

**О СООТНОШЕНИИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ И АЗОТА
В ПРИРОДНЫХ ГАЗАХ**

К.П.Флоренский

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

В подземных водах содержание растворенного аргона в основном определяется равновесием с атмосферой и подвержено лишь незначительным колебаниям. Равновесное содержание аргона в пресной воде довольно постоянно и при 10° равно 3,9 мл/л воды. Так, в подземных водах Сибирской платформы абсолютное содержание аргона колеблется от 0,2 до 0,6 мл/л воды и в среднем составляет 0,42 мл, вследствие более низкой температуры вод (~ +2°), связанных с вечной мерзлотой (табл. 1).

Как показывают наши подсчеты, ожидать значительного накопления радиогенного аргона в водах платформенного типа не следует, вследствие трудности отдачи радиогенного аргона кристаллической решеткой минералов. Экспериментальные методы выделения аргона из горных пород подтверждают значительную его сохранность в решетке, что служит основанием для калийаргонового метода определения абсолютного возраста породы (Э.К.Герлинг [1]).

В областях интенсивно идущего современного метаморфизма пород можно допустить заметную примесь радиогенного аргона, но для количественной оценки этого явления нет достаточных экспериментальных материалов.

**Содержание азота и аргона в воде некоторых источников
Сибирской платформы**

№ п/п	Источник	Газа мл/л воды			Общая минерали- зация в г/л
		всего газов	N ₂ + i	Ar	
1	Сользавод, Куюмба	10,3	7,1	0,2	~90
2	Сользавод, Тутончана	13,5	12,2	0,24	109
3	Источник Рассолка, Подкаменная Тунгуска	18,2	9,3	0,27	81,5
4	Уакит, Тутончана	18,8	13,3	0,31	29,8
5	Соленый, Данилово	17,4	16,7	0,32	~14
6	Сероводородный, Актика	24,07	14,9	0,35	3,0
7	Укикиткен	34,5	16,5	0,39	1,1
8	Кодеткан	27,0	18,6	0,47	0,27
9	Турука, Тутончана	27,4	23,5	0,48	18
10	Юкталикон	20,4	22,9	0,50	1,2
11	Сероводородный, Майгунда	27,9	23,9	0,51	0,3
12	Сероводородный, Пятиверстный	29,7	24,0	0,60	0,98
13	Сероводородный, Порох	40,2	25,1	0,61	2,4
14	Сероводородный, Бахта	30,4	27,0	0,63	0,41
	Среднее из 27		18,4	0,419	
	Растворяется из воздуха при 0° С		18,36	0,488	

Определения изотопного состава аргона из свободно выделяющихся газов разных источников, проделанные в лаборатории геохимии изотопов ГЕОХИ А.В.Трофимовым, также подтверждают постоянство его изотопного состава, определяемого атмосферой (см. табл. 2).

В противоположность аргону, радиогенный гелий легко отдается породой в окружающую среду, накапливаясь в ней приблизительно пропорционально времени.

Изотопный состав аргона спонтанных газов некоторых источников

№ п/п	Источник	Ar^{36}/Ar^{40}	Ar^{36}/Ar^{38}	Ar^{38}/Ar^{40}
0	Воздух (эталон)	0,337	5,3	0,063
1	Б. Банный, Камчатка, $t-102^{\circ}$	0,335	5,26	0,063
2	Таватунский, Колыма, $t-60^{\circ}$	0,337	5,1	0,060
3	Малкинский, Камчатка, $t-83,5^{\circ}$	0,336	5,28	0,063
4	Хомкина, В. Сибирь	0,338	5,29	0,063
5	То же, другая проба	0,337	—	—
6	Бурус, В. Сибирь	0,334	5,22	0,062
7	Холокит, В. Сибирь	0,335	5,15	0,062
8	Порох, В. Сибирь	0,338	5,33	0,063
9	В. Нога, В. Сибирь	0,339	5,3	0,063
10	Нефтяной газ, Туймаза, девон	$\geq 0,332$	4,9	0,059

Все изменения упругости инертных газов, находящихся в растворе, вследствие изменения температуры воды, ее солености и т. д., идут в одном и том же направлении, вследствие чего соотношения инертных газов изменяются значительно меньше, чем их абсолютное содержание. Это дало возможность обоснования гелийаргонового метода определения времени нахождения воды под землей (Савченко [2], Козлов [4]), а по равновесию с ней и времени существования газового скопления.

