,32	0,31	0,28	0,42	0,43	0,3	0,43	0,38	0,45	0,33	0,45
н-бутан	0,29	0,27	0,24	0,34	0,35	0,3	0,42	0,38	0,38	0,32	0,37
изопентан	0,15	0,14	0,1	0,17	0,14	0,13	0,18	0,14	0,15	0,13	0,15
н-пентан	0,1	0,1	0,08	0,13	0,12	0,08	0,14	0,1	0,13	0,1	0,13
гексан +											
+ высшие	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
азот	5,8	4	3,5	4,4	4,3	1,8	2,1	1,9	2	1,8	3
двуокись углерода	0,4	0,6	0,5	0,5	0,6	0,45	0,42	0,45	0,55	0,7	0,6
Плотность по воздуху	0,642	0,638	0,631	0,653	0,655	0,635	0,647	0,644	0,649	0,641	0,65
Низшая теплота сгорания, кДж/м ³	34 316	35 070	35 070	35 783	35 657	36 370	36 998	36 704	36 998	36 453	36 453

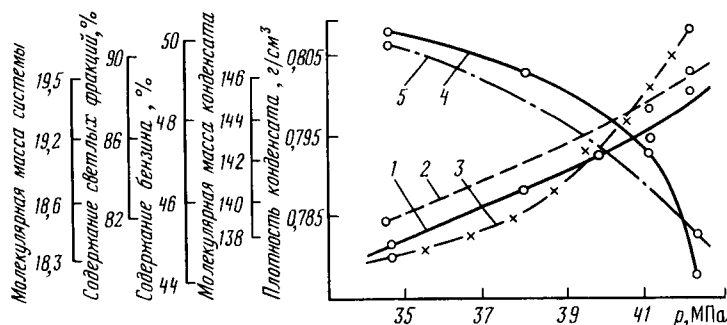


Рис. 37. Кривые ретроградных изменений по скв. 93 (свита ПК) Карадагского месторождения:

1 — плотности конденсата; 2, 3 — молекулярной массы соответственно конденсата и системы; 4, 5 — содержаний соответственно бензина и светлых фракций

Как видно из рис. 37, ретроградные явления при эксплуатации скв. 93 Карадагского месторождения привели к снижению плотности конденсата с 0,8 до 0,773 г/см³, а молекулярной массы с 146 до 138,7. Содержание легких фракций, в начальный период эксплуатации составлявшее 81 %, в процессе разработки залежи увеличилось до 95 %.

Следовательно, ретроградные явления обуславливают переход из газа в жидкую фазу в первую очередь высокомолекулярных нефтяных и ароматических углеводородов, в результате чего в конденсате в процессе разработки будет увеличиваться содержание низкомолекулярных метановых углеводородов.

Изменения свойств конденсата в результате падения пластового давления при разработке по скв. 93 Карадагского месторождения приведены в табл. 33.

Несмотря на общую тенденцию уменьшения плотности конденсата в процессе разработки залежей, в отдельные периоды может отме-

Таблица 33

Дата отбора пробы	Характеристика конденсата							
	Пластовое давление, МПа	Плотность, г/см ³	Молекулярная масса	Содержание, %, фракций с температурой кипения		Групповой углеводородный состав, %		
				до 175 °С	до 300 °С	Арены	Нафты	Алканы
ХП 1964 г.	42,2	0,800	146	44	81	24,9	23,3	51,75
III 1965 г.	41	0,785	144,3	47	85	Нет данных		
V 1965 г.	38	0,788	Нет	49	86	То же		
			данных					
IX 1965 г.	34,6	0,781	138,7	50	90,4	18,5	18,4	63,1

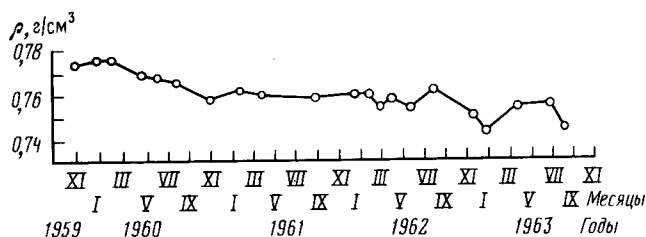


Рис. 38. Кривая изменения плотности конденсата ρ в процессе эксплуатации скв. 13 (ПК-верхи) Зырянского месторождения

чаться довольно резкое ее возрастание (рис. 38), что может быть вызвано увеличением в тот период отбора конденсата из скважины.

При разработке залежи на истощение пластовое давление снижается, что приводит к существенному уменьшению вязкости пластового газа. В результате ретроградных изменений значительно меняется состав пластового газа — он освобождается от высококипящих углеводородов, что также не может не отразиться на вязкости газа (вязкость снижается). Следовательно, изучение характера изменения вязкости пластовой системы в процессе разработки представляет несомненный интерес.

Следует иметь в виду, что на изменение свойств конденсата влияет содержащаяся в газоносном пласте остаточная нефть.

Увеличение плотности конденсата в процессе разработки может быть вызвано также примесью нефти нефтяной оторочки, воздействие которой распространяется в основном на скважины, находящиеся в непосредственной близости от газонефтяного контакта.

§ 2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ЗА ПЕРЕМЕЩЕНИЕМ ВОДОНЕФТЯНОГО КОНТАКТА

В последние годы нефтегазгеохимические данные широко используются при решении таких важных вопросов разработки залежей, как контроль за направлением и скоростью перемещения водонефтяного контакта.

Применение нефтегазгеохимических данных для решения задач разработки залежей нефти, газа и газоконденсата основано на закономерностях изменения свойств нефтей, газов и конденсатов в пределах залежей и по разрезу, а также в процессе разработки месторождений.

Физические свойства нефти — низкая электропроводимость, присутствие в ней воды, которую часто нельзя удалить полностью, делают мало пригодными для решения рассматриваемых вопросов электрохимические методы анализа. С этой точки зрения наиболее

результативны оптические методы, основанные на явлении поглощения света нефтью. Использование данных по одному из самых чувствительных параметров – коэффициенту светопоглощения нефтей было начато в Татарии И.Ф. Глумовым и А.Ф. Гильманшиным. Затем работы в этом направлении были продолжены В.В. Девликамовым и другими исследователями в Башкирии, А.С. Пантелеевым и др. в Оренбургской области, В.Н. Быковым и Т.Г. Алтынцевой в Пермской области, А.С. Гаджи-Касумовым, Р.Х. Везировой и др. в Азербайджане.

Светопоглощение нефтей обусловливается присутствием в них асфальтено-смолистых веществ, содержание которых изменяется в пределах залежи в довольно широком диапазоне.

Ни одна из физико-химических характеристик нефтей (плотность, вязкость, а также давление насыщения, газосодержание, коэффициент преломления и т. п.) не изменяется по пласту в таких широких пределах, как коэффициент светопоглощения. Причем изменения его отнюдь не случайны, а вполне закономерны и связаны с изменением химического состава нефти по пласту.

Разработка нефтяного месторождения сопровождается перемещением нефти из одной точки пласта в другую. Перемещение нефти с большим содержанием асфальтено-смолистых веществ в зону с меньшим их содержанием в нефти будет сопровождаться адсорбционными и десорбционными процессами. Величина адсорбции асфальтено-смолистых компонентов из нефти породой будет зависеть от многих факторов, а именно: от физико-химических свойств нефти и асфальтено-смолистых компонентов, концентрации последних в нефти; минерального состава коллектора; содержания в коллекторе погребенной воды и степени ее минерализации и т. д.

Практика применения фотоколориметрии нефтей для контроля за разработкой нефтяных месторождений свидетельствует о том, что этот метод эффективен и позволяет в короткие сроки получить ценную информацию об особенностях перемещения ВНК.

Задачи контроля за разработкой нефтяных залежей, решаемые с помощью нефтегазогеохимических (с применением оптических определений) методов, заключаются в расчете скорости перемещения нефти по пласту, в определении режима залежей и оценке влияния нагнетательных скважин.

