

Б.П.Жижченко

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ
ГАЗЫ

Б.П.Жижченко

**УГЛЕВОДОРОДНЫЕ
ГАЗЫ**



МОСКВА "НЕДРА" 1984

Жимченко Б.П. Углеводородные газы. М., Недра, 1984. 112 с.

Кратко изложены гипотезы о генерации углеводородных газов в древних осадках и приведены материалы о генерации их в отложениях современных бассейнов различных типов. Сделаны следующие выводы: состав газов определяется биогеохимическими условиями формирования осадков, миграция газов начинается с момента их образования по плоскостям напластования вверх по восстанию, метан мигрирует несоизмеримо быстрее, чем тяжелые углеводороды.

Для геологов, занимающихся поисками газовых залежей, а также изучением их образования и размещения.

Табл. 21, ил. 37, список лит. – 36 назв.

Рецензент – д-р геол.-минер. наук Л.М. Зорькин (ВНИИЯГГ).

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу настоящей работы положены результаты комплексных исследований современных отложений в Каспийском, Азовском и Черном морях, которые изучались сотрудниками ВНИИГАЗа более 10 лет. Этим исследованиям предшествовала большая работа по конструированию различных приборов для подъема осадков, газов и вод в современных акваториях.

Помимо отложений из указанных выше водоемов были комплексно изучены осадки, поднятые в Тихом океане с судна "Витязь".

Ценные материалы дало изучение результатов газометрии скв. 15 Бейсугская на Азовском море и комплексного исследования скв. 5 Булла-море на Каспийском море, которая была пробурена со сплошным отбором керна. Нами были широко использованы данные по содержанию углеводородных газов в современных осадках, полученные Институтом океанологии АН СССР, ВНИИЯГом, ВНИГНИ и другими научными организациями, а также материалы по рассматриваемому вопросу, помещенные в сборнике "Natural Gases in Marine sediments" (1974 г.) и в ряде отдельных статей и монографий. Среди последних особо следует отметить публикации В.В. Вебера.

Настоящая работа посвящается памяти выдающегося ученого, геолога-нефтяника К.П. Калицкого, который впервые обосновал идею об образовании углеводородов на ранней стадии литогенеза непосредственно в песчаных осадках.

Автор выражает глубокую признательность за ценные советы при написании книги докторам геол.-минер. наук В.В. Веберу и Л.М. Зорькину. Большую помощь при подготовке рукописи к печати оказала автору Н.Д. Гритчина.

Все отзывы и пожелания автор просит посыпать по адресу: 142700, г. Видное, Московская область, ГСП, ВНИИГАЗ, Лаборатория геологии и геохимии природного газа.

ГИПОТЕЗЫ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

До настоящего времени ни один из важнейших вопросов о генерации и миграции углеводородных газов (УВГ) не получил однозначного решения. Возможно, конечно, что однозначного решения эти вопросы вообще не имеют. Одни исследователи считают, что современные УВГ соответствуют по составу и количеству газам, образовавшимся в осадках во время накопления последних. Другие приходят к выводу, что УВГ, генерированные во время накопления осадков в биохимической зоне, диффундировали вверх в придонную воду и безвозвратно терялись, а в породах встречаются только те газы, которые возникли в результате термокаталитических процессов при той или иной глубине погружения пород. Следует подчеркнуть вероятность эмиграции УВГ, особенно метана, по плоскостям напластования вверх по восстанию пород в самом начале их генерации, причем уже на этом этапе миграции происходит дифференциация УВГ.

Из изложенного становится ясно, почему до настоящего времени существует много гипотез генерации УВГ.

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА

Согласно термокаталитической гипотезе в классическом виде, как ее предложил В.А. Соколов (1948, 1966 гг.), УВГ и нефть образуются при деструкции органического вещества (ОВ) в условиях высоких температур и давлений. Только в начальной стадии литогенеза, которая выделяется В.А. Соколовым как биохимическая зона (рис. 1), УВГ генерируются в результате биохимических процессов. Мощность этой зоны 50 м. Ниже – в переходной зоне значительных количеств углеводородов (УВ) не образуется. Еще ниже располагается термокаталитическая зона – зона генерации нефти, под которой залегает газовая зона.

Биохимическая зона в дальнейшем стала выделяться в качестве зоны диагенеза. Ранее почти все исследователи считали, что образующиеся в ней УВГ какого-либо значения для формирования газовых залежей не имеют. По их мнению, УВГ биохимического генезиса растворяются в иловой воде, а избыток их диффундирует в придонную воду и безвозвратно теряется. Такое утверждение оказалось ошибочным. Опыты, проведенные во ВНИИГАЗе, показали, что при общем объеме пор, превышающем 50 % объема осадка, вода занимает меньше половины объема порового пространства, а остальная часть последнего заполнена газами. О захоронении свободного газа в современных осадках свидетельствует и обнаружение газогидратов в новозэксинских и иных отложениях Черного и других морей.