Так как метод содержит целый ряд допущений и не является строгим по своим результатам, мы предлагаем не называть его методом определения абсолютного возраста воды или газа, а методом определения эффективного возраста, что соответствует его возможностям.

Таким образом, эффективным возрастом воды (или газа) называется время, необходимое для того, чтобы вода за время своей циркуляции под землей приобрела данный газовый состав при условии постоянства принятых при определении параметров и средних геологических условий в отсутствие смешения.

Хорошее совпадение порядков эффективного возраста с ожидаемой величиной подтверждается значительным аналитическим материалом, собранным другими авторами (Савченко [23], Козлов [4], Черепенников [5]) и нами. Это дает нам основание делить природные газы на три основные группы — современные газы ($He/Ar < 0,4\%$), четвертичные (и смешанные) газы (He/Ar 0,4–4%) и древние газы ($He/Ar > 4\%$), рассматривая их порознь. Растворенные газы имеют другие соотношения.

Для определения эффективного возраста четвертичных и современных газов необходимо вводить поправку на равновесное с атмосферой содержание гелия и неона,

Отношение аргона и азота в природных газах выражается относительно воздушного соотношения величиной «а», которая представляет **частное от деления аргоназотного соотношения в газе на то же соотношение в воздухе, находящемся в аналогичных условиях фазового равновесия**, что, как правило, не учитывалось ранее. Эта величина показывает обогащение газов аргоном по сравнению с газами чисто атмосферного происхождения, находящимися в тех же условиях.

Исходя из формулы, определяющей коэффициент распределения газа

$$\alpha = \frac{V - V_1}{V_1} \cdot \frac{V_2}{q},$$

где α — коэффициент растворимости Бунзена; V — приведенный к 0° и 760 мм рт. ст. общий объем данного газа, находящийся в системе газ–жидкость; V_1 — приведенный объем данного газа в газовой фазе; V_2 — общий объем газовой фазы в условиях опыта; q — объем жидкой фазы, из которой выводится известная формула Савченко [1]:

$$V = \frac{V_1(\alpha q + V_2)}{q},$$

и обозначая $\frac{V_2}{q}$, т. е. соотношение дебитов газа воды через n при $q = 1$, получаем упрощенный вид:

$$V = \frac{V_1(\alpha + n)}{q},$$

а решая формулу относительно V_I , т.е. приведенного объема интересующего нас компонента, переходящего в газовую фазу, находим

$$V_1 = \frac{Vn}{\dots}$$

Берем соотношения двух газов, которые соответственно назовем A и B , и получаем:

$$\frac{V_{1A}}{\dots} = \frac{V_A}{\dots} \cdot \left(\frac{\alpha_B + n}{\dots} \right).$$

Так как соотношение двух газов в воде равно их соотношению в воздухе, умноженному на отношение их коэффициентов растворимостей, то общую формулу для нахождения α можно выразить таким образом:

$$\alpha = \frac{Ar-100}{N_2+i} ; 1,18 \frac{\alpha_{аргона}}{\alpha_{азота}} \cdot \frac{\alpha_{азота+n}}{\alpha_{аргона+n}} *$$

* $N_2 + i$ — сумма азота и инертных газов.

(1)

где 1,18 — процентное отношение аргона к «сырому» азоту в атмосфере; α — соответствующие коэффициенты растворимости (Бунзена); n — фактический объем газа, приходящийся на единицу объема жидкости, или соотношение дебитов газа и жидкости.

