

Л.М. Зорькин

ГЕНЕЗИС ГАЗОВ ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЫ (В СВЯЗИ С РАЗРАБОТКОЙ МЕТОДОВ ПОИСКА ЗАЛЕЖЕЙ УГЛЕ- ВОДОРОДОВ)

Впервые проблема изучения растворённых газов была поставлена академиком В.И. Вернадским в первой половине прошлого столетия. Он отметил существующее в природе динамическое равновесие: горная порода ↔ вода ↔ газ ↔ живое вещество, что масса жидкой воды планеты образует единую целую равновесную систему: природные газы ↔ природные воды и что газы в растворе сохраняют тесную связь с той газовой средой, в которой находятся воды. Высказанные им теоретические положения имеют принципиальное значение для понимания геохимической истории нефти, газа и растворённых газов в водах подземной гидросферы. Впоследствии крупный вклад в изучение газоносности подземных вод внёс В.П. Савченко. Им определена роль водорастворённых газов в процессах миграции углеводородов и формировании их залежей, рассмотрено нефтегазопроисхождение растворённых газов.

В 50-е годы прошлого столетия в СССР разворачивается глубокое бурение на нефть и газ. Одновременно с этим проводятся глубинные исследования подземных вод, обязательной частью которых являлось изучение растворённых газов. В результате была установлена генетическая связь растворённых газов подземных вод с газами нефтегазовых месторождений. Была составлена «Карта растворённых газов подземных вод нефтегазоносных провинций СССР» масштаба 2:500000 и подсчитаны ресурсы растворённых газов НГБ СССР.

Результаты этих исследований нашли широкое освещение в публикациях А.С. Зингера, Л.М. Зорькина, В.П. Ильченко, В.В. Колодия, В.Н. Корценштейна, Н.М. Кругликова, В.А. Кудрякова, А.С. Панченко, А.Ф. Романюка, О.И. Серебрякова, Е.В. Стадника, М.И. Субботы, А.И. Чистовского, Г.П. Якобсона и многих других.

К сожалению, гидрологическое опробование скважин – особенно изучение газонасыщенности пластовых вод ныне сведено к нулю, что ведет к потере уникальной информации по газоносности подземных вод и серьёзно отражается на эффективности ГРП на нефть и газ.

Фундаментальной основой эффективности теории поисков нефти и газа могут быть только верные представления о генезисе углеводородов. Более чем двухсотлетней историей развития нефтегазовой промышленности и науки доказано, что нефть и углеводородные газы образуются при катагенезе органического вещества пород на различных стадиях литогенеза.

Роль воды в геохимической истории Земли, в частности, в геохимической истории нефти и газа уникальна. Только благодаря воде сформировалась осадочная оболочка Земли; остатки вымерших организмов, накапливались на дне морей и озёр, катагенез ОВ протекает в водной среде и при участии воды. Ведущая роль воды в процессах миграции углеводородов и формировании их залежей. И.О. Брод справедливо отмечал, что если бы осадочные породы не содержали воду, то нефть и газ так бы и остались в рассеянном состоянии. Анализ обширной информации по газоносности подземных вод НГБ позволяет считать, что формирование газового состава подземных вод – ключ к пониманию генезиса углеводородов, законов миграции и формирования их скоплений, необходимая информация для разработки эффективной технологии поисков.

Газовый состав подземных вод закладывается еще в бассейне седиментации, а впоследствии существенно зависит от типа подземных рассолов. Проблема формирования подземных вод НГБ достаточно сложна. А.А. Карцевым [13] выделяется шесть типов растворов, встречающихся в НГБ: 1) талассогенные, 2) атмосферные, 3) литогенные, 4) конденсатогенные, 5) техногенные и 6) гипогенные. Талассогенные (седиментогенные) водные растворы формируются в бассейне седиментации и преобладают среди вод НГБ. Атмосферные (инфильтрационные) воды характерны для окраинных частей бассейнов. В последнее время большое внимание уделяют литогенным водам, физически и химически связанным с породой. Конденсатогенные воды находятся в самих залежах или непосредственно под ними. Гипогенные воды, в свою очередь, подразделяются на а) метаморфогенные, б) магматогенные, в) мантийные.

Условия образования природных газов исключительно разнообразны. Это химические реакции, воздействие на горную породу высоких температур и давлений, радиоактивный распад, биохимическое превращение органического вещества и т.д. Зачастую отдельные газовые компоненты образуются в различных термодинамических условиях (метан, диоксид углерода, сероводород, азот и др.), и отличить их можно лишь с использованием изотопных методов. Водами бассейна седиментации из воздуха захватываются воздушные газы.

Гелий и аргон. При выяснении геохимических условий НГБ значительный интерес представляет изучение инертных газов – гелия и аргона, которые в естественных условиях не образуют химических соединений. Гелий первый представляет весьма ценную в промышленном отношении примесь к природным газам; аргон используется как геохимический показатель ряда геологических процессов. Максимальные концентрации воздушного гелия в подземных водах НГБ изменяются от 0,000043 до 0,000047 см³/л. Фактически содержание его существенно больше. Так, в подземных водах апт-альб-сеноманского гидро-

геологического комплекса Западно-Сибирского мегабассейна количество его изменяется от (в см³/л) 0,04 до 0,62, в водах неокомского комплекса от 0,0012 до 0,783 и водах юрского комплекса – от 0,225 до 0,690. Ещё более высокие концентрации гелия отмечены в пластовых водах палеозойских отложений Урало-Волжского НГБ – в девонских отложениях Куйбышевского Поволжья содержится от 0,5 до 5,5 см³/л. В пластовых водах НГБ преобладает радиогенный гелий. Лишь в верхней зоне активного гидрогеологического режима – гелий атмосферный, изотопный состав его близок к атмосферному гелию (А.Н. Воронов и др., 1976 г.). Ниже зоны активного водообмена концентрация гелия в подземных водах растет с глубиной (рост времени накопления радиогенного гелия и поступления его из фундамента).