Определение скорости продвижения нефти по пласту в процессе разработки, по А.Ф. Гильманшину, можно производить на основе карт изменения коэффициента светопоглощения нефти, построенных на разные даты. Сопоставление таких карт позволяет ориентировочно оценивать направление движения нефти и путь, пройденный нефтью за время между замерами.

Кроме того, А.Ф. Гильманшин предложил определять скорость продвижения нефти, используя данные о градиентах горизонтального

изменения свойств нефти (в конкретном случае – коэффициентов светопоглощения). В направлении предполагаемого движения нефти определяют расстояние между соседними изоколами и на найденное расстояние делят разность значений этих изокол. Скорость движения нефти в пласте v (м/год) вычисляют по формуле $v = 1200 \Delta K_n (U_{xy} \Delta t)$, где ΔK_n – изменение коэффициента светопоглощения в данной скважине за время Δt ; U_{xy} – горизонтальный градиент K_n в направлении перемещения нефти, единицы на 100 м.

Подобное определение скорости фильтрации возможно лишь в случаях, когда нет физико-химического взаимодействия движущейся нефти с породами, влияющего на свойства нефти.

Для определения влияния нагнетательных скважин на соседние добывающие нефтяные скважины на базе нефтегазогеохимических данных В.В. Девликамовым и др. рекомендуется использовать как оптические (в первую очередь коэффициенты светопоглощения, рефракции), так и другие свойства нефтей – плотность, вязкость, содержание асфальтенов и т. д. Если свойства нефти после начала закачки воды длительное время остаются постоянными, значит закачка неэффективна.

В АЗИНефтехиме им. М. Азизбекова разработан принципиально новый нефтегеохимический способ определения перемещения ВНК и контуров нефтеносности, основанный на изучении изменений углеводородного состава бензиновых фракций (фракция нефтей н. к. – 200 °С) в процессе разработки. Для этого по скважинам периодически (через 4–6 мес) отбирают нефть на анализ. Изучая изменение углеводородного состава фракций нефтей до 200 °С в процессе разработки, можно следить за перемещением контуров нефтеносности. При этом увеличение содержания нафтеновых углеводородов и уменьшение количества метановых углеводородов свидетельствуют о подтоке более окисленных нефтей, залегающих вблизи ВНК. Кроме того, увеличение общей цикличности нефтей может свидетельствовать об увеличении объема закачиваемой в пласт воды. Зная характер распределения свойств нефтей по площади и применяемую систему разработки эксплуатационного объекта, можно, пользуясь результатами исследований физико-химических свойств нефтей, предсказать перемещение ВНК, а также в первом приближении определить скорость его перемещения на любом этапе разработки залежи.

Наряду с химическими методами исследования свойств нефтей для определения характера перемещения ВНК сотрудники АЗИНефтехима им. М. Азизбекова проводили спектроскопическое изучение особенностей структурно-группового состава высокомолекулярной части нефтей. Суть метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) заключается в фиксировании положения ВНК в процессе эксплуатации месторождения на основании

изучения спектральных характеристик, обладающих достаточно высокой чувствительностью к изменениям структурно-группового состава соединений нефтей.

По направлению к ВНК нефти становятся менее превращенными, более окисленными, возрастают разветвленность и цикличность структур, уменьшается значение параметра M , характеризующего длину нормальных парафиновых цепей.

Сравнение изменения спектральных характеристик высокомолекулярных соединений нефтей в процессе эксплуатации месторождения с результатами химических анализов фракций н. к. – 200 °С показывает, что спектральные параметры позволяют по групповому составу нефтей с достаточной чувствительностью фиксировать положение ВНК. Следовательно, с помощью метода МНПВО можно осуществлять оперативный контроль за положением ВНК и перемещением контуров нефтеносности. При этом следует отметить большое преимущество метода МНПВО перед химическими методами – его экспрессность.

§ 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОНЕФТЕГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВОПРОСОВ РАЗРАБОТКИ ЗАЛЕЖЕЙ

При изучении геохимической характеристики нефтей обязательно му определению подлежит содержание парафина в нефтях. Известно, что парафин в скважинах и промысловых нефтесборных трубопроводах отлагается при содержании его в нефти в пределах 1,5–2 %, что создает известные трудности при эксплуатации и транспортировке нефти. К числу причин выпадения парафина из нефти в скважинах относятся: понижение температуры при подъеме нефти на поверхность, выделение из нефти газовой фазы и уменьшение растворяющей способности нефти и т. д.

Осложняет разработку и выпадение парафина из нефти непосредственно в пласте. Так, основное специфическое свойство нефти Харьгинского месторождения заключается в весьма высоком содержании парафина, достигающем 23 %, и более высокой температуре его застывания (30 °С и выше). Сопоставление температур насыщения, определенных при исследовании разгазированных нефтей, а также температур, установленных с учетом влияния давления и газосодержания, с соответствующими значениями пластовых температур, по данным Г.Ф. Требина, Ю.В. Капырина и др., подтвердило вывод о практически предельной насыщенности нефтей Харьгинского месторождения парафином в первоначальных пластовых условиях (рис. 39).

По-видимому, при изменении термодинамических условий, а именно при охлаждении пластов или существенном понижении пластового давления ниже давления насыщения парафин будет выделяться из нефти в виде твердой фазы, что явится причиной уменьшения

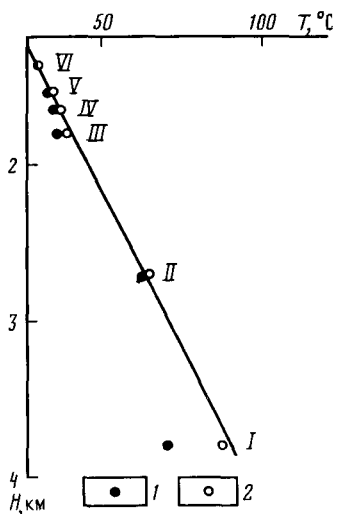


Рис. 39. График распределения температур T пластовой и насыщения нефти парафином по глубине H (по Г.Ф. Требину и др., 1987 г.). Температура: 1 — насыщения нефти парафином; 2 — пластовая; I–VI — объекты

дебитов добывающих скважин, резкого их обводнения и в конечном итоге причиной снижения коэффициента нефтеизвлечения. Следовательно, главным принципом разработки этого месторождения является предупреждение выпадения парафина в пластах, т. е. сохранение первоначальных пластовых условий. Аналогичными специфическими свойствами и соответственно требованиями к разработке характеризуются нефти ряда других месторождений, в частности, месторождения Узень (содержание парафина в среднем до 24 %).

Следует отметить, что физико-химические свойства парафинов, а также условия их выделения из нефти и отложения в скважинах изучены недостаточно, что сдерживает совершенствование методов борьбы с их отложением.

При решении ряда вопросов разработки газоконденсатных залежей, в частности при составлении проекта разработки, принципиально важно своевременное выявление наличия нефтяной оторочки залежи. Позднее обнаружение ее, уже в период разработки самой газоконденсатной залежи на истощение, практически приводит к невозможным потерям нефти оторочки в результате внедрения ее в газовую зону пласта. В то же время задержка результатов разведочного бурения, необходимых для выявления нефтяной оторочки, в ряде случаев в значительной мере препятствует своевременному вводу в разработку газоконденсатной залежи.

Между тем существует ряд методов, позволяющих по имеющимся газогеохимическим данным косвенным путем выявить наличие нефтяной оторочки. Одним из признаков, на основании которого можно предположить наличие нефтяной оторочки, подстилающей газоконден-

сатную залежь, является, по данным А.С. Великовского, В.П. Савченко, Я.Д. Саввиной и др., определенный состав пластового газа: относительная обогащенность его высокомолекулярными углеводородами (C_5 + высш.), которая обуславливает сравнительно высокий выход стабильного конденсата (т. е. освобожденного от углеводородов в газообразном состоянии).