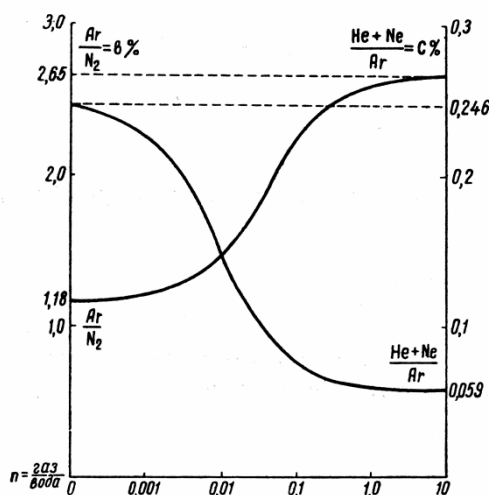
Для равновесия с пресной водой при температуре 10° эта формула принимает вид:

$$\alpha = \frac{Ar \cdot 100}{2,65 \cdot (0,0186 + n)} \quad (2)$$

Если обозначить делитель формулы (2), т. е. соотношение аргона и азота в воздухе при разных условиях равновесия с водой через b , то при разных значениях n он будет принимать такую величину:

n	b	$b/1,18$	n	b	n	b	$b/2,65$
0	1,18	1,00	0,025	1,73	0,1	2,22	0,83
0,001	1,215	1,03	0,05	1,98	0,5	2,54	0,96
0,005	1,39	1,13/	0,075	2,13	1,0	2,59	0,98
0,01	1,465	1,24	—	—	∞	2,65	1,00

Как видно из этих данных, если считать допустимой погрешностью величины a +20%, то при соотношении газа к воде < 0,01 (10 мл/л) можно принимать $b = 1,18$, при соотношениях газа к воде > 0,1 (100 мл/л) можно принимать $b = 2,65$, а при n в пределах 0,01–0,1 необходимо учитывать величину n особенно точно. Учет n в пределах 0,005–0,5 дает возможность определения a с точностью $\pm 10\%$ (рисунок).



Изменение в соотношениях инертных газов и азота в разных условиях равновесия воздуха с водой при 10°С

Таким образом, при определении относительного обогащения газа аргоном следует выделить такие случаи:

1. Спонтанный газ в небольшом количестве ($n < 0,005$) выделяется из водного раствора при вытекании источника на поверхность земли, как это мы имеем для громадного большинства холодных азотных источников.

Без большой ошибки можно принять $b = 1,18$, согласно вышесказанному.

2. Спонтанный газ обычно азотнометановый или азотноуглекислый выделяется из раствора в количествах 5–500 мл/л воды. Необходимо знать точное соотношение дебитов газа и воды.

3. Спонтанный газ выделяется из раствора в количествах более 500 мл/л воды, как мы имеем для многих углекислых источников и иногда для метановых. Величина $b \sim 2,65^*$.

4. Газ поступает из «подземной атмосферы», т. е. месторождения свободного газа обычно биогенного типа.

В этом случае равновесие газа с окружающей средой устанавливается в течение геологического времени, причем объем газового месторождения всегда мал по сравнению с общим, омывающим его объемом воды, и b принимает значение, близкое к 1,18 (Савченко, Козлов [2,4]).

5. Изучается растворенный газ, выделяемый из воды под вакуумом или продуванием пара. При полной дегазации воды b принимает значение, близкое к 2,65.

Сравнивая третий и четвертый случаи, можно убедиться, что для правильного определения относительного обогащения газа аргоном необходимо знать истинное фазовое состояние газа в условиях геологического времени.

Методически это можно определить по общей газонасыщенности воды, как это делает Палей [6], или по парциальному давлению, аргона, как это рекомендует Козлов [4].

Известно (Савченко [3], Белоусов [7, 8], Козлов [4]), что глубинные газы биогенного типа обычно содержат значительное количество избыточного азота, которому принято приписывать биогенное происхождение.

В табл. 3 приведены некоторые типичные примеры таких газов, в основном по материалам сборника «Природные газы СССР» [9].

* Величина b может превышать 2,65 в процессе последовательного выделения порций газа, т. е. в процессе многократного фракционирования.