Аргон воздушного происхождения в инфильтрационных водах содержится от 0,33 до 0,487 см³/л. Фактически концентрация Ar в глубинных водах НГБ изменяется в более широких пределах. В Западно-Сибирском мегабассейне содержание аргона (см³/л) варьирует: в водах апт-сеноманского комплекса 0,20 – 0,76, неокомского – 0,21 – 1,03 и юрского – 0,40 – 1,34. В Волго-Уральском НГБ содержание Ar в пластовых водах составляет: верейско-верхнебашкирского терригенного комплекса 0,10 – 0,58, карбонатных отложений башкирского, намюрского и визейского ярусов – 0,16 – 0,55, терриченного комплекса нижнего карбона – 0,20 – 0,30, карбонатного комплекса нижнего карбона и верхнего девона – 0,18 – 0,90 и терригенного девона – 0,22 – 1,20. Наибольшие концентрации Ar – до 5,85 см³/л отмечены в водах архейского кристаллического фундамента Восточно-Европейской платформы. Рост концентрации аргона с глубиной и возрастом отложений связан с поступлением в пластовые воды веществ радиогенного распада ⁴⁰K.

Кислород в пластовые воды попадает преимущественно из воздуха, но в результате химической активности быстро связывается. Поэтому в пластовых водах НГБ он обычно отсутствует, встречаясь лишь в зонах активного водообмена.

В осадочных отложениях находится большое количество связанного кислорода, вероятно, протекают процессы, в результате которых кислород, освобождаясь из одних соединений, вступает в другие. Не исключается возможность образования некоторой части свободного кислорода в результате радиолиза вод. Л.К. Гуцало с радиоанализом связывает высокие концентрации молекулярного кислорода – до 18 см³/л в глубинных водах некоторых НГБ. Воздушные газы гелий, аргон и кислород не определяют геохимический облик подземных вод и не образуют самостоятельные скопления.

Азот из воздуха водами бассейна седиментации захватывается в объемах от 3,0 до 18,3 см³/л. Фактически его содержание в водах НГБ варьирует от 10 до 400 см³/л, реже бо-

лее. Максимальные его концентрации – от 1000 до 1200 см³/л установлены в подземных водах ротлигендеса (нижняя пермь) Северо-Западной Европы, залегающих под солёной толщей цехштейна [11].

С увеличением стратиграфического возраста пород содержание азота возрастает в подземных водах НГБ также [5]. Подобная картина наблюдается в газах газовых залежей и в попутных газах нефтей, а также в газах газовых шапок. Зачастую в газовых залежах содержание N₂ достигает 75% и более. Особенно высокая концентрация азота в пределах Волго-Уральского НГБ как в подземных водах, так и в составе попутных газов нефтей и газовых шапок (иногда до 90% и более).

В газовых залежах содержание азота изменяется от долей процента, до чисто азотных скоплений. Азотные залежи известны в пределах Волго-Уральского НГБ и Чу-Сарысуйского нефтеносного района. В Волго-Уральском НГБ пояс азотных газовых залежей протягивается по западной окраине бассейна на территории Татарии и Удмуртии. Областью распространения газовых месторождений с содержанием азота до 90% и более является плато Колорадо в США. Высокоазотные залежи приурочены к отложениям юры, перми и верхнего девона. В Западной Канаде азотные залежи приурочены к ордовику и кембрию. Для этих месторождений характерно высокое содержание гелия (до 1%) и связь его с кристаллическими породами фундамента и интрузивными массивами.

Каковы же источники азота? Большинство исследователей считают одним из основных источников азота пластовых вод ОВ пород, в котором при высоком содержании протеина количества азота может достигать 10%. В дисперсно-рассеянном ОВ пород азот содержится 0,2 – 3%, в углях – 0,9– 2%, не менее важным источником молекулярного азота является выделившийся в процессе метаморфизма осадочных пород связанный азот, содержание которого (от 170 до 1200 г/м³), почти на порядок выше количества органического азота. В метаморфических породах содержание азота значительно меньше – от 18 до 390 г/т в зависимости от степени метаморфизма пород. В магматических породах содержание азота изменяется от 5 до 50 г/т. Азот поступает и с более глубоких горизонтов при подводном вулканизме.

Таким образом, источники азота в подземных водах, в залежах газа, нефти и в чисто азотных залежах могут быть весьма разнообразными и зависят от особенностей строения и развития НГБ.

В Волго-Уральском НГБ высокое содержание азота очевидно связано преимущественно с ОВ (высокое содержание в ОВ протеина), а также метаморфизмом пород (рост содержания азота со стратиграфической глубиной).

Весьма показательные геологические условия накопления азота Ротлигендеса на территории НГБ Северо-Западной Европы. По данным многочисленного бурения отложения Ротлигендеса (красный лежень) представлены красноцветными, преимущественно песчаными, отложениями. Мощность их достигает 1800 – 2500 м. От вышележащих отложений перми и мезозоя Ротлигендес надёжно изолирован хомогенными отложениями цехштейна.

НГБ Северо-Западной Европы характеризуется чрезвычайно пестрым газовым составом [11]. В составе свободного газа содержание азота варьирует в широких пределах – от 14 до 80%, вплоть до образования азотных скоплений [9]. Происхождение высокоазотных залежей на юго-западной окраине суббассейна ротлигендеса связывают со струйной миграцией метана и азота ($\delta^{15}\text{N}$ варьирует от 3,5 до 2,8 ‰), а так же ртути. Его высокие концентрации отмечены на месторождении Зельцвеген-Пекензен, который вымывается из угленосных толщ, ...как хороших сорбентов. Высокие значения изотопа N^{14} – до 14,6 ‰ в ротлигендесе указывают на преимущественную роль метаморфического и глубинного азота. К востоку от Юго-Западных окраин суббассейна в залежах возрастает концентрация азота. На востоке территории Германии и Польши воды ротлигендеса перенасыщены гелием. Здесь залежи УВ отсутствуют.

