

## ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

*К.П.Флоренский*

Инертные газы являются обязательной примесью всех природных газов и растворены во всех природных водах. Попадают туда инертные газы из атмосферы, находящейся, как известно, в подвижном равновесии со всеми природными водами (и через них с отдельными газовыми скоплениями или «подземными атмосферами», как называл их В.И.Вернадский), а также как продукты превращения рассеянных радиоактивных элементов.

При многочисленных химических реакциях активных газов или солей, содержащихся в воде и горных породах, группа инертных газов не испытывает разделения. В то же время изменение физических состояний вещества при геологических процессах способствует их фракционированию. В этом отношении вся группа инертных газов ведет себя до некоторой степени аналогично группе изотопов одного химического элемента. Резкое же различие физических свойств инертных газов, во много раз превышающее различие между изотопами, делает их чувствительными индикаторами изменения окружающих условий, а изучение распределения инертных газов дает ряд объективных данных о сущности процессов геологической жизни воды и газов.

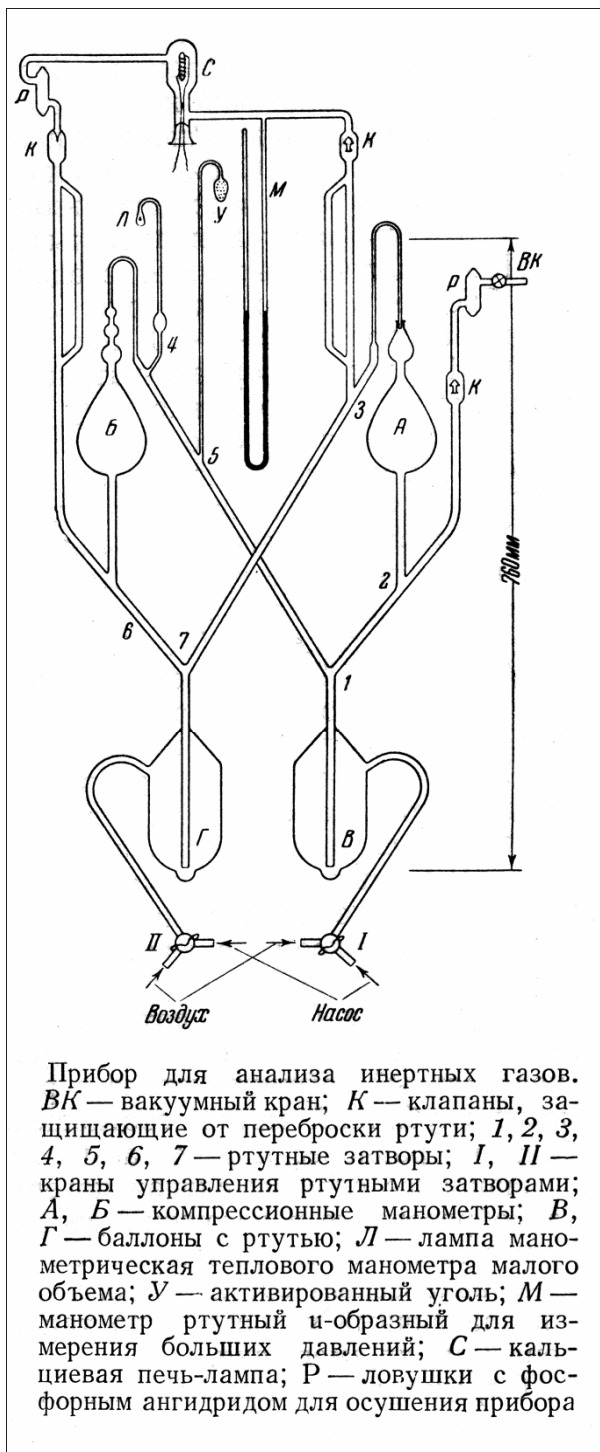
В связи с методическими трудностями полного анализа инертных газов при массовых анализах обычно ограничиваются определением суммы тяжелых инертных газов — аргона, криптона и ксенона — и суммы легких — гелия и неона. Для простоты их обычно называют «аргон» и «гелий» по основному компоненту подземных газов (в дальнейшем и мы будем использовать это название).

Прибор, сконструированный в Институте геохимии и аналитической химии имени В.И.Вернадского для такого анализа (на основе приборов Панета, Герлинга и Соколова), удобен в работе и имеет высокую чувствительность  $\sim 10^{-6}$  мл газа. Это достигается отсутствием кранов в высоковакуумной части прибора, применением особой печи-лампы для поглощения всех активных газов и азота металлическим кальцием, а также комбинацией компрессионного и теплового манометров при измерении остаточных давлений.

Система из семи ртутных затворов, расположенных на разной высоте, управляется лишь двумя кранами, регулирующими подъем ртути. Два баллона *А* и *Б* служат

одновременно и компрессионными манометрами для измерения разных интервалов давления, и насосами, позволяющими перекачивать газ из одной части прибора в другую. Активные газы поглощаются в печи-лампе *С*, внутри которой помещен кварцевый стаканчик с металлическим кальцием, нагреваемый электрической обмоткой. Испаряющийся кальций реагирует с газами, а твердые продукты реакции — окислы, карбиды, нитриды и гидриды — оседают на стенках баллона лампы, не подвергаясь термической диссоциации, что создает высокую степень очистки газа, недоступную в обычных кальциевых печах.