Биогенные газы глубинного происхождения
(в процентах по объему)

Месторождение	CO ₂ + H ₂ S	O ₂	CH ₄	Сумма тяже- лых углево- родов	N ₂ + i	Ar	Ar/N ₂ + i	Ar/N ₂ + i · 1,18
Баку, промысел им. Кирова	18,5	—	61,3	10,6	9,6	0,004	0,42	0,35
Ишимбаево, скважина глубиной 680 м	2,0	0,3	55,1	36,7	5,9	0,017	0,29	0,24
Чусовские городки (Урал)	0,2	—	82,9	6,75	8,8	0,022	0,25	0,21
Соликамск, калийный рудник	—	—	51,7	—	43,0	0,099	0,23	0,20
Урало-Эмбинский район, Сагыз	—	0,6	91,2	—	8,2	0,03	0,37	0,30
Ухта, скважина на р. Чуть	0,3	0,6	88,4	—	7,2	0,032	0,46	0,39
Мельниково, скважина 29	0,5	—	76,9	—	22,6	0,201	0,89	0,75
Мельниково, скважина 28	0,4	0,6	0,3	—	98,7	0,502	0,51	0,43
Поломец-Кукуйский район Кировской области, скважина 367 м	—	—	1,1	—	98,9	0,008	0,008	0,007
Сибирь, скважина №1, 1845 — 81 м*	0,0	0,2	75,8	—	23,9	0,044	0,18	0,16
Сибирь, скважина > 80 м*	0,2	0,1	38,0	—	61,7	0,154	0,25	0,21
* По материалам лаборатории.							0,35	0,29

Случаи относительного обогащения аргоном газов этой группы наблюдаются сравнительно редко и обычно относятся или к газам с малым содержанием азота, определяемым недостаточно точно, или к газам с неясными условиями водногазового равновесия.

Белоусов [7] считает, что газы, лежащие ближе к поверхности, имеют более высокое значение a .

В противоположность глубинным биогенным газам, по нашим наблюдениям, все современные азотнометановые иловые (болотные) газы характеризуются повышением аргоназотного соотношения, как это видно из табл. 4.

Биогенные азотнометановые газы современного происхождения (илового или болотного типа).

Восточная Сибирь (в процентах по объему)

Местонахождение	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂ + i	Ar	He + Ne	Ar/N ₂ + i	Ar/N ₂ + i, 1, 18	He + Ne/Ar
Озеро Холокит	5,2	0,2	73,6	19,0	0,407	0,001	2,16	1,81	0,247
Устье р. С. Тунгуска	1,7	0,4	67,6	30,3	0,51	0,0005	1,68	1,43	0,098
Озеро Сабо-Хая, Виллой	3,4	0,6	57,6	38,4	0,616	0,0004	1,61	1,36	0,065
Озеро у р. Тайга	2,2	0,0	46,0	51,8	0,77	0,0002	1,49	1,26	0,026
Озеро Круглое	0,8	0,4	60,8	38,0	0,652	0,0008	1,72	1,45	0,123
Бычек, р. Подкаменная Тунгуска	3,2	0,0	64,8	32,0	0,655	0,001	2,05	1,73	0,152
Озеро у р. Бахта	3,6	0,0	45,1	51,2	0,794	0,001	1,55	1,31	0,126
Озеро у р. В. Имбак	3,4	0,0	74,7	21,9	0,43	0,0005	1,96	1,66	0,116
Озеро у дер. Бахта	1,9	0,0	64,9	33,2	0,562	0,0009	1,69	1,43	0,160
Озеро Длинное	2,1	0,0	60,2	37,7	0,67	0,0011	1,78	1,51	0,162
Озеро у с. Татарское	0,4	0,2	69,0	28,4	0,51	0,0011	1,80	1,52	0,216
Среднее							1,8	1,52	0,118

Понижения аргоназотного соотношения в газах этой группы нами не наблюдалось.