Кислые газы (H_2S и CO_2) являются неременной составляющей газов углеводородных скоплений. Содержание их в залежах углеводородов меняется в широких пределах – от следов до 98%.

В последние годы, в связи с открытием в глубоководных скоплениях углеводородных значительных концентраций кислых газов, усилился интерес к их происхождению и условиям формирования. Прогнозирование кислых компонентов актуально, особенно сероводорода, который является дефицитным сырьём для получения серы, потребности в которой всё время растут, особенно с увеличением выпуска минеральных удобрений; CO_2 используется как источник химического сырья.

Изучение распространения H_2S и CO_2 началось ещё в начале XIX века. С развитием нефтегазовой промышленности было установлено широкое распространение кислых газов в залежах углеводородов, что потребовало их дальнейшее изучение не только как промышленного сырья, но и для оценки запасов углеводородов и разработки месторождений.

Часто H_2S и CO_2 сопутствуют друг-другу, характеризуются химической активностью и сходными условиями формирования залежей. Оба компонента отличаются высокой растворимостью. В виду исключительной полигенности кислых газов, для установления источника поступления их в залежи УВ и подземные воды используются изотопные методы, послужившие главным критерием для оценки их генезиса.

Сероводород. Сероводород в земной коре широко распространён, встречаясь в почвах, осадках, породах, поверхностях и подземных водах, вулканических эксголяциях, в скоплениях УВ. В.И. Вернадский считал, что сероводород по своему значению в геохимии стоит на втором месте после воды.

Генезис и геохимию сероводорода в последние десятилетия изучали многие исследователи: Л.А. Анисимов, Р.Г. Панкина, Г.И. Амурский, Н.Б. Валитов и многие др. Последнее, наиболее полное обобщение по происхождению кислых газов и прогнозированию их содержания в углеводородных скоплениях было выполнено Р.Г. Панкиной и В.Л. Мехтиевой [14]. Р.Г. Панкина основными путями образования H_2S считает: 1) глубинный генезис; 2) разложение сероорганических соединений РОВ и нефтей; 3) образование сероводорода за счёт реакции элементарной серы с УВ; 4) высокотемпературное восстановление сульфатов; 5) окисление сульфатных, особенно колчеданных руд.

Сероводород, преимущественно вулканического происхождения, широко распространён в природе, в частности, во многих районах развития минеральных вод, в которых он наряду с углекислотой является основным компонентом. В.И. Виноградов рассматривал выделение вулканических газов как результат дегазации мантии. Содержание мантийного H_2S в этих газах колеблется в большом интервале. Генезис вулканического сероводорода определяется исходным составом пород, вовлечённых в вулканическую переработку, значения $\delta^{34}s$ изменяется от нуля до -8‰ . Поступление H_2S мантийного генезиса в залежи углеводородов большинством исследователей отрицается. В качестве одного из основных источников образования H_2S в углеводородных скоплениях некоторые исследователи рассматривают сероорганические соединения РОВ и нефтей. Н.Б. Вассоевич, А.Л. Козлов и Н.В. Лопатин, рассматривая образование газов на разных этапах литогенеза, отмечают, что в диагенезе идёт мощное образование газов, в том числе и H_2S , который образуется и на более поздних стадиях. В диагенезе H_2S образуется путём бактериальной сульфат редукции, в мезокатагенезе – в результате термokatализа сероорганических соединений. В апокатагенезе и начале мезокатагенеза происходит максимум генерации H_2S .

Нам представляется, что на всех стадиях литогенеза образовавшийся сероводород не может быть основным поставщиком для газовых залежей с высокими концентрациями H_2S . Только в благоприятных условиях в залежах нефти и газа H_2S может образовать небольшие концентрации за счёт разложения сероорганических соединений нефтей и РОВ. Этому препятствует присутствие в породах нефтях и РОВ тяжёлых металлов. Неслучайно, крупные газовые залежи, обогащенные H_2S , приурочены к карбонатным породам, перекрытым сульфатными отложениями.

Поэтому большинство исследователей, как в России, так и за рубежом основным источником серы для сероводорода считают водорастворенные сульфаты. В зоне МК²₃ и АК; по А.Э. Конторовичу и А.А. Трофимову (1976 г.) при взаимодействии сульфатов с ОВ, в погруженных частях осадочного чехла (при температуре 70 – 80 °С и выше) сероводород образуется путём химического восстановления сульфатов. Биохимический сероводород преимущественно рассеивается, сохраняясь в небольших количествах в залежах УВ. Термохимический сероводород в благоприятных геологических условиях в залежах углеводородов может концентрироваться до 80%, что подтверждается открытием таких месторождений в ряде стран. Так, в Канаде залежи сероводородных газов приурочены к карбонатным породам, переслаивающимися с ангидритами, содержание H₂S изменяется от 5 до 52%. В США, на месторождениях Примексиканской впадины залежи приурочены к верхнеюрским известнякам; концентрации H₂S достигают 80 – 97%.