Из изложенного следует, что газы, образующиеся даже в верхней части биохимической зоны, могут в дальнейшем формировать газовые залежи.

Позже Н.Б. Вассоевич (1954 г.), приняв в общем схему зонального деления, предложенную В.А. Соколовым, внес в нее значительные изменения. Биохимическую зону В.А. Соколова он выделил в качестве зоны диагенеза и сингенеза, а переходную зону, правда в несколько большем объеме, – в качестве зоны раннего катагенеза. При этом важно отметить, что Н.Б. Вассоевич первым указал на вероятность формирования уже в этой зоне небольших газовых залежей. Что касается двух нижних зон В.А. Соколова, т.е. термокаталитической (нефтяной) и газовой, то Н.Б. Вассоевич выделил их как одну зону – позднего катагенеза. Следует обратить внимание на предположение В.А. Соколова и Н.Б. Вассоевича о том, что УВ образуются в зоне катагенеза, т.е. в термокаталитической зоне, при деструкции ОВ, которая, по их мнению, начинается при очень низких температурах, характерных для глубин в осадке примерно 50 м. Температура на этих глубинах не может превышать 10 °С, а, как установлено, деструкция ОВ начинается при температуре 145 – 330 °С и при этом в условиях нормального давления. При давлении, которое характерно для отложений, залегающих даже на небольших глубинах – несколько километров, деструкция ОВ в результате термокаталитических процессов, ведущих к образованию УВГ, может происходить лишь при температуре значительно превышающей 500 °С, т.е. при температуре, которая в осадочном чехле не встречается.

На указанный факт обычно не обращается внимание и предположение о деструкции ОВ в результате термокатализа на очень малых глубинах, а следовательно, при низких температурах – примерно 50 °С, принимается почти всеми исследователями, за исключением В.В. Вебера, автора, некоторых других советских геологов и большинства американских исследователей – П.Смита, А. Леворсена, Т.Вилсона и др.

Глубокую деструкцию ОВ при малых температурах обычно объясняют длительным (в течение миллионов лет) тепловым воздействием. Если бы это было так, то все выделяемые зоны были бы в какой-то мере связаны с возрастом отложений. Например, для кайнозойских отложений были бы характерны залежи сухих метановых газов, для мезозойских – газоконденсатные, а для палеозойских – нефтяные. В действительности такой связи не существует. Так, например, на Кавказе нефтяные месторождения приурочены к среднему плиоцену в Азербайджане, среднему миоцену и верхнему мелу в Грозненской области; в Кубанской области нефтяные и газовые залежи обнаружены в отложениях разного возраста – от плиоцена до мезозоя. Следует отметить, что в Грозненской области между нефтяными залежами среднемиоценового и верхнемелового возраста располагается мощная газоносная толща майкопских (нижний миоцен – олигоцен) отложений. Не отмечается также какой-либо связи между возрастом отложений и содержанием тяжелых углеводородов (ТУ) в газовых залежах (табл. 1). Кроме того, обнаружение нефти в отложениях плеистоцена (бакинский ярус) в Азербайджане, возраст которых выше 0,7 млн. лет, свидетельствует, что сотни тысяч лет достаточны для