Для определения истинной величины a рассмотрим характер равновесия иловых газов. При этом следует учитывать не весь объем водного бассейна (иногда проточного), а объем иловой воды насыщающей газопроизводящий ил. С площади дна в 1 м^2 путем шевеления илистого дна палкой до глубины $\sim 0,5 \text{ м}$ можно собрать до 10 л газа. Допустим, что столько же газа остается еще заземленным в илу (мало вероятная величина), т. е. на $0,5 \text{ м}^3$ ила может находиться до 20 л газа. Если мы примем водонасыщенность ила в $80\text{--}90\%$, то по отношению к иловой воде объем болотного газа может достигать до $3\text{--}5\%$.

Так как скорость газообразования велика по сравнению со скоростью диффузии, а конвекция в вязком иле исключена, можно считать, что остальная часть воды не будет принимать участия в установлении равновесия, т. е. мы должны принять n в пределах $0,03\text{--}0,05$, а величину b соответственно $\sim 1,7\text{--}2,0$.

Истинная средняя величина a определится, как

$$a = \frac{Ar \cdot 100}{..} : b \approx 1,8 : b = \text{от } 1,06 \text{ до } 0,9,$$

т. е. мы приходим к выводу, что обогащение аргоном болотных газов определяется не процессами фиксации азота, а является результатом фракционного выделения газов из водного раствора, в условиях интенсивного газообразования при отсутствии конвекции.

Для подтверждения этого вывода рассмотрим соотношение He/Ar в тех же газах. Так как нами взяты заведомо современные болотные газы, в которых невероятно допущение обогащения гелием, связанное с эффективным возрастом их, можно считать, что отношение He/Ar должно подчиняться в этом случае законам равновесия с атмосферой. Ввиду того, что в анализах фактически определяется не He, а сумма He + Ne, равновесие надо рассчитывать для этого случая. Назовем величину, характеризующую отношение (He + Ne)/Ar в газе по сравнению с воздухом, находящимся в тех же условиях равновесия — H; аналогично формуле (1) она будет определяться, как

$$H = \frac{(He + Ne)}{..} : \frac{0,0023}{..} \cdot \frac{\alpha_{He+Ne}}{..} \cdot \frac{\alpha_{Ar+n}}{..}, \quad (3)$$

или, подставляя соответствующие величины при 10° для пресной воды,

$$H = \frac{(He + Ne) 100}{..} : 0,059 \frac{0,0418+n}{..}. \quad (4)$$

Зная, что для воздуха во всех условиях H = 1 и обозначая отношение легких инертных газов к аргону в разных условиях равновесия через C находим соотношения между величиной n и c (см. рисунок).

<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>
0	0,246	0,025	0,112	0,1	0,076
0,001	0,223	0,05	0,090	0,5	0,062
0,005	0,184	0,075	0,081	1,0	0,061
0,01	0,147				0,059

Как видим, среднему отношению

$$\frac{He + Ne}{Ar} \cdot 100 = 0,018$$

соответствует $n \sim 0,02-0,125$, что несколько ниже принятой нами величины $0,03-0,05$. Указанное расхождение может быть объяснено или некоторым избытком гелия, попадающим в ил через грунтовые воды, или избытком биогенного азота, что также исключает процесс азотфиксации в этих условиях.

В холодных углекислых источниках соотношение дебитов газа и воды ранее замерялось далеко не всегда, но без большой ошибки можно утверждать, что, как правило, там $n > 0,1$ и чаще колеблется ~ 1 .

Характер соотношений Ar/N_2 в свободных газах этого типа можно представить из табл. 5, пересчитанной на основании 47 анализов из сборника «Природные газы СССР» [9].