Для всех зон сероводород содержащих газов, как свободных, так и растворённых, в нефтях и подземных водах, характерна приуроченность к карбонатно-эвапоритовым нефтегазовым формациям. Последнее особенно наглядно прослеживается на примере Прикаспийской впадины. По данным М.В. Дахновой, Р.Г. Панкиной, Л.Г. Кирюхина и других здесь все выявленные сероводород содержащие углеводородные залежи связаны с карбонатными отложениями. В скоплениях УВ в терригенных комплексах сероводород не обнаружен. Это объясняется осаждением его катионами тяжёлых металлов, содержащимися в терригенных породах в больших количествах, чем в карбонатных. Обогащённые сероводородом газы приурочены к верхней наиболее насыщенной сульфатами части подсолевого разреза, содержание его в газах уменьшается по разрезу соответственно снижению сульфатоносности пород. К законам распространения газовых и газоконденсатных залежей с относительно низким конденсатным фактором (не более 100 см³/м³) приурочены малосернистые газы (сероводорода менее 1%). В зонах газонефтяных, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных залежей с высоким конденсатным фактором (200 – 300 см³/м³ и более) в газах содержание сероводорода более 1% [8].

Диоксид углерода. Диоксид углерода играет первостепенную роль в круговороте веществ на нашей планете и входит в значительных количествах в состав атмосферы, гидросферы и литосферы, что подтверждает широко известное положение В.И. Вернадского о том, что вся область планеты, в которой находится вода лежит в пространстве, пронизанной углекислотой. Максимальное количество углекислоты, которое может быть поглощено седиментационной водой из воздуха, составляет 0,814 см³/л. Вследствие химической

активности диоксида углерода эти незначительные концентрации быстро вступают в реакцию и выводятся из раствора.

Генетически углекислота исключительно разнообразна и выделить чистые генетические разности не всегда удаётся даже с использованием изотопных методов. По преобладающему генетическому содержанию CO_2 следует выделить три главных источника: а) органогенный, б) ювенильный и в) термометаморфический.

Мощным и распространённым источником углекислоты в осадочных отложениях является органическое вещество. По данным В.А. Успенского [15] в почвах и поверхностных отложениях в год образуется до $13,5 \cdot 10^{17}$ тн CO_2 . В донных осадках CO_2 как конечный продукт разложения ОВ не может образовать сколь-нибудь крупные скопления – или поступает в атмосферу, или растворяется в водах, или связывается в карбонаты.

По данным А.В. Сидоренко с соавторами [10] только за счёт метаморфизма докембрийских осадочных пород могло образоваться примерно $1,4 \cdot 10^{17}$ тонн углекислого газа. Но процессы метаморфизма карбонатных пород охватывают и отложения фанерозоя. Высокую концентрацию CO_2 , мы фиксируем в подземных водах и залежах (Кавказ, Западная Сибирь, Волго-Урал и др.).

Бесспорно, главным источником углекислоты является ювенильная глубинная углекислота, которая пронизывает литосферу, поступая по глубинным разломам и жерлам вулканов. Среди газов вулканов и фумаролл содержание CO_2 иногда составляет более 80%.

Углекислые воды широко распространены в осадочных породах. Так, в районе КМВ, по данным В.Н. Корценштейна растворённые газы пластовых вод мезозойских отложений почти на 100% состоят из углекислоты при газонасыщенности до $16000-23000 \text{ см}^3/\text{л}$. К западу от КМВ в Черкесском районе установлено обильное насыщение углекислотой подземных вод юрских отложений: содержание углекислого газа нередко достигает 50% при газонасыщенности $1100-2000 \text{ см}^3/\text{л}$.

По данным Ю.А. Ежова и А.В. Лукина [4] в подземных водах Волго-Уральского НГБ содержание углекислоты увеличивается с глубиной. Это увеличение более отчётливо проявляется в зонах глубинных разломов. На межразломных участках даже на глубинах 2 – 2,5 км. концентрация CO_2 обычно не превышает несколько миллилитров на литр воды.

Углекислота установлена в пластовых водах ряда районов Западно-Сибирского мегабассейна. Аномальные её концентрации установлены в Уватском, Шеркалинском, Перегребненском и Сургутском районах. При общей газоносности вод до $2000-3000 \text{ см}^3/\text{л}$ содержание CO_2 колеблется в пределах 5-51%. Исключительно высокой газонасыщенностью

(до $18800 \text{ см}^3/\text{л}$) характеризуются пластовые воды в районе поселка Шаим, где содержание CO_2 , по данным Г.А. Толстикова, повышается до 96%.

Углекислота часто присутствует в нефтяных попутных газах и в газах газовых месторождений. В газовых залежах содержание его иногда достигает 35%, но обычно меняется от долей процента до 15%. В Российской Федерации высокие концентрации углекислоты в газовых и газоконденсатных залежах отмечены в Западной Сибири и Прикаспийской впадине. В Западной Сибири в нефтяных попутных и свободных газах обычно концентрация CO_2 не превышает 1%, однако некоторые залежи обогащены до 10% и более, а в отдельных случаях наблюдаются чисто углекислые скопления: Веселовское месторождение 85% CO_2 , Межовское – 97%, Самутнельское – 76,7% (газ газовой шапки). На Самутнельской площади дебит CO_2 составил $30000 \text{ м}^3/\text{сутки}$. Фонтан сухого газа до $200000 \text{ м}^3/\text{сутки}$ получен из пород фундамента по Межовской площади.

Повышенные концентрации углекислоты (до 10% и более) встречаются на месторождениях ряда бассейнов зарубежных стран.

Для выяснения генезиса углекислоты подземных вод, залежей нефти и газа широко используется изотопный метод (Галимов Э.М., Панкина Р.Г., Алексеев Ф.А. и др.). В связи с большой полигенностью углекислоты и возможностью изотопного обмена между углеродом различных карбонатных соединений заключение о генезисе углекислоты по изотопному составу следует делать с учётом всей геолого-геохимической информации и изотопного состава возможных источников её образования. В качестве реперных характеристик используют CO_2 атмосферы ($\delta^{13}\text{C} - 7,0\text{‰}$), ювенильную углекислоту ($\delta^{13}\text{C}$ от $-1,3$ до -12‰ , среднее -7‰), известняки морского происхождения ($\delta^{13}\text{C}$ от -9‰ до 6‰).