Подобный состав пластового газа объясняется тем, что для насыщения его жидкими углеводородами имеется необходимый источник в виде нефтяной оторочки. Обогащение газа жидкими углеводородами зависит от количественного соотношения газа и нефти в залежи. Естественно, что относительно незначительное количество нефти не может обеспечить существенное обогащение газа углеводородами C_5 + высш.

А.С. Великовским и др. было установлено, что газоконденсатные залежи, характеризующиеся содержанием C_5 + высш. более 1,75 % или выходом стабильного конденсата более $80 \text{ см}^3/\text{м}^3$, обычно связаны с нефтяными оторочками того или иного размера или являются газовыми шапками над нефтяными залежами. Поэтому при вскрытии таких залежей следует искать под ними нефтяные залежи. Исследование состава пластового газа позволило также сделать вывод о том, что газоконденсатные залежи, характеризующиеся содержанием C_5 + высш. менее 1,75 % или выходом стабильного конденсата менее $80 \text{ см}^3/\text{м}^3$ при давлении более 16 МПа, практически не связаны с нефтяными оторочками или последние имеют незначительные размеры.

Кроме того, если стабильный конденсат из газа вскрытой газоконденсатной залежи состоит в основном из нафтеновых углеводородов, то и при малом его выходе следует вести поиски нефтяной оторочки; если же выход стабильного конденсата в скважинах увеличивается по мере приближения их к контуру газоконденсатной залежи, то в этом случае следует ожидать наличия нефтяной оторочки. Для подобного прогнозирования необходимо исследовать газ на выход стабильного конденсата из скважин, расположенных как в наиболее приподнятой части структуры, так и в ее краевых частях.

Представляет интерес возможность прогнозирования по геохимическим данным содержания конденсата в газоконденсатных залежах.

Так, Т.Д. Островской и В.В. Юшкиным на основе анализов материалов более 40 газоконденсатных месторождений СССР построены обобщенные зависимости растворимости конденсатов от группового углеводородного состава, температур и давлений. Предложенный комплекс номограмм позволяет прогнозировать для насыщенных пластовых газоконденсатных систем состав конденсата и его содержание по термобарическим условиям нахождения залежей. Факт недонасыщенности пластовой газоконденсатной системы может быть установлен по

несоответствию группового углеводородного состава вновь открытой залежи графическим зависимостям.

Возможность прогнозирования потенциального содержания конденсата на основе зависимости конденсатогазового фактора (КГФ) в условиях минимальных депрессий от условного параметра $\text{CH}_4 / \Sigma_{\text{кисл}}$ ($\Sigma_{\text{кисл}}$ — сумма содержаний кислых компонентов), не зависящего от депрессии, показана В.И. Лапшиным, Н.И. Ворониным и др. на примере Астраханского газоконденсатного месторождения. Названными исследователями было установлено, что участкам с минимальным значением параметра $\text{CH}_4 / \Sigma_{\text{кисл}}$ соответствуют максимальные значения конденсатогазового фактора. Представленная зависимость КГФ от параметра $\text{CH}_4 / \Sigma_{\text{кисл}}$ может быть использована и для решения обратной задачи — прогнозирования по величине отношения $\text{CH}_4 / \Sigma_{\text{кисл}}$ в газах значения КГФ.

Потенциальное содержание конденсата и давление начала конденсации для недонасыщенных пластовых систем могут быть определены на основе известного группового углеводородного состава конденсата и начального пластового давления в залежи. Существуют и другие методы. Возможностям и критериям прогнозирования содержания и свойств конденсата посвящены исследования И.С. Старобинца, В.А. Чахмахчева и др.

В последние годы сотрудниками лаборатории ядерной геофизики МИНГ им. И.М. Губкина показана возможность использования ядерно-физических методов (ЯФМ) элементного анализа для геохимических исследований при разработке залежей нефти и газа.

Следует отметить, что применение современных физических и в первую очередь ядерно-физических методов для изучения элементного состава горных пород и насыщающих их флюидов открывает принципиально новые возможности использования этого вида геолого-геохимической информации при разведке и разработке нефтяных месторождений. Сопоставление накопленного к настоящему времени опыта использования в нефтегазовой геологии и геохимии сведений об элементном составе пород и насыщающих их флюидов с аналитическими возможностями современных ядерно-физических методов позволяет наметить следующие основные области их эффективного применения:

при поисках нефтяных и газовых месторождений: площадная корреляция нефтей по характерным комплексам присущих им микроэлементов;

при разработке нефтяных месторождений: детальное изучение геологической неоднородности залежи, в первую очередь по данным ЯФМ-каротажа скважин и массовых определений микроэлементного состава нефтей; изучение динамики разработки отдельных горизонтов

в многопластовых залежах, нефти которых различаются по комплексу микроэлементов; контроль за эффективностью различных (в том числе и физико-химических) методов повышения нефтеотдачи пластов.

Об эффективности использования ЯФМ для решения задач нефтегазовой геологии и геохимии можно судить по результатам изучения с помощью реакторного нейтронно-активационного анализа закономерностей распределения отдельных микроэлементов (кобальта, галлия, цинка, мышьяка и др.) в нефтях Анастасиевско-Троицкого месторождения Краснодарского края.

Как указывалось выше, приконтурные нефти характеризуются повышенными значениями плотности, смолистости, вязкости, содержат больше асфальтенов, ванадия, никеля и других микроэлементов. Учитывая эти особенности нефтей, можно в оперативном порядке корректировать положение контура нефтегазоносности и более обоснованно подходить к заложению разведочных скважин, что способствует повышению эффективности геологоразведочных работ в целом. Возможность такого подхода показана, в частности, сотрудниками ВолгogradНИПИнефти на примере Котовского нефтяного месторождения Нижнего Поволжья.

Следить за продвижением нефти в процессе разработки можно, определяя микроэлементный состав (в первую очередь содержание ванадия и никеля) при помощи рентгено-радиометрического анализа зольного остатка. Так, по данным В.М. Арбузова, В.П. Иванцова и П.М. Попова, на Шкаповском месторождении, где содержание ванадия и никеля в нефти пласта Д_I в среднем соответственно в 7 и 3 раза выше, чем пласта Д_{IV}, по соотношению этих элементов можно проводить контроль за источником поступления нефти в отдельные скважины.

В последние годы начаты работы по выделению продуктивных пластов в разрезах необсаженных скважин по индивидуальным органическим компонентам шлама.

Известно, что основным источником информации о нефтегазоносности пластов в разрезах бурящихся скважин являются данные промыслово-геофизических исследований и керновый материал. Однако керновое опробование иногда носит эпизодический характер, составляя всего несколько процентов от глубины скважины, а промыслово-геофизические данные в ряде случаев, особенно в условиях карбонатного разреза, не позволяют однозначно оценить продуктивность пластов. Этот пробел может быть восполнен применением шламового опробования для изучения распределения по разрезу бурящихся скважин содержания аренов в шламе. Метод основан на допущении, что концентрация индивидуальных компонентов низкомолекулярных ароматических углеводородов, определяемых в шламе, отражает их генетическую связь с залежами нефти и газа.

Сотрудниками НВНИИГГ (Саратов) установлены конкретные числовые значения концентрации аренов, характерные как для самих источников углеводородов, так и их ореолов. Установленные закономерности позволяют с определенной достоверностью выделять продуктивные пласты непосредственно в процессе бурения скважин.

Область использования нефтегазогеохимических данных для технико-эксплуатационных целей во многом совпадает с областью их применения для решения вопросов разработки залежей.

Из методов, основанных на использовании нефтегазогеохимических данных, заслуживает внимания безреперное эхометрирование нефтяных скважин, применяющееся на промыслах Азербайджана с 1954 г. Причины отказа от реперов, устанавливаемых на колоннах насосных труб, а также теоретические основы метода безреперного эхометрирования подробно изложены в работе Г.С. Айолло. Метод основывается на определении скорости звука в газовой среде затрубного пространства, которая подсчитывается по плотности попутного газа.