Таблица 5

Соотношение аргона и азота в газах холодных углекислых источников (в процентах по объему)

Местонахождение	$N_2 + i$	Ar	$Ar/(N_2 + i)$
Кисловодский нарзан	7,34	0,129	1,76
Сванетия (среднее из 11 анализов)	8,05	0,127	1,97
Юго-Осетия (среднее из 2 анализов)	1,6	0,056	3,5
Дарры-Даг (среднее из 10 анализов)	0,77	0,0022	1,22
Нахичевань (среднее из 10 анализов)	8,12	0,076	1,17
Восточное Забайкалье (среднее из 13 анализов)	3,9	0,065	1,93
Среднее из 47 анализов	5,1	0,069	1,69

Если из этих данных рассчитать a , исходя из величины b $2,22-2,65$, которая соответствует отношению газа к воде $> 0,1$, то мы приходим к a от $0,64$ до $0,77$, т. е. и в этом случае имеем некоторый избыток свободного азота по сравнению с атмосферным, вопреки кажущемуся обогащению аргоном. Ожидать установления газового равновесия с большим количеством воды, как это мы имеем в случаях подземных газовых атмосфер, мало вероятно, так как в подавляющем большинстве случаев углекислота должна находиться в подземных

условиях в растворенном виде, а скорость движения вытекающей воды резко превосходит скорость возможной диффузии газов.

К аналогичным выводам мы приходим, рассматривая газопроявления термальных азотных источников Камчатско-Курильской зоны (табл. 6). Общая тенденция повышения аргоназотного отношения с температурой воды источника не должна приводить к мысли об избытке метаморфического аргона или фиксации азота, а объясняется теми же законами фазового равновесия.

Таблица 6

Газы азотных термальных источников Камчатско-Курильской зоны (сборы В.В.Иванова) (в процентах по объему)

Местонахождение	t°	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂ +i	Ar/N ₂ +i	$\frac{He + Ne}{N_2 + i}$
Камчатка, Паратунские источники	61,0	0,25	0,0	—	99,75	1,34	0,0089
Курилы, Добрый ключ	68,2	0,0	0,0	0,0	99,46	1,35	0,0124
Камчатка, Авачинский ключ	70,5	0,6	0,0	1,24	98,17	1,22	0,0362
— « — Двухюрточные источники	74,8	1,2	0,0	0,87	97,93	0,72	0,047
— « — Начикинские источники	80,6	0,65	4,25	0,0	95,1	1,40	0,035
Курилы, Нижний Менделеевский ключ	91,3	10,62	0,0	0,0	84,63	1,607	0,0016
Камчатка, Жировские ключи	99,0	8,21	0,0	1,82	89,97	2,06	0,0045
Курилы, Горячий пляж	99,0	13,1	1,14	20,02	65,74	1,87	0,0081
Камчатка, Большие Банные источники	102	14,5	0,0	0,0	84,19	1,91	0,0184
Камчатка, Паужетские источники	100	3,41	2,51	2,02	92,06	2,08	0,0036
Среднее	84,6				90,7	1,55	
Среднее без 4						1,65	

Для нахождения истинной величины a в этих средних условиях мы можем принять $\alpha N_2^{85^{\circ}} \approx 0,00954$ и $\alpha Ar^{85^{\circ}} \approx 0,0185$ (по экстраполяции ввиду отсутствия табличных данных), а теоретическую величину n для азота рассчитать из представления, что вода находилась в равновесии с атмосферой при 10° и затем подверглась нагреву:

$$n \approx 0,0186 \cdot 0,78 - 0,00954 \cdot 0,78 \approx 0,007.$$

Тогда

$$a = \frac{Ar \cdot 100}{2,65} : \frac{0,00954 + 0,007}{0,0005 + 0,0005} = 1,55 : 1,72 = 0,9$$

или, если мы откинем газы двухюрточных источников, как заведомо содержащие избыток азота, $a = 1,65 : 1,73 = 0,96$, т. е. мы приходим или к атмосферному соотношению, или признанию некоторого избытка азота.

Таким образом, **после обязательного учета условий фазового равновесия газов становится ясным, что относительное обогащение аргоном в большинстве случаев оказывается кажущимся, а весь интервал колебаний Ar/N_2 (в 5 раз в средних и до 20 в крайних) связан с односторонним фактором относительного избытка азота, при наличии фракционного выделения газов из воды.**

Редкие случаи избыточного для равновесия количества аргона могут быть объяснены процессом многократного фракционирования, которого мы здесь не рассматривали. Возможно, что к особой категории относятся лишь недостаточно изученные вулканические газы, где иногда указывались резко повышенные количества аргона.