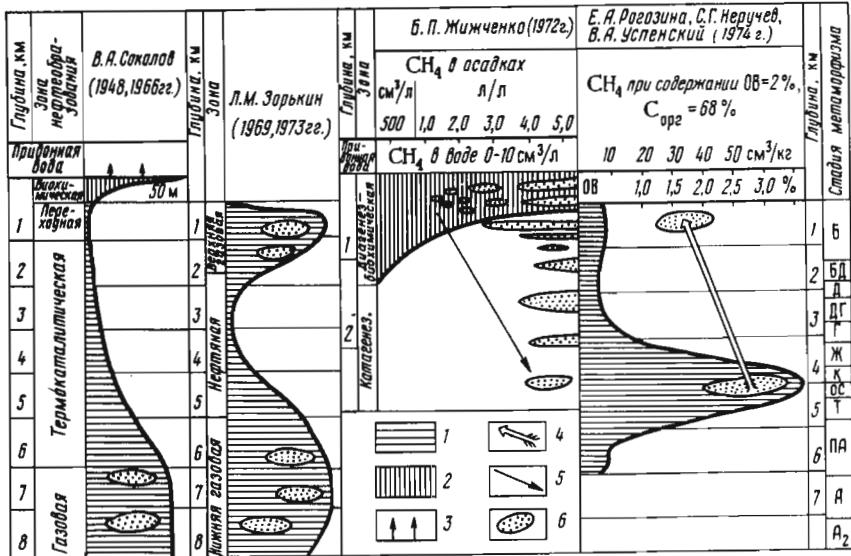


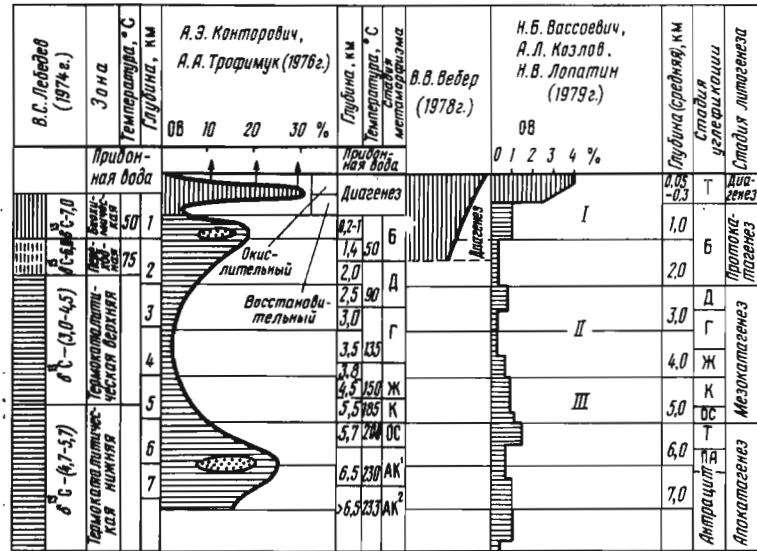
Рис. 1. Основные этапы генерации

Газы: 1 – катагенетические, 2 – диагенетические; 3 – уход диагенетических газов за газовых залежей диагенетического зоны: I – главная (диагенетическая) газообразования, II – главная (мезокатагенез) нообраз

образования нефти из отложений даже неглубоко погребенных, где температура не могла превышать нескольких десятков градусов. Следовательно, образование углеводородных залежей различных типов определяется не возрастом (рис. 2, 3).

Если же рассматривать распределение запасов УВГ во всем мире, то, как это видно на прилагаемой схеме (рис. 4), наибольшее их количество приурочено к отложениям мезозоя и кайнозоя. Здесь следует подчеркнуть, что небольшие температуры, характерные даже для глубоко погруженных отложений, совершенно недостаточны для деструкции твердого остатка ОВ в породах после разрушения ОВ микроорганизмами различных типов. В то же время температурные условия даже неглубоко погруженных отложений могут оказывать воздействие на продукты жизнедеятельности микроорганизмов, в первую очередь на УВ. В частности, ТУ в условиях повышенных температур могут дифференцироваться так же, как и в процессе миграции.

В дальнейшем Л.М. Зорькин (1969, 1973 гг.) определил зону раннего катагенеза Н.Б. Вассоевича как верхнюю газовую зону и показал, что к этой зоне приурочены крупные газовые залежи. Ниже он выделил нефтяную зону, а под ней – нижнюю газовую (см. рис. 1). Схема, предложенная Л.М. Зорькиным, основана на анализе газоносности подземной гидросфера и распределения нефтяных и газовых месторождений в ряде районов. Очень важно указать, что этот исследователь не считал возможным и необходимым выделенные им зоны отнести к каким-либо стадиям



CH₄ из рассеянного ОВ.

в придонную воду; 4 – переток газов по разломам; 5 – опускание в зону катагенеза; 6 – газовые залежи. III – нижняя (катагенетическая) метавания

катагенеза или диагенеза.

Согласно Е.А. Рогозиной, С.Г. Неручеву, В.А. Успенскому (1974 г.), в верхней части осадочных пород генерация УВ в больших масштабах в результате термокаталитических процессов происходит не может (см. рис. 1), а значительные запасы газов в этой толще обусловлены перетоком их из нижней газовой зоны. Заметим при этом, что большинство исследователей стали считать необходимым детальное расчленение зоны катагенеза в соответствии с подразделениями процесса углефиксации каменных углей. При этом следует указать, что одни и те же стадии катагенеза привязываются различными исследователями к разным глубинам (см. рис. 1), а отнесение слоев к той или иной стадии углефиксации производится без всяких доказательств. Любопытно отметить, что представления о масштабах генерации УВГ и глубинах формирования газовых залежей у Е.А. Рогозиной, С.Г. Неручева и В.А. Успенского базируются на изучении конкретного разреза (рис. 5). Приведенные для этого разреза данные свидетельствуют об отсутствии какой-либо строгой закономерности в изменении содержания как метана, так и его газообразных гомологов; каждый пласт характеризуется определенным содержанием указанных УВ и подчас резко отличается от смежных пластов. Кривая изменения содержания рассматриваемых газов – это одна из возможных кривых указанных изменений.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что кривые изменения содержания УВГ будут резко различными для каждого разреза:

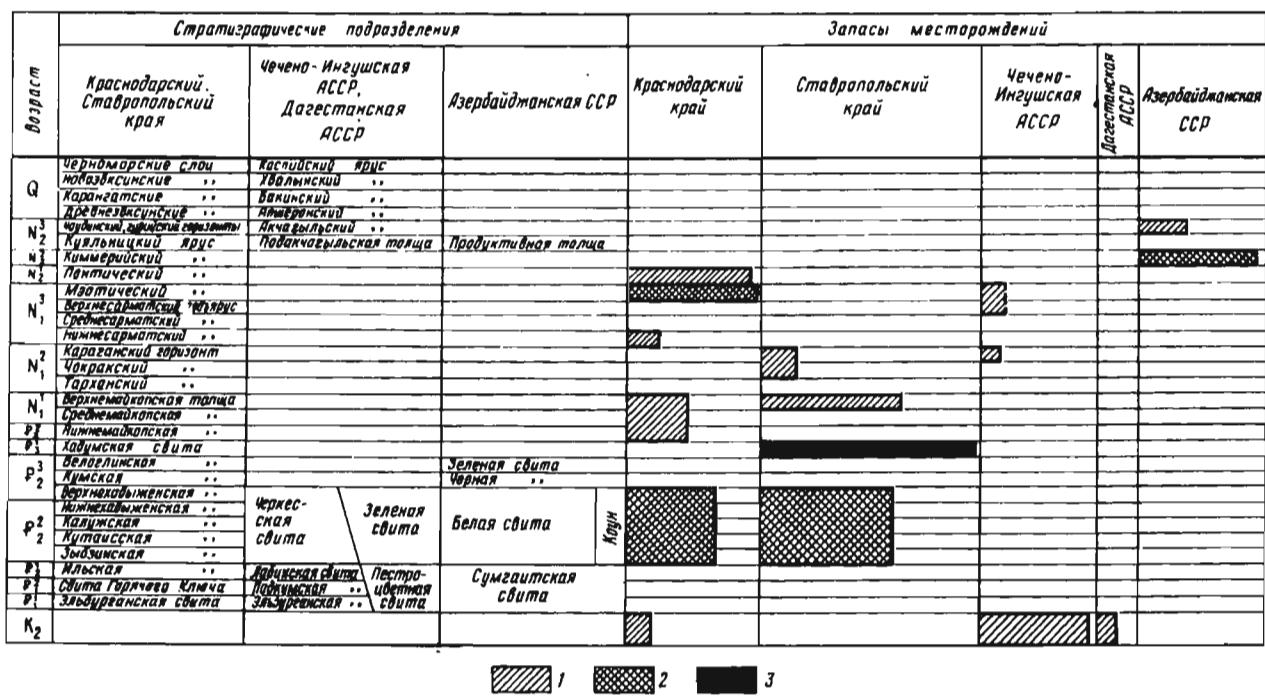


Рис. 2. Относительная газоносность стратиграфических подразделений в различных районах Кавказа.

Запасы месторождений различных категорий (в порядке возрастания запасов): 1 – I, 2 – II, 3 – III

