

А.Б. ВЕРХОВСКИЙ, Г.Д. ГИНСБУРГ, Э.М. ПРАСОЛОВ

О ДИАГНОСТИКЕ ГИДРАТООБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА И ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В НЕДРАХ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНЕРТНЫХ КОМПОНЕНТОВ

(Представлено академиком А.Л. Яншиным 23-I-1987)

В последние годы все большее внимание привлекает проблема гидратов природных газов в недрах. Термобарическая зона их возможной стабильности охватывает всю глубоководную часть Мирового океана, приполярные шельфы и области распространения вечной мерзлоты на суше. Полагают, что в этой зоне газовые гидраты образуют крупнейшие скопления, которые составят важнейший источник углеводородного сырья в будущем [*Трофимук и др., 1979*].

Однако подземное газогидратообразование почти совсем не исследовано. Достаточно сложную задачу представляет уже само достоверное обнаружение ископаемых гидратов, поскольку возможности прямых наблюдений ограничены. Поэтому при диагностике гидратов, а также при их поиске важную роль могут сыграть геохимические методы и, прежде всего, изучение газов.

Известно, что способность газов к образованию индивидуальных гидратов различна. При переходе в гидраты природных газов, которые всегда представляют собой смеси, разные их компоненты по-разному распределяются между сосуществующими фазами. Это и составляет основу геохимического метода идентификации гидратообразовательного процесса и самих гидратов. Так, например, заключения о гидратоносности разрезов скважин глубоководного бурения делались на основании отсутствия в пробах гомологов метана с размером молекул крупнее изобутана, которые не входят в кристаллическую структуру гидратов [*Sheridan et al., 1982; 1982a*]. Для решения этой задачи представляют интерес концентрации и других компонентов. Однако возможности диагностики на основе изучения обычно определяемых в пробах углеводородов, химически активных кислых газов и азота затрудняются по многим причинам, главной из которых является в большинстве случаев принципиальная неизвестность состава исходного газа.

Ряд преимуществ перед другими компонентами имеет использование в качестве индикатора всей группы инертных газов. Во-первых, удастся избежать упомянутой неопределенности в составе исходного газа, если рассматривать систему компонентов определенно единого генетического корня - воздушных составляющих неона, аргона, криптона и ксенона, их концентрации могут быть уверенно выявлены с помощью изотопного анализа. Инертные компоненты воздушного происхождения появляются в составе природных газов вследствие дегазации подземных вод, на том или ином этапе геологической истории находившихся в непосредственном контакте с атмосферой, и изначальные соотношения их концентраций устанавливаются достаточно надежно. В последующем в результате дегазации вод, сопровождающей формирование углеводородных газов, эти соотношения изменяются, но их изменения в первом приближении описываются моделью равновесной дегазации [*Прасолов и др., 1982*]. Сопоставляя измеренные соотношения с рассчитанными на основе модели, можно оценить, насколько они соответствуют основному процессу - разгазированию подземных вод, и выявить тем самым влияние иных процессов. Таким образом, появляется возможность диагностировать последствия гидратообразовательного процесса, несмотря на отсутствие сведений о составе исходного газа. Во-вторых, известно, что способность

инертных газов к образованию индивидуальных гидратов возрастает в ряду (He, Ne)-Ar-Kr-Xe. Неон и гелий в природных условиях гидратов не образуют, аргон переходит в гидрат при значительно более высоком давлении или низкой температуре, чем криптон. Наибольшую область стабильности в природе имеет гидрат ксенона (рис. 1). Поэтому следует ожидать, что в системе природный газ - гидрат будет иметь место сильное элементное фракционирование редких газов: в гидратной форме (непосредственно либо в продуктах ее последующего разложения) должно быть сравнительно велико содержание тяжелых компонентов, остаточный же газ (газ, сосуществующий с гидратом) будет наоборот обогащен легкими компонентами. В-третьих, система инертных газов в силу самой их химической природы свободна от влияния различных «помех» химических и биохимических процессов, изменяющих концентрации других компонентов. Наконец, в-четвертых, масс-спектрометрия позволяет определять содержание инертных компонентов в газах и их изотопный состав с высокой точностью.