ВЫВОДЫ

В гидросфере содержание растворенного аргона определяется равновесием с атмосферой. В водах геологических платформ трудно ожидать накопления радиогенного аргона, ввиду прочности его связи с кристаллической решеткой минералов. Изотопный состав аргона разных газовых источников показывает большое постоянство.

В противоположность аргону, радиогенный гелий легко отдается минералами и попадает в природные газы, накапливаясь в них пропорционально времени нахождения под землей. Это создает возможность определения эффективного возраста воды или газа.

При изучении соотношений газов по сравнению с их атмосферным соотношением необходимо учитывать условия их фазового равновесия.

При изучении источников разного типа (нефтяные газы, болотные газы, газы углекислых источников, газы азотных термальных источников) выясняется, что несмотря на значительные колебания Ar/N_2 (до 20 раз) они объясняются условиями равновесия газов с водой и накоплением избыточного N_2 в ряде случаев.

Возможно, что к особой группе относятся вулканические газы, где иногда указываются резко завышенные количества аргона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герлинг Э.К., Ермолин Г.М., Барановская Н.В. и Титов Н.Е., Первый опыт применения аргонового метода определения возраста минералов, ДАН 86, 3, 593, (1952).
2. Савченко В.П., Законы, управляющие системой жидкость + газы, и их приложение для генезиса природных газов. Природные газы, сб. №11, ОНТИ, Л., 1936, стр. 142–174.
3. Савченко В.П., К вопросу о геохимии гелия, Природные газы, сб. №9, ОНТИ, Л., 1935, стр. 35–109.
4. Козлов А.Л., Проблемы геохимии природных газов, Гостоптехиздат, 1950.
5. Черепенников А.А., Материалы к геохимическому изучению природных газов некоторых месторождений нефти Куйбышевской области и Тат. АССР. Сб. под ред. З.Л.Маймин «Об условиях образования нефти по материалам Волго-Уральской области». Труды ВНИГРИ, нов. серия, вып. 82, Гостоптехиздат, Л., 1955.
6. Палей П.Н., О принципах оценки газовых вод. Сб. «Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей», Биомедгиз, 1937.
7. Белоусов В.В., О происхождении азота природных газовых струй. Сб. «Академику В.И.Вернадскому к пятидесятилетию научной деятельности», Изд. АН СССР, 1936, стр. 345–359.
8. Белоусов В.В., Очерки геохимии природных газов, ОНТИ, Л., 1937, Сб. «Природные газы СССР», под ред. В.Д.Голубятникова и В.И.Рейнеке, ОНТИ, Л., 1935.

ON THE RATIO OF INERT GASES AND NITROGEN IN NATURAL GASES

K.P.FLORENSKY

*Vernadsi Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Academy of Sciences. USSR,
Moscow*

The content of dissolved argon is determined in the hydrosphere by the equilibrium with the atmosphere. In the waters of geological platforms an accumulation of radiogenic argon may hardly be expected by reason of its firm bond with the crustal lattice of the minerals. The isotopic composition of argon from various gase sources is of great constancy.

Contrary to argon the radiogenic helium is readily given off by mineral and enters into natural gases accumulating in them in proportion with the time of its underground stay. This permits to determine the effective age of the water or gas.

In studying the gas ratios compared to their atmospheric ratios (it is necessary to take into account the conditions of their phase equilibrium).

In studying the gas ratios compared to their atmospheric ratios (it is carbon dioxide sources, gases, or nitrogen thermal sources) it appears that in spite of considerable oscillations of Ar/N₂ (up to 20 times) in many cases they are due to equilibrium conditions of gas with water and to the accumulation of N₂ excess.

It is likely that the volcanic gases, the very high argon content of which is sometimes referred to belong to a particular group.