Использование нефтегазогеохимических данных позволило также предложить новый параметр для установления оптимального технологического режима скважин, в которых образуются пробки. Этот параметр позволяет определять в процессе непрерывной работы глубиннонасосных скважин начало накопления в фильтре колонн песка, что имеет несомненное практическое значение для месторождений Азербайджана. Показателем начала пробкообразования в скважине задолго до снижения дебита является резкое увеличение плотности затрубного газа, связанное с уменьшением забойного давления. Резюмеется, подобное возрастание плотности газа может происходить в скважинах с большим динамическим столбом жидкости. Следует подчеркнуть, что применение указанного метода возможно лишь при постоянном и строго периодическом исследовании состава попутных газов.

✓ Как известно, до настоящего времени еще не создана аппаратура для определения дебитов нефти из отдельных интервалов перфорированного разреза при глубиннонасосной эксплуатации скважин. В связи с этим представляет практический интерес изучение закономерностей изменения свойств нефтей по разрезу месторождений, что вместе с эксплуатационной характеристикой работы скважин может быть использовано для установления принадлежности нефти к тому или иному пласту при совместной эксплуатации скважиной двух или более горизонтов.

В качестве примера можно привести факты такого определения при совместной разработке горизонтов пашийского горизонта Верхнеомринского месторождения (Тимано-Печорская провинция). Здесь в разрезе горизонтов Ia—Iв отмечается закономерное изменение свойств

нефтей с глубиной: увеличение плотности от 0,836 до 0,865 г/см³ и содержания смол от 15,7 до 25,6 %, уменьшение содержания бензина от 19,2 до 11,4 % и т.д. Сква. 45 эксплуатировала горизонт Iб, плотность нефти в котором составляла 0,858 г/см³. В связи с малодобитностью пласта Iб в сква. 45 было произведено приобщение горизонта Ia. При этом одновременно с увеличением дебита нефти произошло значительное уменьшение плотности нефти – до 0,836 г/см³. При той же плотности нефти через два года суточный дебит сква. 45 снизился до 0,3 т, т. е. до той величины, с которой работала скважина до приобщения. Однако низкая плотность нефти однозначно свидетельствует о том, что скважиной эксплуатируется лишь горизонт Ia. Аналогично изменению плотности нефтей при приобщении горизонтов в совокупности с эксплуатационной характеристикой было определено доминирующее дренирование пласта Ia и в других скважинах. Однако следует признать, что указанный метод достаточно условен и дает приближенные результаты.

Возможность выявления сообщаемости горизонтов между собой можно проиллюстрировать следующим примером. По данным В.Е. Наричной в газах горизонтов XIV-1 и XIV-2 месторождения Учкыр сероводород до начала разработки практически отсутствовал. Лишь в отдельных скважинах установлено его наличие в микроконцентрациях (менее 0,0001 %). В то же время в газе горизонта XV сероводород содержался в больших количествах. В процессе разработки залежи горизонта XIV по мере падения пластового давления в газе большинства эксплуатационных скважин отмечалось постепенное увеличение содержания сероводорода до 0,3 %. Это явление – следствие диффузионного и эффузионного перетоков сероводородсодержащего газа из нижележащего горизонта XV в горизонт XIV вследствие градиента давления между разрабатываемым горизонтом XIV, в котором давление значительно снизилось, и неразрабатываемым горизонтом XV, в котором начальное пластовое давление сохранилось. До начала разработки залежей между горизонтами XV и XIV перепада давлений газа практически не устанавливалось.

Для решения задач распределения дебита скважин по отдельным пластам сотрудникам ТатарНИИ И.Ф. Глумовым и А.Ф. Гильманшиным на промыслах Татарии широко применялся фотоколориметрический метод исследований нефтей, основанный на использовании свойства аддитивности смесей нефтей с разными K_n . Величины K_n нефтей того и другого пласта рассчитывались или определялись после отбора проб нефтей из этих пластов глубинными пробоотборниками. Относительный дебит каждого пласта рассчитывался по формуле $q_1 = (K_n - K_n'') / (K_n - K_n')$, где q_1 – относительный дебит первого пласта (отношение дебита пласта к дебиту скважины); K_n' , K_n'' , K_n – коэффициенты светопоглощения нефти соответственно первого и второго пластов и добываемой нефти.

Таким же методом на промыслах Татарии определялась эффективность дострела новых пластов, контролировались результаты изоляционных работ на обводнившихся пластах.

Наблюдения за изменением K_n добываемой нефти позволяют качественно судить об изменениях режимов работы эксплуатируемых совместно пластов, об обводнении отдельных пластов, в результате чего поступление нефти в скважину уменьшается.

Существует и другой, расчетный метод определения притоков из ряда пачек и пластов. Для расчета притоков необходимо знать K_n добываемой нефти, отметки пластов в скважинах, отметки первоначального ВНК и дебиты скважин. Указанный метод был успешно применен на Манчаровской площади Манчаровского месторождения.

Использование фотоколориметрического метода является существенным дополнением к применяющимся гидродинамическим и геофизическим исследованиям.

Фотоколориметрическим методом на промыслах Татарии решались также задачи по определению места образования трещин при гидравлическом разрыве пластов. Коэффициент светопоглощения нефти, притекающей из пласта, в котором образовалась трещина, определяется по формуле $K''_n = (q' K'_n - q K_n) / (q' - q)$, где q , q' , K_n , K'_n — соответственно дебиты и коэффициенты светопоглощения добываемой нефти до и после разрыва пласта. По величине K''_n определялся пласт, из которого в скважину начала поступать нефть после проведения гидроразрыва.

Для геологической характеристики газоконденсатного месторождения большое значение имеет определение качества нефти, "прихватаваемой" газоконденсатнефтяной скважиной. Сходство такой нефти с нефтью из нефтяной скважины указывает на наличие нефтяной оторочки в данном пласте или же на сообщаемость газоконденсатной залежи с нефтяной. Подобные вопросы могут быть решены по данным анализа проб нефтей на содержание ванадия и кобальта.

Предлагаемый метод, по существу являющийся разновидностью оптических методов контроля за разработкой, основан на том, что нефти в зависимости от конкретных условий формирования их состава, миграции и формирования залежей могут значительно различаться по содержанию микроэлементов. При этом в нефтях многих месторождений отмечается повышенное содержание ванадия и кобальта по сравнению с другими микроэлементами. Так, для нефтей Волго-Уральской и Западно-Сибирской нефтегазоносных провинций концентрация ванадия 10^{-4} – 10^{-5} г/г нефти, кобальта — 10^{-7} – 10^{-8} г/г. Ванадий и кобальт входят в состав металлоорганических соединений и содержатся преимущественно в асфальтовой фракции нефтей. Значительная часть ванадия может находиться при этом в четырехвалентной форме и линейно коррелироваться с его общим содержанием. Четырехвалент-

ный ванадий в комплексе металлоорганических соединений обладает парамагнитными свойствами, что обуславливает возможность его определения способом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Вероятность различия нефтей по содержанию микроэлементов возрастает с повышением разобщенности залежей по разрезу, с увеличением расстояния между ними. Степень различия нефтей по содержанию кобальта и ванадия в общем случае неодинакова, поэтому для практического использования должна применяться технология, контролирующей параметр которой (содержание ванадия или кобальта) обеспечивает большую контрастность нефтей исследуемого разреза. При двукратном или большем различии нефтей по контролирующему параметру технологии могут обеспечить количественную оценку притоков нефти из совместно эксплуатируемых пластов. В случаях меньшего различия нефтей задачи обычно решаются на качественном уровне.

При одновременном притоке в скважину нефтей из двух пластов концентрация элемента в смеси нефтей на устье скважины C_x определяется по формуле $C_x = C_1 q_1 + C_2 q_2$, где C_1 и C_2 – концентрации элемента в нефтях соответственно из первого и второго пластов; q_1 и q_2 – дебиты нефти соответственно для первого и второго пластов, выраженные в относительных единицах: $q_1 + q_2 = 1$.