Рис. 1. Зависимость давления диссоциации индивидуальных гидратов компонентов природных газов от температуры. 1 - N_2 ; 2 - Ar; 3 - CH_4 ; 4 - CO_2 ; 5 - Kr; 6 - C_2H_6 ; 7 - C_3H_8 ; 8 - Xe; 9 - $i-C_4H_{10}$. Построено по данным [4]

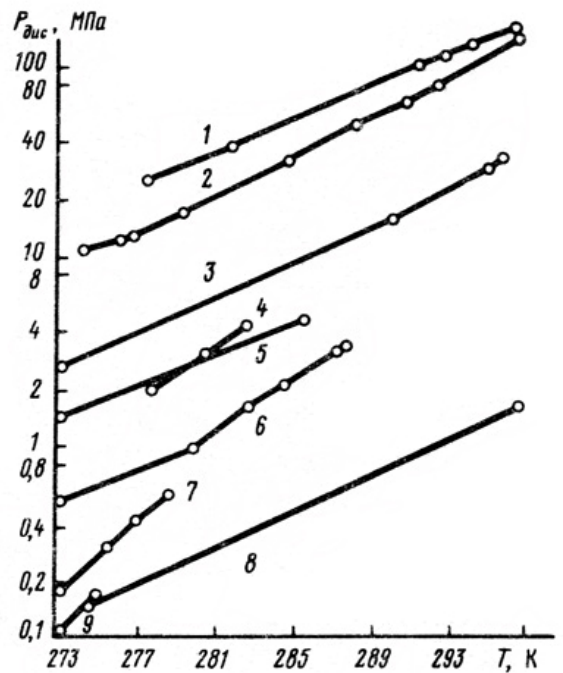
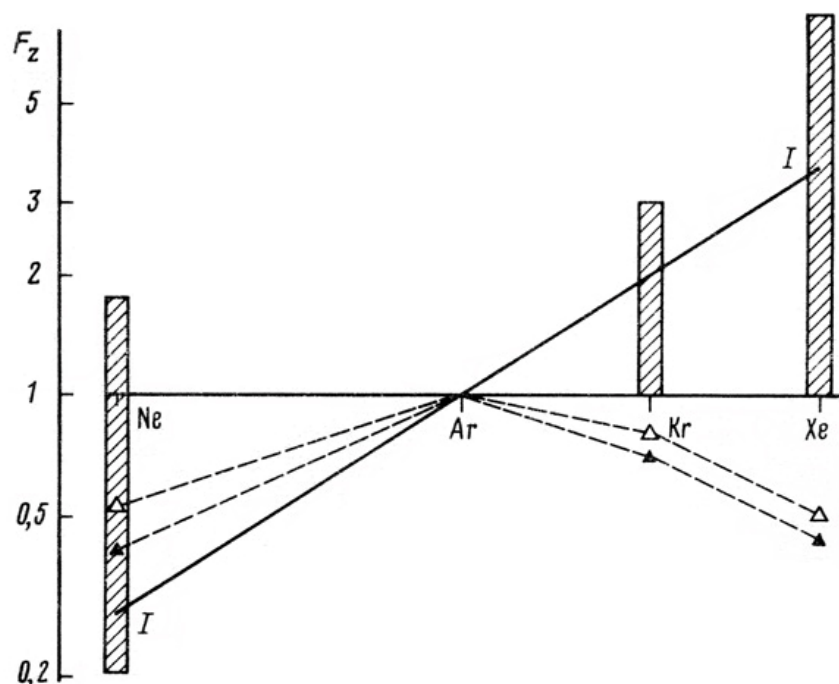


Рис. 2. Измеренные соотношения инертных компонентов в исследованных газах Мессояхского месторождения (треугольники) в сравнении с моделью дегазации воды [5]. I-I — линия теоретических значений F_z , соответствующих воздуху, растворенному при 20°C. Поля точек — данные для природных газов