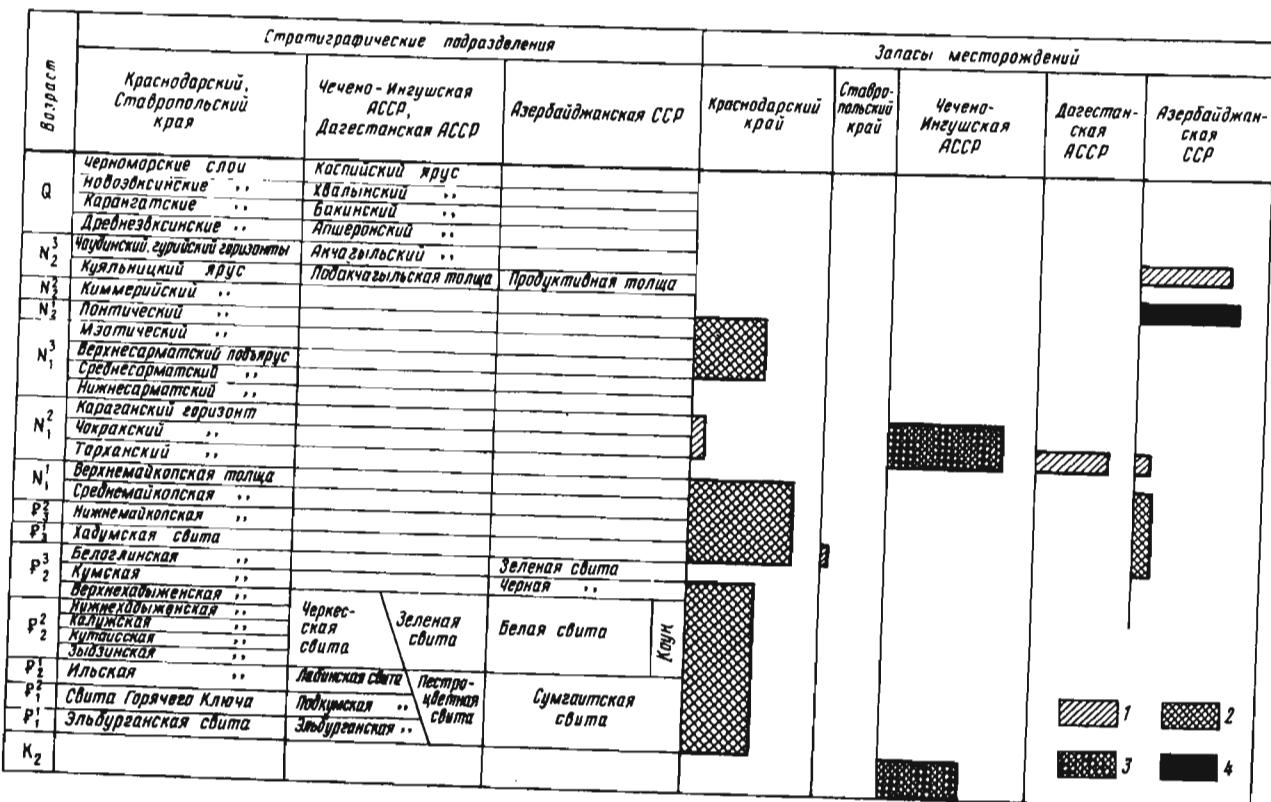


Рис. 3. Относительная нефтеносность стратиграфических подразделений в различных районах Кавказа.

Запасы месторождений различных категорий (в порядке возрастания запасов): I – I, 2 – II, 3 – III, 4 – IV