Следует иметь в виду, что в процессе разработки при перемещении нефти по пласту может происходить изменение опорных значений содержания микроэлементов (и соответственно рассчитываемых по ним ожидаемых значений). В связи с этим, как показала практика, ожидаемые значения по исследуемым скважинам следует уточнять через 1–1,5 года.

Контрольные вопросы

1. Какие факторы влияют на изменение свойств нефтей в процессе разработки залежей?
2. Как и почему меняются свойства свободного и растворенного газов в процессе разработки?
3. Как изменяются свойства газоконденсатов при разработке залежей на истощение?
4. Как меняются свойства нефти при разработке в зависимости от типов ее дифференциации?
5. Что лежит в основе геохимических методов контроля за направлением и скоростью перемещения ВНК?
6. Расскажите о применяемых методах контроля за скоростью и перемещением ВНК.
7. Для каких вопросов разработки залежей могут быть использованы нефтегазгеохимические данные и какие?
8. Какие нефтегазгеохимические данные могут быть использованы для технико-эксплуатационных целей?

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ
ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ МЕТОДОВ
ПОВЫШЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕФТИ**

В последние годы использование нефтегазогеохимических данных для решения ряда вопросов разработки залежей значительно расширилось. При этом высокую значимость приобретает изучение физико-химических свойств нефти, газа и воды при осуществлении методов поддержания пластового давления, внедрении новых методов увеличения нефтеотдачи пластов (нагнетание горячей воды, создание внутрипластовых очагов горения, применение поверхностно-активных веществ и др.). Знание начального геохимического фона залежи в значительной степени облегчает установление последующих изменений и контроль за разработкой.

Следует иметь в виду, что особенно значительные изменения физико-химических свойств нефтей отмечаются в нефтяных залежах крупных размеров, это необходимо учитывать при составлении технологических схем и проектов их разработки.

Рассмотрим круг вопросов разработки залежей, которые можно контролировать и решать с помощью нефтегазогеохимических данных.

Как известно, к основным факторам, влияющим на нефтеотдачу пластов, относится вязкость нефти, обусловленная в основном ее составом. Круг исследований по определению зависимости нефтеотдачи пластов от свойств нефтей в последние годы значительно расширился. Так, Ч.А. Султановым по объектам Азербайджана выявлена зависимость нефтеотдачи от плотности нефти в интервале 0,84–0,95 г/см³. Он показал, что с увеличением плотности нефти нефтеотдача пласта уменьшается.

Исследования Ч.А. Султанова показали также, что при изменении вязкости пластовой нефти от 3 до 15 мПа · с $k_{извл. н}$ снижается с 63 до 43 %, дальнейшее увеличение вязкости нефти от 15 до 25 мПа · с резко влияет на величину $k_{извл. н}$ – она уменьшается на 40 %.

Высокий индекс корреляции (0,9) позволяет в некоторых случаях использовать полученную кривую зависимости нефтеотдачи от вязкости пластовой нефти для количественной интерпретации.

Состав нефтей и в первую очередь ее вязкость в значительной степени влияют на эффективность процесса заводнения. Поэтому при составлении проекта разработки, в частности при проектировании процесса заводнения, необходимо учитывать различия в величинах вязкости нефти и воды.

Низкие коэффициенты нефтеизвлечения в период водного воздействия по ряду залежей в значительной степени обусловлены неблаго-

приятными качественной и физико-химической характеристиками нефтей, фильтрационная способность которых также значительно изменяется в связи со снижением температуры при нагнетании холодной воды. Даже при постоянстве температуры процесс нагнетания холодной воды в нефтеносные пласты месторождений Азербайджана не способствует полному вытеснению нефти из коллекторов. Высокая вязкость нефти снижает ее фильтрационную способность и обуславливает неравномерное продвижение ВНК, поэтому в пластах остается значительное количество неизвлеченной нефти.

Как известно, на характер изменения коэффициента охвата заводнением существенное влияние оказывает разность вязкостей нефти и воды (μ_o), или подвижность. Чем выше μ_o , тем ниже значения коэффициента охвата.

Проведенные исследования на материалах месторождений Азербайджана свидетельствует о том, что в пластах, характеризующихся низкими температурами и высокими значениями μ_o , наиболее целесообразно снизить вязкость нефти с помощью теплового воздействия.

Для решения вопросов электротепловой обработки призабойных зон необходимо исследование ряда геохимических параметров нефтей и в первую очередь температуры начала плавления смол. Например, для месторождений о-в Артема и Банка Дарвина было установлено, что температура начала плавления смолистых веществ в среднем 62 °С. Следовательно, для получения максимального эффекта от тепловой обработки в призабойной зоне скважины в радиусе отложения твердых углеводородов необходимо создать температуру не ниже 62 °С.

На свойства нефтей в процессе разработки значительное влияние оказывает применение термических методов, например, создание внутрипластовых очагов горения. При этом отмечается существенное снижение плотности нефти. Так, по данным В.С. Мелик-Пашаева, на месторождении Суплаку-де-Барко (Румыния) создание внутрипластового очага горения привело к снижению плотности нефти с 0,959 до 0,904 г/см³ и даже до 0,882 г/см³, на месторождении Саут-Белридж (шт. Калифорния, США) – с 0,979 до 0,949 г/см³; подобные изменения плотности были установлены на месторождении Милонис-Фрай и др.

Следует отметить, что контроль за разработкой месторождений нефти при применении теплового воздействия играет гораздо большую роль, чем при обычных способах разработки. Основная причина этого – более сложный характер физико-химических процессов в нефтяном пласте при тепловом воздействии, а также значительное усложнение и удорожание технологии добычи нефти.

Контроль за ходом внутрипластового горения обычно рекомендуется вести на основе анализа геохимической характеристики добываемых газов, однако по изменению состава газов можно судить лишь о начале процесса горения. Что касается направления и интенсивности

этого процесса, то вследствие значительного различия фазовой проницаемости пород по газу и жидкости данные о составе газов будут характеризовать их весьма приблизительно.

Более перспективным способом контроля за разработкой представляется изучение динамики изменения характеристик добываемой нефти. Разработка подобного подхода к контролю за тепловыми методами воздействия проводилась в последние годы сотрудниками лаборатории ядерной геофизики МИНГ им. И.М. Губкина Ю.М. Одессером и др.

В качестве объектов исследования были выбраны методы паротеплового воздействия (ПТВ) и влажного внутрипластового горения (ВВГ), как одни из наиболее перспективных методов повышения нефтеотдачи пластов. В результате проведенных исследований предложен новый подход к проведению контроля за тепловым воздействием на пласт, основанный на изучении динамики изменения состава и физико-химических характеристик добываемых нефтей, а также обоснован выбор комплекса индикаторных параметров для такого контроля. Комплекс параметров включает: вязкость нефтей, коэффициент светопоглощения нефтей, содержание серы и ванадия в деасфальтизатах и асфальтенах, содержание в нефти асфальтенов, их коэффициент светопоглощения.

Предложенный метод контроля за разработкой позволяет решать следующие задачи:

- 1) выделять участки пласта, вовлеченные в процесс воздействия, начиная с самых ранних стадий, задолго до повышения температур в пласте;
- 2) разделять участки пласта, подвергшиеся воздействию, на отдельные зоны, различающиеся по степени вовлеченности в процесс воздействия;
- 3) оценивать скорость и направление распространения фронтов воздействия.

Исследованиями А.Х. Мирзаджанзаде и др. установлено, что фильтрация нефтей на ряде месторождений Азербайджана, Татарии, Башкирии и Средней Азии не всегда происходит по закону Дарси. Это объясняется сравнительно большим суммарным содержанием в них асфальтено-смолистых веществ и парафина (так называемые не-newтоновские нефти). Изучение этих отклонений в составе нефтей приобретает значительный практический интерес, так как одной из важнейших особенностей разработки месторождений не-newтоновских нефтей, т. е. разработки в условиях проявления начального градиента давления, является уменьшение коэффициента нефтеизвлечения.