О генезисе углекислого газа Западной Сибири существуют различные представления. Высокие концентрации CO_2 в подземных водах, попутных и свободных газах приурочены здесь к юрским отложениям, залегающим в основании осадочного чехла, либо непосредственно на породах фундамента. Характерна также приуроченность углекислых аномалий к зонам тектонических разломов. Г.А. Толстиков считает, что углекислота подземных вод Шаимского района связана с термометаморфизмом карбонатных пород промежуточного комплекса. По мнению М.Г. Гуревича, углекислота имеет глубинное происхождение. Н.И. Нестеров, Ф.К. Салманов и К.А. Шпильман считают, что высокие концентрации углекислоты могли образоваться только за счёт проникновения углекислых струй по разломам из фундамента.

Для выяснения природы углекислого газа Западной Сибири был изучен его изотопный состав (3, 6). Установлено, что газы с высокими концентрациями углекислого газа характеризуются тяжёлым изотопным составом углерода (от $-0,6$ до $-7,6\text{‰}$). В газах с

низкими концентрациями углекислоты значения $\delta^{13}\text{C}$ изменяются от $-12,1\text{‰}$ до $-27,9\text{‰}$ (табл. 1). Газы, обогащённые углекислотой, судя по изотопной характеристике могут быть как эндогенной, так и термометаморфической природы. Однако ювенильные газы кроме углекислоты содержат сероводород, сульфаты, аммиак и другие глубинные компоненты, которые в исследованных газах не обнаружены.

Таблица 1
Изотопный состав углерода углекислых газов месторождений
Западной Сибири [6]

Месторождение	№ скв	Интервал перфорации, м	Геол. возраст отложений	CO ₂ %	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	Тип залежи
Веселовское	1	2300-2302	J	85,0	-0,6	Г
Межовское	4	2123-2242	J	97,0	-7,6	Н
Молоичское	6	2842-2889	J		-7,1	Н
Тевризское	1; 2	2237-2351	J	5,05	-27,9	Г
—//—	3	2405-2435	J	4,1	-22,7	Г
Северное	202	1778-1784	K	13,0	-12,1	ГК
Верхне Тарское	16	2490-250	J	2,04	-18,6	ГК

Водород. Благодаря геохимической активности и миграционной способности водород редко встречается в природных газах в значительных концентрациях. Небольшие его скопления возможны при наличии слабопроницаемых покрышек, таких как соли или очень плотные интрузивные и метаморфические породы. Высокие концентрации водорода (до 30-50%) были установлены в газах карналитовой зоны Верхнекамского месторождения калийных солей. По имеющимся сведениям водород в магматических породах является обычным компонентом газовой фазы этих пород. В угольных месторождениях водород обнаружен в повышенных концентрациях. В газах нефтяных месторождений по данным А.А. Черепенникова водород обнаружен в некоторых скважинах Грозненского района – 8,3% и Узбекистана – 12,7%.

Детальными исследованиями газового состава подземных вод Западно-Сибирского мегабассейна [7, 12] установлено довольно широкое распространение водорода в составе растворённых газов в водах домезозойских и юрских отложений.

В водах домезозойских отложений содержание водорода изменяется от следов до 2 – 3%, однако на отдельных площадях резко повышается: 22,6 (Терегрбинская) и 32 % (Урманская). Аномальное повышение содержания водорода в составе водорастворённых газов (более 5 об% фиксируется в юрской водонапорной толще. В южной части мегабассейна на глубинах 2000 – 3250 м. содержание водорода превышает 20% (Сибкарская, Перегрбенская, Алешкинская, Сургутская, Большехечнская, Орловская площади). Наиболее

высокие содержания водорода установлены на Северной Октуарьевской площади (до 25 – 36 об %). Обращает на себя внимание спорадичность водородосодержащих скважин. Состав вод с водорастворённым водородом, отличается повышением содержания гелия, иногда азота и углекислоты. Все это, по мнению исследователей, указывает на глубинную природу водорода.

Довольно часто водород встречается в составе растворённых газов подземных вод Волго-Уральского НГБ. Так, в подземных водах карбонатных отложений башкирского и намюрского ярусов карбона водород был определён во многих пробах от следов до 30,6%. В водах терригенного девона по северо-западному и северному обрамлениям Прикаспийской впадины в составе растворённых газов обнаружен водород от следов до 16%.

Водород в земной коре образуется различными путями. В.А. Соколов рассматривает три основных источника: разложение воды под воздействием радиоактивных элементов, химические реакции воды с окисями металлов и разложение воды при высоких температурах на контакте с горными породами. Значительное количество водорода образуется при метаморфизме ОВ пород под влиянием биогенных, термокаталитических, радиоактивных факторов, при процессах бактериального брожения. Некоторые исследователи допускают, что бактериальная генерация водорода не уступает по масштабам генерации метана. Однако в осадках значительные концентрации водорода не фиксируются: водород, в свою очередь, потребляется различными микроорганизмами в анаэробных условиях – сульфатредуцирующими и метанобразующими, а в аэробных – представителями факультативно автотрофных водородных бактерий.

Углеводородные газы. Среди природных газов НГБ углеводородные газы являются наиболее распространёнными: они преобладают в пластовых водах, газовых шапках нефтяных залежей и среди попутных газов, образуют газовые и газоконденсатные скопления.

Наиболее распространённым компонентом УВГ является метан. В пластовых водах этан, пропан, бутан и более тяжёлые гомологи метана присутствуют в незначительных количествах и лишь в приконтурных водах нефтяных залежей содержание гомологов метана может составлять 10% и более.