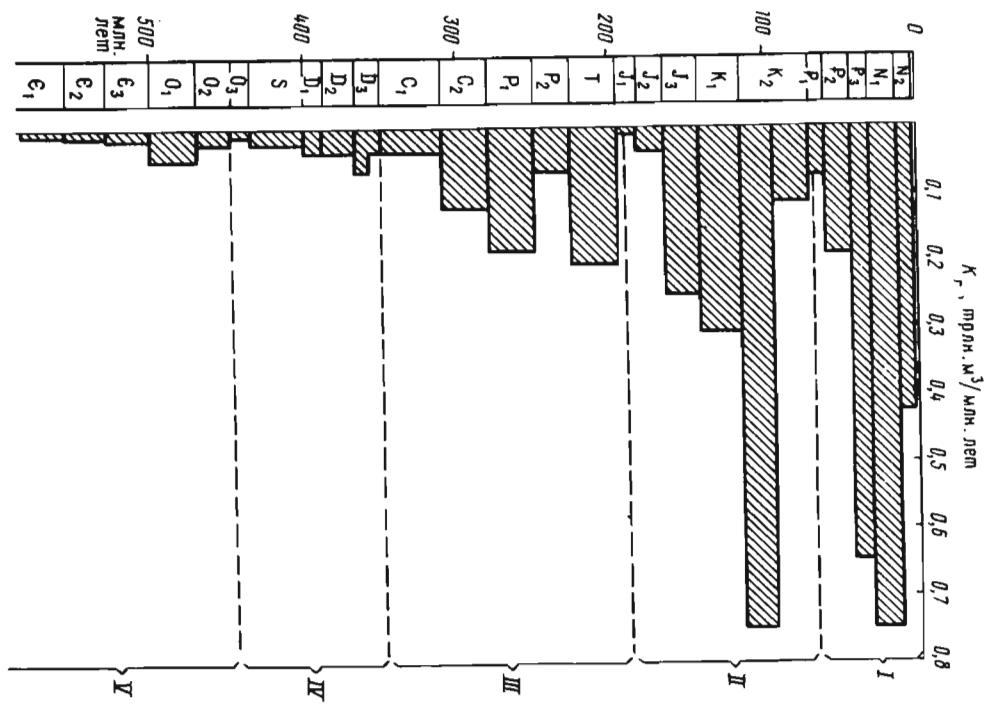
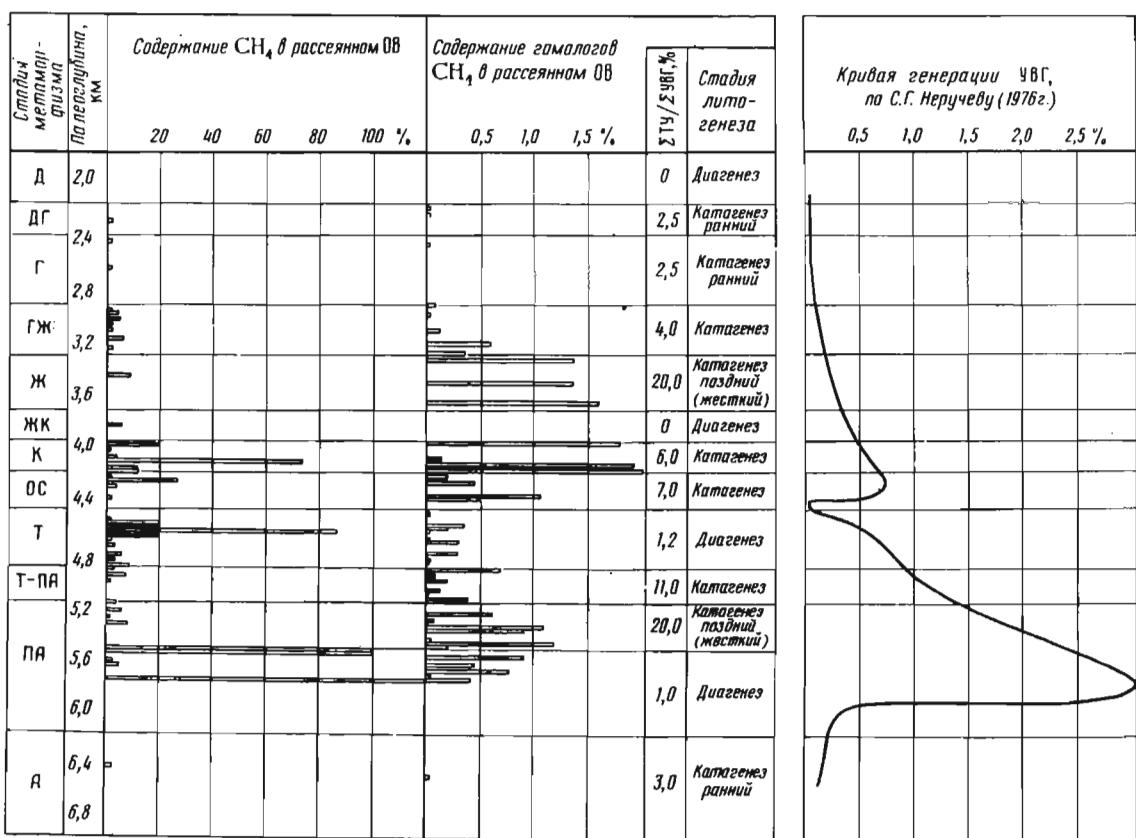


Рис. 4. Распределение удельных доказанных газовых ресурсов мира (K_r) по стратиграфическим комплексам ГП Тимараэни, СТ Омматиев, 1979 г.

Циклы газоразмещения: I — кайнозойский, II — мезозойский, III — верхнепалеозойский, IV — среднепалеозойский, V — нижнепалеозойский

Рис. 5. Генерация УВГ в процессе катагенеза ОВ глинистых пород среднего карбона Донбасса.

Стадии литогенеза установлены по общепринятой методике (по отношению $\Sigma\text{Tu}/\Sigma\text{УВГ}$), согласно которой большое содержание ТУ указывает на катагенез, а малое — на диагенез. Расчеты $\Sigma\text{Tu}/\Sigma\text{УВГ}$ выполнены Г.Н. Морозовой