Спектрально чистые инертные газы проникают в компрессионный манометр *Б*, в котором могут быть измерены объемным способом или переводятся в манометрическую лампу *Л*, представляющую собой тепловой манометр Пирани, объемом около 0,3 мл. Комбинацией двух манометров удастся решить три варианта задачи. Прежде всего, при количестве газа более 0,01 мл можно однозначно установить состав бинарной смеси газов (например гелия и неона) по их теплопроводности, а количество этих газов определить по ртутному компрессионному манометру. Если же количество газа достаточно для измерения по ртутному манометру, но его давление в тепловом манометре мало, его состав находят по калибровочной кривой. Когда чувствительность ртутного манометра недостаточна, количество газа определяется по тепловому манометру, причем с некоторым приближением, зависящим от природы газа.



Прибор для анализа инертных газов. *ВК* — вакуумный кран; *К* — клапаны, защищающие от переброски ртути; *1, 2, 3, 4, 5, 6, 7* — ртутные затворы; *I, II* — краны управления ртутными затворами; *A, Б* — компрессионные манометры; *В, Г* — баллоны с ртутью; *Л* — лампа манометрическая теплового манометра малого объема; *У* — активированный уголь; *М* — манометр ртутный и-образный для измерения больших давлений; *С* — кальциевая печь-лампа; *Р* — ловушки с фосфорным ангидридом для осушения прибора

Сумма инертных газов может быть разделена на две фракции, что производится посредством активированного угля *У* при температуре жидкого воздуха, после чего каждая фракция изучается отдельно. В некоторых случаях тепловой манометр *Л* целесообразно заменять отплавляющейся ампулой, в которую собирают газ для более детального изучения на масспектрометре, включая исследование изотопного состава инертных газов. Совместное изучение свободного и растворенного газа, а также воды источников показало, что в ряде случаев полученные характеристики не отвечают равновесным состояниям. Это отражает появление генетически чуждых примесей, обычно поверхностного характера. Определение

соотношения газовой и водной фаз позволяет более точно использовать ряд коэффициентов, характеризующих геологическую историю газа.

Проведенные в последние годы исследования в общем подтвердили представления В.В.Савченко и А.П.Козлова о том, что выяснением соотношения между гелием и аргоном можно подойти к определению времени циркуляции воды в земной коре или времени существования газового месторождения. Это свое представление они обосновали тем, что радиогенный гелий накапливается в водах пропорционально времени их нахождения под землей, а количество аргона меняется незначительно и в основном зависит от равновесия с атмосферой.

Полученная при этом величина названа нами «эффективный возраст». Она показывает время, нужное воде, циркулирующей в принятых нами геологических условиях, для получения в своем составе данного соотношения гелия и аргона. При условии однородности среды во все время циркуляции воды до ее выхода на поверхность «эффективный возраст» приближается к действительному абсолютному времени этого процесса. Помимо уточнения коэффициентов для формулы определения «эффективного возраста», доказана необходимость учета количественного соотношения фаз и выяснения истинного состояния газа в пластовых условиях.

При помощи описанного прибора Институтом в течение 5 лет проводилось изучение Сибирской платформы — исследование распространения инертных газов и их использование как показателей ряда геохимических условий залегания полезных ископаемых.

Как удалось выяснить, средний «эффективный возраст» пластовых вод Средней Сибири определяется такими величинами: надмерзлотная грунтовая вода —  $0-1 \cdot 10^3$  лет, сульфатно-гидрокарбонатные источники —  $10^4-10^5$  лет и хлоридно-натриевые — более  $10^6$  лет, что соответствует нормальному гидрохимическому разрезу. Следовательно, по газовому составу удастся хорошо расчленить воды интенсивной, замедленной и весьма замедленной циркуляции и подойти к изучению образования так называемых застойных пластовых вод.

Разработана диагностическая классификация газов платформы, которая имеет значение определительных таблиц для газов различного генезиса. В основу ее положено разделение газов на три основные группы — современные газы ( $He/Ar < 0,4\%$ ), четвертичные и разбавленные газы ( $He/Ar \approx 0,4-4\%$ ) и древние газы ( $He/Ar > 4\%$ ). При этом производится постоянное сопоставление особенностей состава свободных и растворенных газов, которые имеют разные характеристики.

Одним из результатов проведенных исследований является установление некоторых особенностей современных иловых и болотных метановых газов, которые позволяют отличить их от нефтяных газов, что важно для нефтепоисковых работ. Такими признаками

иловых газов являются: низкое содержание гелия, причем отношение  $He/Ar$  часто падает ниже атмосферного; высокое отношение аргона к азоту, обычно заметно превышающее это отношение в воздухе; очень низкое содержание тяжелых углеводородов в газе (иногда достигающее до нуля); примесь закиси азота и неравновесное соотношение с водой источника, в которой наблюдается значительный дефицит метана в растворенном состоянии. Если вода выносит глубинный метан, соотношение растворенных и свободных газов, близко к равновесию и состав их характеризуется другими параметрами.

Наиболее сложны случаи поверхностного смешения: современное метанообразование в источнике древней воды или пробулькивание глубинного метана через поверхностные грунтовые воды. Оба случая приводят к неравновесным соотношениям свободных и растворенных газов, имеющих различный возраст, а по характеру микропримесей можно расшифровать и тип смешения.

Определение микрокомпонентов дало особенно плодотворные результаты при геохимическом изучении горных пород и природных вод. Из приведенного примера видно, что и для геохимии газов наибольший интерес представляет именно детальное определение соотношений между микропримесями при совместном изучении газо-водной среды. Это направление, развиваемое академиком А.П.Виноградовым, позволяет более углубленно решать ряд генетических вопросов, характеризуя их числом вместо умозрительных построений старой геологической школы.