Структурно-механическая характеристика нефтей (табл. 34) зависит от свойств нефти, содержания в ней растворенного газа, механических примесей (глинистые частицы) и температуры.

Номер скважины Бинагадинского месторождения	Характеристика нефтей кирмакинской свиты		Содержание смол, асфаль- тенов и пара- фина, %	Вязкость, мПа · с	Предельное напряжение сдвига, кПа
	пласта	нефти при опыте			
1509	26	26	16	43	1,75
981	23	23	12	114	0,27
1530	29	29	16	76	1,87
2188	29	29	20	66	3
1928	26	26	30	95	7,3
2197	28	28	20	54	4

С увеличением температуры вязкость и предельное напряжение сдвига быстро убывают, причем в большинстве случаев при определенной температуре предельное напряжение сдвига обращается в нуль (рис. 40).

С увеличением содержания в нефти парафинов и асфальтено-смолистых веществ предельное напряжение сдвига и вязкость, как правило, увеличиваются. Отсюда следует, что неньютоновское поведение нефтей обнаруживается при содержании в них смол более 20 %. Приведенные на рис. 41 кривые получены по данным капиллярного вискозиметра для нефтей месторождений Карадаг (содержание смол, асфальтенов и парафина 70–80 %), Балаханы–Сабунчи–Раманы (до 30 %), Нефтяные Камни (до 24 %).

Теоретически ясно, что наличие у нефтей вязкопластичных свойств должно неблагоприятно отражаться на величине текущего и конечного коэффициента нефтеизвлечения.

Для изучения влияния неньютоновского поведения нефтей на коэффициент нефтеизвлечения сотрудниками АЗИНефтехима им. М. Азизбекова статистически были обработаны и проанализированы данные длительно разрабатываемых месторождений Апшеронской нефтегазоносной области. В анализ были включены залежи как с

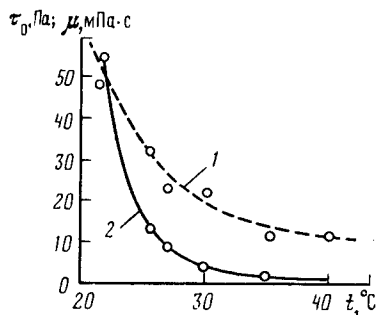


Рис. 40. Кривые зависимости вязкости нефти μ (1) и предельного напряжения сдвига τ_0 (2) от температуры t

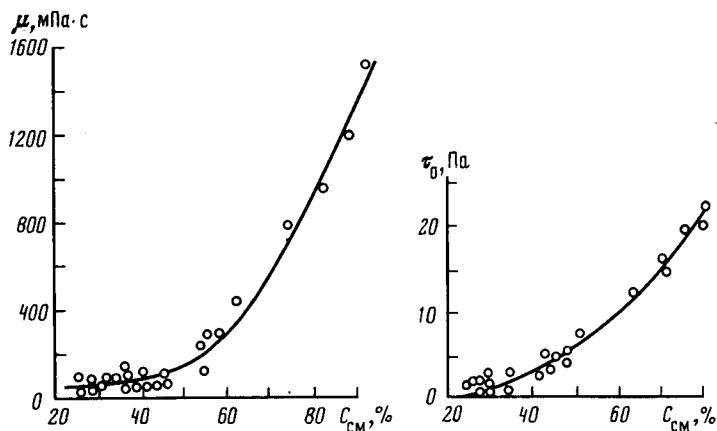


Рис. 41. Кривые зависимости вязкости μ и предельного напряжения сдвига τ_0 от содержания смол $C_{см}$ в нефтях кирмакинской свиты при температуре 30°C

неньютоновскими нефтями, так и с нефтями, обладающими структурно-механическими свойствами. При этом подсчитанные текущие коэффициенты нефтеизвлечения вследствие достаточно длительной разработки месторождений считались близкими к конечным.

Подразделение залежей по структурно-механическим свойствам насыщающих их нефтей на группы с неньютоновскими и ньютоновскими нефтями производилось по данным лабораторных исследований реологических свойств нефти, содержанию парафино-асфальтено-смолистых веществ в нефтях, а также по результатам гидродинамических исследований скважин.

Результаты статистической обработки текущих коэффициентов нефтеизвлечения по длительно разрабатываемым залежам Апшеронской нефтегазоносной области с разным характером нефтей без учета режима залежей показали, что средний коэффициент нефтеизвлечения по залежам неньютоновских нефтей примерно в 2 раза меньше, чем для залежей ньютоновских нефтей.

Статистическая обработка промысловых материалов месторождений Апшеронской нефтегазоносной области показала, что применение водного воздействия в залежах с неньютоновскими нефтями заметно повышает коэффициент нефтеизвлечения по сравнению с разработкой без воздействия (в среднем на 14 %), а на месторождениях ньютоновских нефтей применение водного воздействия приводит к менее существенному повышению коэффициента нефтеизвлечения.

Для увеличения коэффициента нефтеизвлечения в залежах неньютоновских нефтей можно использовать те же методы, что и в залежах, содержащих ньютоновские нефти. Например, целесообразно приме-

Таблица 35

Метод увеличения коэффициента нефтеизвлечения	Учитываемые геохимические показатели		
	нефти	воды	породы
Заводнение с ПАВ	Высокое содержание смол	Минерализация $< 0,2$ г/л	
Заводнение с полимерами		Концентрация кальция и магния < 5 моль/л	
Заводнение мицеллярное		То же	Мало CO_3
Заводнение щелочное	Высокое содержание COOH	Концентрация кальция > 5 моль/л	
Заводнение с серной кислотой	Высокое содержание ароматических углеводородов		$\text{CO}_3 \leq 2\%$
Заводнение с CO_2	Низкое содержание смол		
Оторочка CO_2	Плотность $\leq 0,9$	Низкая концентрация кальция и магния	
Горение	Низкое содержание серы		
Закачка пара	Высокое содержание легких фракций		

ние различных высокомолекулярных полимерных добавок к воде при осуществлении водного воздействия. Эти добавки, загущая воду, придают ей свойства неньютоновских жидкостей, что положительно отражается на механизме вытеснения.

Анализ отечественных и зарубежных исследований показал, что применение загущенной воды для вытеснения как ньютоновских, так и неньютоновских нефтей весьма эффективно и приводит к увеличению коэффициентов извлечения за период безводной эксплуатации и конечного. Экспериментально определено, что при вытеснении неньютоновских нефтей загущенной водой коэффициент извлечения нефти оказывается на 13–15 % выше коэффициента извлечения тех же нефтей при разработке залежи с обычным водным воздействием.

На основе анализа промысловых данных по месторождениям Азербайджана оценена степень успешности методов воздействия на призабойную зону скважин, продуцирующих неньютоновские нефти – гидроразрыва пласта, кислотной обработки, кислотного гидроразрыва, термокислотной обработки, обработки полимерными материалами, водоцементной заливки, нефтецементной заливки, закачки вязкой нефти, обработки различными реагентами.

Анализ имеющихся данных свидетельствует о необходимости периодического повторения интенсифицирующих обработок на скважинах, дающих неньютоновские нефти.

Из всех методов термического воздействия на месторождения Азербайджана с неньютоновскими нефтями наиболее широко применяются термокислотная обработка призабойной зоны скважин с использованием электронагревателей и обработка пенообразующими реагентами. Относительно высокую успешность этих методов воздействия на призабойную зону скважин можно объяснить тем, что такие мероприятия способствуют уменьшению неньютоновского характера течения нефти.

Из изложенного совершенно очевидно, что для определения характера нефтей (ньютоновские или неньютоновские) важны систематические геохимические исследования их состава.

В заключение приведем составленный А.А. Карцевым перечень некоторых учитываемых геохимических показателей при применении тех или иных методов увеличения коэффициентов нефтеизвлечения (табл. 35).