Изложенные соображения были частично проверены исследованием двух проб газа с Мессояхского месторождения, где предполагалось техногенное газогидратообразование в прискважинных зонах верхней части продуктивной толщи [Гинзбург и др., 1985]. Основанием для этого предположения, кроме промыслово-геологических данных, служило, в частности, необычно высокое содержание в газах гелия. Обе пробы отобраны в стальные баллоны под давлением из затрубного пространства работающей скважины № 142 в декабре 1983 г. В составе газа, по данным хроматографического анализа, преобладает метан (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Содержания компонентов (%) и характерные изотопные и элементные соотношения благородных газов в исследованных пробах

| №№ п.п. | CH ₄ | He | Ar | ⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar | ⁴ He/ ²⁰ Ne | F _z | | |
|---------|-----------------|-------|--------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------|------|------|
| | | | | | | Ne | Kr | Xe |
| 1 | 92,9 | 0,469 | 0,0506 | 307 | 11500 | 0,5 | 0,79 | 0,49 |
| 2 | 92,0 | 0,629 | 0,0696 | 307 | 10300 | 0,41 | 0,76 | 0,47 |

Содержание атмосферных инертных газов было определено при использовании комбинации объемно-погложительного (прибор типа Хлопина-Герлинга) и масс-спектрального (прибор МИ-1201) методов. Точность определения концентраций отдельных компонентов составила 5-10%. Для каждой пробы были рассчитаны относительные концентрации воздушных инертных газов. При этом производилось двойное нормирование:

$$F_z = \frac{(z/Ar_{\text{возд}})_{\text{проба}}}{(z/Ar_{\text{возд}})_{\text{атм}}}$$

Вычисленная таким образом величина показывает отклонение концентрации в пробе каждого из компонентов z (неона, криптона и ксенона), нормированной концентрацией воздушного аргона, от таковой в атмосфере.

Обращает на себя внимание необычно высокое содержание в пробах гелия - оно более чем на порядок превышает известные по данным первичного опробования скважин не только на Мессояхском, но и на других западносибирских месторождениях с залежами в сеноманских отложениях. Это обстоятельство, в соответствии с концепцией, развиваемой в [Гинзбург и др., 1985], должно свидетельствовать об остаточной от гидратообразования природе данных газов. Именно поэтому они и были выбраны для исследования на другие редкие компоненты.

В результате исследования выяснилось, что относительные концентрации криптона и ксенона чрезвычайно низки. Такие низкие значения в природных газах до сих пор не встречались, они абсолютно не соответствуют дегазационной модели (рис. 2). Обоеднение газов криптоном и ксеноном, очевидно, является следствием перехода их в гидрат вместе с большей частью основного компонента исходного газа - метана. Относительная концентрация неона в пробах не выходит за пределы обычных. По-видимому, в процессе гидратообразования, который отразился на составе исследованных проб, неон не участвует вовсе, аргон же, если и участвует, то в незначительной степени - существенно меньшей, чем криптон и ксенон.

Полученные результаты подтвердили остаточную от гидратообразования природу газов, образующихся при эксплуатации Мессояхского месторождения. Они

свидетельствуют о перспективности изучения всей композиции редких компонентов в природных газах при диагностике и поиске газовых гидратов.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Академии наук СССР, Москва

Поступило
22 IV 1987

ЛИТЕРАТУРА

1. Трофимук А.А., Черский Н.В., Царев В.П. Газогидраты - новые источники углеводородов // Природа, 1979, № 1, с. 18-27.
2. Sheridan R.E. et al. [Early history of the Atlantic Ocean and gas hydrates on the Blake Outer Ridge: Results of the Deep Sea Drilling Project Leg 76](#) // Geol. Soc. Amer. Bull., 1982, vol. 93, № 9, p. 876-885.
3. Sheridan R.E. et al. // Joides J., 1982, vol. 8, № 2, p. 14.
4. Бык С.Ш., Макагон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия. 1980.
5. Прасолов Э.М., Верховский А.Б., Поляк Б.Г. Атмогенные благородные газы современных гидротерм (теоретические расчеты и экспериментальные данные) // Геохимия, 1982, № 12, с. 1691-1704.
6. Гинсбург Г.Д. и др. // Газ. пром-сть, 1985, № 3, с. 23-24.

Ссылка на статью:



Верховский А.Б., Гинсбург Г.Д., Прасолов Э.М. О диагностике гидратообразовательного процесса и газовых гидратов в недрах на основе исследования инертных компонентов // Доклады академии наук СССР. 1988. Том 301. № 4. С. 959-962.