Метан, как простейший углеводород генерируется на всех стадиях превращения ОВ. Начало его образования синхронно отложению осадков. Метан образуется в современных осадках и входит в состав болотных и почвенных газов. Масштабы биохимического образования метана громадны. Т. Каяма отмечает, что ежегодно в почвах и растительном покрове всего мира генерируется свыше 550 млн. м³ метана. Свободные скопления метана встречаются в современных и четвертичных отложениях р. Волги и Северной Двины, в дельтах рек Америки и Канады. В дельте р. По (Северная Италия) биохимический метан

добывается из четвертичных отложений с глубины 250 м. Газы угольных месторождений почти целиком состоят из метана, содержание которого может достигать 50 м³ и более на 1 т. угля. Вопрос об образовании гомологов метана в почвах и современных осадках дискуссионен. Многие исследователи считают, что современные осадки не содержат газообразные УВ от этана до пентана, а также соединения, входящие в состав бензиновых и керосиновых фракций. Некоторые исследователи (В.В. Вебер, Б.Л. Жищенко), доказывают возможность ранней генерации гомологов метана и жидких УВ ещё на стадии диагенеза.

Основным источником УВГ в осадочных толщах НГБ является рассеянное и концентрированное ОВ, общее количество которого в породах КСС, по Н.Б. Вассаевичу, составляет $72 \cdot 10^{14}$ т.

Наличие газообразных и жидких углеводородов установлено в метаморфических и магматических породах многих регионов. Так, в щелочных, основных и ультраосновных породах Кольского полуострова, Сибири и Дальнего востока обнаружено присутствие УВГ и восстановленного битуминозного вещества. На Хибинском массиве известны многочисленные случаи газопроявлений в горных выработках и разведочных скважинах. Высокое содержание метана было обнаружено в породах Кия-Шалтырского массива Кузнецкого Алатау.

Нефтегазопроявления известны в кимберлитовых трубках Восточной Сибири. В ряде скважин, пробуренных в районе трубки Удачная, были обнаружены жидкие битумы, а из одной скважины выделялся газ. В составе газа получено водорода 53%, метана 37,5% и ТУ 2,2%. Однако, кимберлитовые трубки прорывают осадочные породы и УВ могли попасть из последних. Возможность образования УВ неорганическим путём вряд ли вызывает сомнения. Проблема заключается в решении вопроса о роли неорганических УВ в общем балансе УВ в осадочной покровке земной коры. Процессы газообразования в осадочных породах протекают при температурах, как правило, не более 300 °С и давлении до 200 – 300 МПа. При магматических процессах и глубоком метаморфизме осадочных пород возможно образование всего спектра природных газов. Однако условия образования газов, их интенсивность и направленность будут существенно отличаться от наличия высоких температур и давлений.

Важное значение для определения генетической природы УВГ имеет изучение изотопного состава углерода. В настоящее время известно шесть изотопов углерода, из которых в нефтегазовой геологии широко используются C^{13} и C^{12} , соответственно 98,89% распространения.

Изотопный состав углерода газов варьирует в широких пределах – от $3,2^{0/00}$ до $-96,9^{0/00}$, что объясняется различной природой образования. Наиболее лёгкий метан бактериальных газов, наиболее тяжёлый – магматических пород.

По данным Ф.А. Алексеева, В.С. Лебедева и В.М. Овсянникова [2] углерод метана биохимических газов содержит $\delta^{13}\text{C}$ от $-50,0$ до $-97,0^{0/00}$. По сравнению с исходным ОВ углерода метана биохимического генезиса обогащена $\delta^{12}\text{C}$ до 50%, образующаяся при этом углекислота несколько обогащена изотопом $\delta^{13}\text{C}$ по сравнению с ОВ. Повышение содержания $\delta^{13}\text{C}$ в метане объясняется изотопно-обменными реакциями между углекислотой и метаном, генерируемого бактериями.

Биохимические газы, рассеянные в породах, растворённые в пластовых водах и находящиеся в залежах, встречаются в большом интервале глубин: от нескольких метров до 1500-3000 м. и более. Вполне оправданно предположение, что в процессе геологического развития газы, образовавшиеся в биохимической зоне, впоследствии могли опуститься на большие глубины.

Изотопный состав углерода не зависит от возраста отложений и тектонического строения районов. Вместе с тем установлено утяжеление изотопного состава газов с увеличением глубины залегания пород. Последнее объясняется зависимостью изотопно-кинетического эффекта от температуры, которая возрастает с глубиной. Поэтому, по Э.М. Галимову, с увеличением температуры уменьшается различие в изотопном составе метана и исходного ОВ пород. Ф.А. Алексеевым было высказано предположение о зависимости изотопного состава углерода УВГ от степени преобразованности ОВ пород. Преобразованность ОВ зависит от глубины залегания и температуры. Однако интенсивная биодегградация ОВ может произойти ещё на стадии диагенеза, что потом скажется на изотопном составе углерода УВГ.

В нижних этажах НГБ, начиная с глубин 4000-5000 м и более, в условиях повышенных температур и глубокой деструкции ОВ направленность изменения изотопного состава углерода УВГ зависит от характера нефтегазоносности: в нефтеносных комплексах в результате температурной деструкции нефтей накапливается изотопно-лёгкий метан. В биохимической зоне с ОВ любого типа будет генерироваться изотопно-лёгкий метан. Изотопный состав углерода метана также контролируется миграционными процессами, фазовыми переходами (растворение, дегазация). В УВГ изотопный состав углерода гомологов метана, как правило утяжелён: содержание $\delta^{13}\text{C}$ возрастает с увеличением молекулярной массы, однако по мере возрастания последней диапазон изменяется $\delta^{13}\text{C}$ сужается.