Контрольные вопросы

1. Какие нефтегазгеохимические данные могут быть использованы для определения эффективности применения новых методов повышения коэффициента нефтеизвлечения?
2. Какие геохимические показатели свойств углеводородов должны учитываться при применении методов повышения коэффициентов нефтеизвлечения?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Более широкое и эффективное использование геохимических методов исследования является важнейшим условием дальнейшего укрепления минерально-сырьевой базы страны.

Проведение геохимических работ способствует открытию месторождений нефти, газов и других полезных ископаемых, а также повышает эффективность их разведки и разработки.

Вместе с тем, полнота и качество получаемой геохимической информации не всегда отвечают современным требованиям производства геологоразведочных работ. Геохимическая изученность территории СССР резко отстает от геологической изученности и остается низкой и неравномерной. Геохимическими работами на нефть и газ в масштабе 1:200 000 охвачено (1986 г.) только около 1,5 млн. км², или 15 % территории нефтегазоносных бассейнов. Медленными темпами развиваются геохимические исследования в Мировом океане и на континентальном шельфе СССР.

Рациональный комплекс геохимических работ крайне ограниченно применяется производственными организациями (в этом отношении выгодно отличается ПГО "Енисейнефтегазгеология"). Из отдельных видов геохимических исследований особенно слабо используются весьма перспективные гидро-, био-, атмогеохимические и некоторые другие методы. Слабо налажено комплексирование геохимических исследований с геофизическими работами, в том числе с так называемыми прямыми геофизическими поисками нефтяных и газовых месторождений, хотя необходимость такого комплексирования (в том числе комплексной интерпретации результатов) признается всеми.

Важное значение для совершенствования и повышения эффективности геохимических исследований при поисках, разведке и контроле разработки месторождений нефти и газов имеет ликвидация острого дефицита квалифицированных специалистов-геохимиков.

Пока не создан комплекс технических средств, обеспечивающих все технологические звенья геохимических работ. В качестве одной из важнейших задач на ближайшее будущее стоит разработка и внедрение технических средств и технологий, позволяющих высокоэффективно вести геохимические работы, в том числе при исследовании континентального шельфа и Мирового океана, а также при изучении загрязнения окружающей среды.

Ликвидация перечисленных выше недостатков и решение отмеченных задач позволят геохимическим методам занять ведущее место при поисках, разведке и контроле разработки нефтяных и газовых месторождений, а также в деле комплексного освоения недр и в природоохранных мероприятиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барабанов В.Ф. Геохимия. — Л.: Недра, 1985. — 423 с.
- Ботнева Т.А. Цикличность процессов нефтегазообразования. — М.: Недра, 1972. — 160 с.
- Браунлоу А.Х. Геохимия/Пер. с англ. — М.: Недра, 1984. — 463 с.
- Гаджи-Касумов А.С. Изменение свойств нефтей в пределах залежей. — Баку: АзГосИздат, 1978. — 96 с.
- Гаджи-Касумов А.С., Карцев А.А. Нефтегазопромысловая геохимия. — М.: Недра, 1984. — 150 с.
- Геология и геохимия нефти и газа/А.А. Бакиров, З.А. Табасаранский, М.В. Бордовская и др.; Под ред. А.А. Бакирова, З.А. Табасаранского. — М.: Недра, 1982. — 286 с.
- Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений/О.В. Барташевич, Л.М. Зорькин, С.Л. Зубайраев и др.; Под ред. Л.М. Зорькина, Н.В. Лопатина. — М.: Недра, 1980. — 300 с.
- Геолого-геофизические исследования при физико-химических и термических методах повышения нефтеотдачи//Сб. науч. трудов. МИНХиГП. — 1985. — № 191. — 157 с.
- Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. — М.: Недра, 1987. — 180 с.
- Девликамов В.В., Мархасин И.Л., Бабалян Г.А. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. — М.: Недра, 1979. — 160 с.
- Дурмишьян А.Г. Газоконденсатные месторождения. — М.: Недра, 1979. — 335 с.
- Задачи и методические приемы битуминологических исследований/В.А. Успенский, О.А. Радченко, Л.С. Беляева и др. — Л.: Недра, 1986. — 223 с.
- Зорькин Л.М., Старобинец И.С., Стадник Е.В. Геохимия природных газов нефтегазоносных бассейнов. — М.: Недра, 1984. — 248 с.
- Ильинская В.В. Генетическая связь углеводородов органического вещества пород и нефтей. — М.: Недра, 1985. — 160 с.
- Искендеров М.А., Гаджи-Касумов А.С. Изменение свойств конденсата в процессе разработки газоконденсатных месторождений. — М.: Недра, 1970. — 104 с.
- Калинко М.К. Геология и геохимия нафтидов. — М.: Недра, 1987. — 241 с.
- Карпов А.К., Раабен В.Н. Природные газы месторождений Советского Союза. — М.: Недра, 1978. — 319 с.
- Карцев А.А. Основы геохимии нефти и газа. — М.: Недра, 1978. — 279 с.
- Комплексный анализ данных геохимических поисков месторождений нефти и газа/Под ред. Л.М. Зорькина, А.В. Петухова. — М.: Недра, 1981. — 260 с.
- Корчагина Ю.И., Четверикова О.П. Методы интерпретации аналитических данных о составе рассеянного органического вещества. — М.: Недра, 1980. — 228 с.
- Леворсен А.И. Геология нефти и газа. — М.: Мир, 1976. — 487 с.
- Мейсон Б. Основы геохимии/Пер. с англ. — М.: Недра, 1971. — 311 с.
- Нарижная В.Е. Геохимия природных газов Средней Азии. — М.: 1965. — 268 с.
- Особенности разработки месторождений негьютоновских нефтей/А.Х. Мирзаджанзаде, З.М. Ахмедов, В.М. Алиев и др.//Обзор. Сер. Нефтепромысловое дело. — М.: ВНИИОЭНГ, 1971. — 26 с.
- Отбор проб и анализ природных газов нефтегазоносных бассейнов/Н.Н. Ломейко, З.Н. Несмелова, В.Е. Нарижная и др.; Под ред. И.С. Старобинца, М.К. Калинин. — М.: Недра, 1985. — 239 с.
- Перельман А.И. Геохимия. — М.: Высшая школа, 1979. — 423 с.

Старобинец И.С. Геолого-геохимические особенности газоконденсатов. — Л.: Недра, 1974. — 151 с.

Старобинец И.С. Газогеохимические показатели нефтегазоносности и прогноз состава углеводородных скоплений. — М.: Недра, 1986. — 200 с.

Хант Д. Геохимия и геология нефти и газа/Пер. с англ. М.: Мир, 1982. — 704 с.

Хёфс Й. Геохимия стабильных изотопов/Пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — 198 с.

Чахмахчев В.А. Геохимия процесса миграции углеводородных систем. — М.: Недра, 1983. — 230 с.