Характеристика газов №

Таблица 1

Местонахождение	Глубина залегания/погружения, м	Возраст		Литология	Температура, °C	CH_4
		абсолютный, млн. лет	геологический			
1	2	3	4	5	6	7
Владимир Каринко	47 – 175	Сотни тысяч	Плейстоцен	Глины	10	Тихий 90,0
Азербайджан Сураханы	200	0,7 – 1,8	Апшерон	Глины с прослойями алевролитов	—	Месторождение
Калмас	400 – 600	0,7 – 1,8	"	То же	—	94,5
	700 – 900					
	500 – 700	1,8 – 2,4	Акчагыл	"	—	95,3
	800 – 1000					
	1600	2,4 – 5,0	Продуктивная свита	Песчано-глинистая толща	34 – 57	95,3
	1800 – 2000					
Дуванский-море	2277 – 3200	2,4 – 5,0	То же	То же	—	92,5
	—					
	3910 – 3980	2,4 – 5,0	"	"	96	91,1
	—					
	4624 – 4644	2,4 – 5,0	"	"	—	92,3
	—					
Краснодарский край	750	5,0 – 7,8	Понт, пласт I	Пески, глины	38	97,4
Анастасьевско-Троицкое	—					
	1300	5,0 – 7,8	Понт, пласт III	То же	50	93,8
	—					
	1350	7,8 – 12,0	Мютис, пласт IV	То же	61	87,9
	—					
Темиргоевское	930	7,8 – 12,0	Сармат	Глины с прослойями песчаников	40	98,4
	—					
Бейсугское	708 746	12,0 – 16,0	Караган	То же	—	98,7
	—					

Состав газа, %														
C ₁ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	t-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₈	t-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	CO ₂	H ₂	N ₂	Σ ТУ	Σ ТУ/Σ УВГ	
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
океан, Венесуэла														
0,2				Не опр.										
дения СССР														
				Белая нефть										
2,2	—	0,35	—	—	0,30	—	0,08	> 0,1	0,3	—	2,0	3,0	3,2	
2,0	—	0,5	—	—	0,30	—	0,07	> 0,1	0,2	—	1,8	2,9	3,1	
1,9	—	0,55	—	—	0,30	—	0,10	> 0,1	0,3	—	1,7	1,9	2,0	
3,7	—	1,4	0,21	0,26	—	0,10	0,7	> 0,1	1,1	—	0,6	5,8	6,0	
5,4	—	1,3	0,22	0,33	—	0,11	0,7	> 0,1	1,0	—	0,5	7,5	7,2	
3,6	--	1,8	0,27	0,40	—	0,16	0,13	> 0,2	0,6	—	0,6	6,6	6,6	
0,77	—	—	—	—	—		0,01		0,74	—	1,05	0,78	0,9	
0,89	—	—	—	—	—		0,45		4,9	—	—	1,34	1,4	
2,71	—	0,18	—	0,12	—	1,98	—	—	—	—	1,5	4,99	5,4	
0,20	—	0,11	0,08	0,06	—	0,3	0,04	> 0,1	0,3	0,032	0,7	0,62	0,16	
0,022	—	0,0044	0,0031	0,014	—	0,019	Следы	—	0,1	1,2	0,06	0,006		

Продолжение табл. 1

Местонахождение	Глубина залегания/ погружения, м	Возраст		Литоло- гия	Темпера- тура, °C	CH ₄
		абсолютный, млн. лет	геологиче- ский			
1	2	3	4	5	6	7
<i>Ставропольский край</i> Казино-Грачевское	250	12,0 – 16,0	Караган	Глины, пески	–	93,3
	–	–	Чокрак	То же	15	97,7
<i>Краснодарский край</i> Бейсугское	260	12,0 – 16,0	Средний майкоп	Глины с прослоями песчаников	45	99,1
	–	–	–	–	–	–
<i>Ставропольский край</i> Петровско-Благодаренское	800 – 1150	16,0 – 27,0	Майкоп, пласт II	Глины, пески	–	98,8
	–	–	Майкоп, пласт VI	То же	–	99,5
<i>Чечено-Ингушетия</i> Беноевское	600	27,0 – 38,0	Нижний майкоп	Сланцы, песчаники	–	–
	> 5000	27,0 – 38,0	–	–	–	–
<i>Ставропольский край</i> Северо-Ставропольское	200	27,0 – 38,0	Хадум	Глины, пески	65	99,3
	–	38,0 – 56,0	Зеленая свита	То же	73	83,8
<i>Краснодарский край</i> Бейсугское	1171	38,0 – 56,0	Тихорецкая	Алевриты с зеленоватым оттенком	–	98,4
	–	–	Черкесская свита	То же	–	96,8
Александровское	1270 – 1300	38,0 – 56,0	–	–	–	–
	980 – 1050	38,0 – 56,0	Зеленая свита	Алевриты зеленоватые	91	87,4

Состав газа, %													
C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	i-C ₈ H ₁₂	n-C ₈ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	CO ₂	H ₂	N ₂	ΣТУ	ΣУВГ
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,8	–	5,9	–	–
0,8	0,01	–	–	–	0,01	–	–	–	1,5	–	0,7	0,1	0,1
0,81	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,81	0,8
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,2	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,5	–
Белая нефть													
0,3	–	–	–	–	–	–	–	–	0,2	–	1,18	0,3	0,3
4,07	–	2,83	–	1,65	–	0,27	–	0,72	–	6,47	8,82	9,5	–
0,54	–	0,24	–	0,05	–	0,2	–	0,42	–	0,3	0,85	0,8	–
0,84	–	0,04	–	0,01	–	–	–	–	0,3	–	1,94	0,89	0,9
6,6	–	2,0	0,45	0,45	–	0,10	0,10	0,2 + 0,9	–	1,8	9,60	10,0	–