Изотопный состав метана подземных вод изучен недостаточно. Обширные исследования водорастворённых углеродных газов выполнены Ф.А. Алексеевым и др. во ВНИ-

ЯГГ. Были изучены водорастворённые газы КМВ, Дагестана, Ростовской области, Северного газоконденсатного, Уренгойского и Медвежьего газовых месторождений, подошвенных вод Оренбургского месторождения. Метан в водах КМВ на глубинах 559 – 680 м. характеризуется значениями $\delta^{13}\text{C}$ от 51,2 до 58,3‰, что характерно для биохимических газов. На Северном Устюрте воды эоценовых отложений в интервале глубин 433–480 м. содержат биохимический метан ($\delta^{13}\text{C}$ изменяется от – 38,8 до – 79,9‰), в водах юрских отложений (глубины 2350–2353 м.) метан термокаталитического генезиса ($\delta^{13}\text{C}$ – 38,8‰).

Растворённые газы Предкавказья в интервале глубин 2000 – 5700 м., термокаталитического генезиса – $\delta^{13}\text{C}$ варьирует от – 33,7 до – 49,0‰, среднего палеогена – биогенного ($\delta^{13}\text{C}$ – 61,6‰) изотопный состав метана подземных вод неоген – четвертичных отложений Прикаспийской впадины типично биогенный: значение $\delta^{13}\text{C}$ составили – от 84,0‰ до – 84,5‰.

Для понимания фазовых изменений залежь ↔ контурные воды рассмотрены условия фракционирования изотопов углерода в процессах растворения – дегазации. Установлено, что газ более лёгкого состава обладает повышенной растворимостью. Величина изотопного эффекта определялась следующим образом. Из ряда скважин было отобрано несколько проб. Из пробоотборника последовательно отбирали три пробы. От пробы к пробе изотопный состав углерода метана изменялся от – 39,0 до – 37,8‰. Формировании газовых месторождений за счёт дегазации пластовых вод метан свободных газов будет изотопно легче метана подземных вод.

В Западной Сибири воды меловых отложений на месторождениях Медвежье и Уренгой содержат метан термокаталитического генезиса с примесью биогенного. На Уренгойском месторождении изотопный состав метана свободных и растворённых газов довольно близкий. На месторождении Медвежье изотопный состав метана залежи несколько утяжелен (таблица 2). Здесь не видно прямой зависимости, т.к. оба месторождения находятся в разработке.

Таблица 2

Изотопный состав углерода метана свободных и растворённых газов месторождений Медвежье и Уренгой

Месторождение	№ скважины	Интервал глубины м.	Характеристика газа	$\delta^{13}\text{C}$ метана ‰
Медвежье	203	1126-1184	свободный	-52,5
Медвежье	318	1134-1187	свободный	-53,5
Медвежье	51	1242-1249	растворимый	-54,0
Медвежье	452	1218-1233	растворимый	-50,6
Медвежье	50	1222-1229	растворимый	-47,1
Медвежье	15	1204-1213	растворимый	-47,4
Медвежье	97	1349-1341	растворимый	-44,5
Уренгой	143	1126-1143	свободный	-56,1
Уренгой	171	1200-1220	свободный	-58,0
Уренгой	150	1260-1270	растворимый	-58,0
Уренгой	180	1262-1267	растворимый	-57,5

Как и для залежей с увеличением глубины залегания водоносных горизонтов углерод метана утяжеляется (рис. 1). В интервале глубин 800-1000 м. выделяется зона биохимических газов со значениями $\delta^{13}\text{C}$ углерода метана от $-85,0$ до $-60,0$ ‰, на глубинах выше 1500м. распространены газы термокаталитического генезиса – значения $\delta^{13}\text{C}$ метана варьируют от $-50,0$ до -30 ‰. Между ними располагается переходная зона со значениями от -62 до 32 ‰. На глубинах более 3500м в подземных водах палеозойских отложений юго-востока Восточно-Европейской платформы изотопный состав углерода метана облегчен, что обусловлено, по-видимому, высокотемпературной деструкцией нефтей.

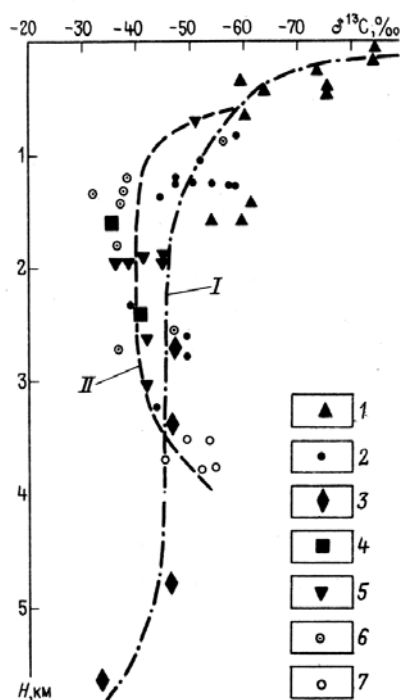


Рис. 1. Зависимость изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}$ метана подземных вод от глубины за-

легания водоносных комплексов (по Л.М. Зорькину, Т.А. Крыловой).
 Отложения: 1 – кайнозойские; 2 – меловые; 3 – юрские; 4 – нерасчлененные мезозойские; 5 – пермские; 6 – каменноугольные; 7 – девонские. Усредненные кривые для отложений: I – мезозойских; II – палеозойских

В.С. Лебедевым изучен изотопный состав углерода метана бурого раствора на Тарасовской площади Западной Сибири (табл. 3). Газы бурового раствора относятся к рассеянными газам пород.