Яницкий И.Н. Гелиевая съемка. — М.: Недра, 1979. — 96 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аномалия газовая углеводородная** 153
– геохимическая 147
Аномальная концентрация 147
Асфальтены 51
Атмосфера 20, 21, 40
- Биогеохимические процессы** 17, 27
- Биогеохимические процессы** 17, 27
Биогеохимический метод 166
Биомасса 25, 27
Биопродукция 25, 27
Биофильность элементов 26
Битумоиды 51, 57
- Газобактериальный фильтр** 167
Газовый метод 151
Газоконденсаты 142
Галогенез 12
Гальмиролиз 17
Генетическая классификация нефтей 104
Геохимическая классификация элементов 7
– проба 123, 124
– съемка 149
Геохимические критерии 45
Геохимический барьер 14, 15
– фон 146
– цикл 43
Геохимическое опробование 148
– поле 146
Гетеросфера 21
Гидросфера 40
Гидротермы 13
Гидрохимический метод 163
Гипергенез 10, 16, 17
Гомологи метана 128, 140, 141
Гомосфера 21
Гуминовые кислоты 42, 53, 58
- Диагенез** 12, 13, 46
Дифференциация нефтей 103, 108
Диффузия газа 102
- Зоны опробования** 147
- Изопrenoиды** 80, 81
- Изотопы серы** 38, 130
– углерода 36, 129, 130
- Картирование геохимических полей** 149
Катагенез 10, 13, 46
Кларки 6, 8, 11
Комплекс геохимических поисковых показателей 171
Контрастность 147
Коэффициент битумоидный 73
Коэффициенты концентрирования 27
Круговорот углерода 33,35
- Липиды** 52
Литогеохимический метод 168
Люминесценция нефтей 101
- Масла** 51
Метасоматоз 14
Миграция элементов 14
- Нефтегазоматеринские свойства** 72
Ноосфера 29
- Озоновый слой** 23, 31
Окисление нефтей 103
Опорный газометрический горизонт 154
Ореол геохимического влияния 145
– рассеяния 145
Осернение нефтей 103
- Парниковый эффект** 31
Педосфера 24, 40
Пелосфера 24
Пиролиз 88, 89
Поле концентраций 146
Протоносфера 24
- Радиоуглерод** 38
- Седиментогенез** 10, 12, 13
Смолы 51
Сорбция 102
Спектроскопия 76
Стратосфера 23
- Термобарогеохимия** 15

Термокатализ 103
Техногенез 29
Техносфера 29
технофильные элементы 29
Тропосфера 21

Углеводороды реликтовые 80
Ультраметаморфизм 15

Хемофоссилии 80
Хроматография 124

Экзосфера 24
Экология 30
Экологическая геохимия 30
Экосфера 30
Технофильные элементы 29

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Основы общей геохимии и геохимии углерода	5
§ 1. Химический состав Земли. Общие геохимические закономерности	6
§ 2. Геохимия литосферы	9
§ 3. Геохимия гидросферы	17
§ 4. Геохимия атмосферы	20
§ 5. Геохимия биосферы	24
§ 6. Геохимия техногенеза	29
§ 7. Геохимия углерода	32
§ 8. Геохимия изотопов	35
§ 9. Органическая геохимия	40
§ 10. Геохимический цикл	43
Контрольные вопросы	44
Глава II. Геохимические методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород	45
§ 1. Геохимические преобразования рассеянного органического вещества при диагенезе и катагенезе осадочных пород	47
§ 2. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород и геологическая интерпретация аналитических данных	59
Контрольные вопросы	99
Глава III. Использование нефтегеохимических данных для целей нефтегазовой геологии	100
§ 1. Состав нефтей с геохимической точки зрения	100
§ 2. Выделение генетических типов нефтей	103
§ 3. Определение направления миграции углеводородов	106
§ 4. Детализация геологического строения месторождений; распознавание типов залежей	115
Контрольные вопросы	122
Глава IV. Геохимическое изучение газов	123
§ 1. Отбор и анализ проб газов для геохимических исследований	123
§ 2. Геохимическая интерпретация состава газов	126
§ 3. Газогеохимические показатели состава и фазового состояния углеводородных залежей	140
Контрольные вопросы	143
Глава V. Геохимические методы прогнозирования залежей нефти и газа	143
§ 1. Теоретические предпосылки геохимических методов	145
§ 2. Описание геохимических методов	150
§ 3. Комплекс поисковых геохимических показателей	170
§ 4. Классификация геохимических аномалий	174
§ 5. Стадийность применения геохимических методов прогнозирования залежей нефти и газа	176
§ 6. Геохимические методы поисков морских месторождений нефти и газа	178
Контрольные вопросы	182

Глава VI. Изменение свойств нефтей, газов и конденсатов в пределах залежей	183
§ 1. Изменение свойств нефтей	183
§ 2. Изменение свойств газов	204
§ 3. Изменение свойств конденсатов	208
Контрольные вопросы	211
Глава VII. Геохимические методы контроля за разработкой месторождений	211
§ 1. Изменение свойств нефтей, газов и конденсатов в процессе разработки залежей	211
§ 2. Геохимические методы контроля за перемещением водонефтяного контакта	220
§ 3. Использование газонефтегеохимических данных для решения некоторых вопросов разработки залежей	223
Контрольные вопросы	231
Глава VIII. Геохимические критерии эффективности применения новых методов повышения коэффициента извлечения нефти	232
Контрольные вопросы	238
Заключение	239
Список литературы	240
Предметный указатель	242

- Бордовская М.В., Гаджи-Касумов А.С., Карцев А.А.**
Б 82 Основы геохимии, геохимические методы поисков, разведки и контроля за разработкой месторождений нефти и газа: Учебник для вузов. — М.: Недра, 1989. — 245 с.: ил.
ISBN 5-247-01050-7

Даны основные понятия общей геохимии, показано значение геохимических исследований при поисках и разведке нефти и газа. Рассмотрены преобразование органического вещества осадочных пород при литогенезе, геохимия нефтей и природных газов, геохимические методы (газовый, битумный и др.) поисков нефтяных и газовых месторождений, роль геохимических исследований при контроле за разработкой месторождений этих полезных ископаемых.

Для студентов вузов, обучающихся по специальности "Геология нефти и газа".

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Бордовская Марина Владимировна
Гаджи-Касумов Агалар Султан Мурад оглы
Карцев Алексей Александрович

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ, ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ, РАЗВЕДКИ И КОНТРОЛЯ ЗА РАЗРАБОТКОЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

Заведующий редакцией *Е.Г. Першина*
Редактор издательства *Н.В. Чистякова*
Художественный редактор *В.В. Шутько*
Технические редакторы *А.Г. Тумарева, Л.Н. Фомина*
Корректор *И.П. Розанова*
Операторы *И.Ю. Нечаева, Т.Н. Абраменкова*
ИБ № 7735

Подписано в печать с репродуцируемого оригинал-макета 15.11.89. Т – 08521.
Формат 60х88¹/₁₆. Бум. кн.-журн. для офсетной печати. Гарнитура Пресс-роман.
Печать офсетная. Усл.-печ. л. 15,2. Усл. кр.-отт. 15,43. Уч.-изд. л. 17.10. Тираж 3000 экз.
Зак. № 6894/1854-3. Цена 55 коп.
Набор выполнен на наборно-пишущей машине

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра".
125047 Москва, пл. Белорусского вокзала, 3.

Ордена Октябрьской революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО
"Первая Образцовая типография" Государственного комитета СССР по печати
113054, Москва, Валовая, 28

ВНИМАНИЕ ЧИТАТЕЛЕЙ !

ВНИИГеоинформсистема выпустило в свет сборники научных трудов

Наземные геохимические исследования при поисках месторождений нефти и газа. 1987, 165 с., цена 1 р. 20 к.

Приведены новые результаты разработок в области использования наземных геохимических исследований при поисках месторождений нефти и газа. Рассмотрены материалы фитогеохимических и газобиохимических (по приповерхностным водам, снежному покрову, приземной атмосфере) исследований, данные наземных литогеохимических, геотермических съемок. Обсуждаются вопросы организации этих работ, теории и методики их проведения, экономической эффективности. Особое внимание уделено освещению возможностей комплексирования различных методов и показателей.

Сборник рассчитан на широкий круг геологов производственных и научно-исследовательских организаций, занимающихся вопросами прогнозирования нефтегазоносности недр с помощью геохимических методов и их комплексирования с другими геологическими видами работ.

Изотопные и битуминологические методы при поисках нефти и газа. 1988, 163 с., цена 1 р. 20 к.

Рассмотрены теоретические и методические основы использования изотопных исследований при геохимических поисках месторождений нефти и газа и их возможности при раздельном прогнозе нефтегазоносности локальных структур. Освещены вопросы развития и практического использования битуминологического метода. Рассмотрена методика создания каркасов опорных геолого-геохимических разрезов.

Сборник рассчитан на геологов и геохимиков нефтяного профиля.

Заявки на сборники высылать по адресу: 113105, Москва, Варшавское шоссе, дом 8 ВНИИГеоинформсистем, лаборатория № 14.