Таблица 3
 Изотопный состав углерода метана бурового раствора на Восточно-Тарасовской площади, скв.93

Интервал глубин, м	Геологический возраст отложений	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	Интервал глубин, м	Геологический возраст отложений	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
190-460	f	-73,5	1617-1694	к ₁	-50,0
540-620	f	-72,0	1820-1881	к ₁	-52,2
875-1196	к ₂	--60,0	1906-1929	к ₁	-52,2
1222-1292	к ₂	-56,0	1991-1996	к ₁	-52,2
1365-1480	к ₂	-55,7	2430-2555	к ₁	-48,5
1571-1592	к ₁	-54,8			

Эндогенный метан характеризуется наиболее тяжелым изотопным составом. Величина $\delta^{13}\text{C}$ в метане свободных газов магматических пород, по данным Э.М. Галимова, В.С. Лебедева, И.А. Петерсилье меняется от – 8,0 до – 18,0‰. В метане газов закрытых пор и полостей пород, $\delta^{13}\text{C}$ изменяется от – 3,2 до 14,6‰ промиллей. УВГ вулканов, фумаролл и горячих источников характеризуются более облегченным изотопным составом по сравнению с газами магматических пород. По данным Г. Крейга $\delta^{13}\text{C}$ метана газов Йеллоустонского источника варьирует от – 10,4 до – 28,4‰. Изотопный состав углерода метана газов термальных площадей Вейракей в Новой Зеландии варьирует от – 16,1 до – 39,0‰. Близкие значения $\delta^{13}\text{C}$ в гидротермальных водах Камчатки от – 21,4 до – 32,4‰ (по Н.С. Бескровному и В.А. Лобкову). Существенное облегчение углерода метана термальных источников и фумаролл может быть обусловлен прихватом биогенных газов из вмещающих пород.

Биогенные и эндогенные газы по $\delta^{13}\text{C}$ перекрываются в интервале значений -20,0÷-39,0‰. В этом случае для установления генетической природы метана можно использовать характер изменения $\delta^{13}\text{C}$ в ряду: метан – гомологи метана. Для биогенных газов в этом ряду $\delta^{13}\text{C}$ возрастает; для эндогенных газов наблюдается обратная закономерность.

Исследование генезиса растворенных газов подземной гидросферы крайне важно при поисках месторождений нефти и газа. В то же время эти данные являются ключом для понимания условий миграции и формирования скоплений углеводородов.

Литература

1. Алексеев Ф.А., Лебедев В.С., Крылова Т.А., – Изотопный состав углерода газообразных углеводородов и условия образования залежей природного газа. – «Советская геология», 1972, №4, стр. 35-46.
2. Алексеев Ф.А., Лебедев В.С., Овсянников В.М., – Изотопный состав углерода газов биохимического происхождения, М.– «Недра», 1973, стр.89.
3. Генезис CO₂ в нефтяных попутных газах (по изотопному составу углерода) – Геология нефти и газа, Авторы: Панкина Р.Г., Мехтиева В.А., Гуреева С.М., Шкутник Е.Н., –1978, №2, стр. 38-43.
4. Ежов А.С., Лукин А.В., – Закономерности распространения свободной углекислоты в подземных водах Волго-Уральской нефтегазоносной области – Геохимия, 1979, №5, стр. 781-785.
5. Зорькин Л.М., – Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов. – М.: «Недра», 1973, стр. 204.
6. Максимов С.П., Панкина Р.Г., Гуреева С.М. и др., – Изотопный состав углерода CO₂ газов Западной Сибири в связи с его генезисом – Геохимия, 1980, №7, стр. 992 – 998.
7. Кругликов Н.М., Нелюбин В.В., Яковлев О.Н., – Гидрогеология Западно-Сибирского нефтегазоносного мегабассейна и особенности формирования залежей углеводородов – Л., «Недра», 1985, стр. 279.
8. Максимов С.П., Строганов В.П., – Условия раздельного формирования зон нефтегазонакопления в земной коре – Тр., ЗапСибНИИГНИ, вып.137, стр. 154, Тюмень, 1979.
9. Максимов С.П., Мюллер Е.М., Ботнева Т.А., Зорькин Л.М., Панкина Р.Г. и др., – О происхождении высокоазотных залежей газа – Сов. Геология, 1975, №1, стр.111 – 116.
10. Сидоренко А.В., Розен О.М., Теняков В.А., Гиммельфарб Г.Б., – Метаморфизм осадочных толщ и углекислого дыхания земной коры – Сов. геология, 1973, №5, стр. 3 – 11.
11. Дикенштейн Г.Х., Глушко В.В., Строганов В.П. и др., – Месторождения нефти и газа Северо-Западно Европейской нефтегазоносной провинции – М., «Недра», 1975.
12. Розин А.А. Подземные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна и их формирование – Новосибирск, Наука, 1977, стр. 100.

13. Карцев А.А., Гатенбергер Ю.П., Зорькин Л.М. и др., – Теоретические основы нефтегазовой гидрогеологии. – М., «Недра», 1992, стр. 208.
14. Панкина Р.Г., Мехтиева В.Л., – Происхождение кислых газов (H_2S и CO_2) и прогнозирование их содержания в углеводородных скоплениях. Обзор МИНГео СССР, ВНИИГНИ, ВНЭМС. Геология, методы поисков и разведки месторождений нефти и газа. – М.: 1983.
15. Успенский В.А., – Баланс углерода в биосфере – Л., Гостоптехиздат, 1956, стр. 101, (Фондовая литература).

В дело по совету

1. Зорькин Л.М., – Бембеев А.В., Хулхачиев Б.С. и др., – Комплексный анализ геолого-геохимической информации при прогнозе кислых газов в месторождениях углеводородов Калмыцкого Прикаспия. Новые идеи в геологии и геохимии газа, материалы международной конференции – М., МГУ, 2001г.
2. Зорькин Л.М., – Кондратов Л.М., Стадник Е.В., Кирюкин Л.Г., – Адсарбированные газы донных осадков Черного моря в связи с прогнозированием нефтегазоносности. Вторая международная конференция по разработке новых технических средств и технологий на шельфе и в мировом океане. Тезисы докладов, Геленджик, 2001г.
3. Зорькин Л.М., – Генезис газов подземной гидросферы в связи с разработкой методов поиска залежей углеводородов, – Геоинформатика, 1980 г