Местонахождение	Глубина залегания/ погружения, м	Возраст		Литоло- гия	Темпера- тура, °C	CH ₄
		абсолютный, геологический млн. лет				
1	2	3	4	5	6	7
Александровское	1100 – 1150	56,0 – 66,0	Свита Горячего Ключа	Глины, песчаники	97	37,3
	–	–	–	–	–	–
	2300 – 3000	60,0 – 100,0	Верхний мел	Известняки	118	85,7
Ставропольский край Расшеватское	–	–	–	–	–	–
	2840	100 – 125	Нижний мел, пласт I	Сланцы, песчаники	116	84,4
	–	–	–	–	–	–
Русский Хутор	2650	100 – 125	Нижний мел, пласт II	То же	125	76,7
Краснодарский край Усть-Лабинское	–	–	–	–	–	–
	3300 – 3400	100 – 125	Нижний мел	Сланцы, песчаники	139	88,9
	–	–	–	–	–	–
Советское	2350 – 2930	150 – 180	Нижняя юра	То же	130	84,0
–	–	–	–	–	–	–

БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА

В 1972 г. автор на основании изучения распределения газов в современных и ископаемых осадках (см. табл. 1, 2) высказал предположение, что зона диагенеза имеет большую мощность и включает верхнюю толщу отложений, в которой в результате жизнедеятельности микроорганизмов генерируется огромное количество УВ различных типов – от метана до нефтяных (см. рис. 1).

Учитывая, что УВ генерируются, а в последующем и преобразовываются в результате не только жизнедеятельности различных групп организмов, но одновременно и геохимических процессов, которые зависят от геохимической обстановки формирования осадков, нам представляется целесообразным выделять зону жизнедеятельности углеводородгенерирующих микроорганизмов не как диагенетическую (по В.В. Веберу, см. рис. 1), а как биогеохимическую. Это очень важное замечание, поскольку преобразование УВ в залежах при значительном их погружении – ниже критической глубины жизнедеятельности микроорганизмов, – может происходить и без участия последних. Что же касается названия "зона диагенеза", то от него ввиду различной его трактовки можно вообще

Состав газа, %													
C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	CO ₂	H ₂	N ₂	Σтү	ΣУВГ
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
6,6	–	2,2	0,25	0,27	–	0,20	0,12	> 0,2	0,8	–	2,1	9,84	10,1
5,9	–	1,2	0,55	0,89	–	0,49	0,39	> 0,5	2,6	–	1,8	10,02	10,3
6,64	–	2,00	–	0,77	–	0,21	–	–	2,96	–	3,04	9,61	9,9
8,29	–	3,64	–	1,36	–	0,62	–	–	2,87	–	6,03	13,91	15,4
4,7	–	1,4	0,21	0,20	–	0,10	0,07	> 0,1	2,2	–	2,1	6,67	7,0
4,8	–	1,5	0,27	0,25	–	0,3	0,10	> 0,3	5,9	–	2,8	6,0	8,3

отказаться или в качестве зоны диагенеза выделять зону, соответствующую стадии литогенеза, на которой интенсивно протекают физико-химические процессы преобразования веществ, содержащихся в осадке, и особенно интенсивно – в результате жизнедеятельности микроорганизмов (Б.П. Жижченко, 1959, 1974 гг.). Отличительной особенностью стадии диагенеза являются также обменные реакции между осадками и придонной водой, что, конечно, возможно только при малой уплотненности осадка, когда он характеризуется высокой пористостью и наличием пор диаметром более 10^{-5} см. Следовательно, мощность зоны диагенеза в указанном объеме не может быть большой, причем она будет колебаться в значительных пределах, но в общем в областях развития глинистых осадков вряд ли превышает несколько метров.

В настоящее время, после обнаружения жизнедеятельных термотрофных метангенерирующих микробов на глубинах, где температура достигает 65 – 75 °C (G.E. Claypool, J.R. Kaplan, 1974 г.), можно предположить, что подошва биохимической зоны располагается на глубинах примерно 2,0 км, т.е. на глубинах, на которых температура не достигает 80 – 100 °C. Однако из этого не следует, что интенсивная генерация УВ может осуществляться до указанной глубины. Вероятно, что интенсивная их гене-

Состав газов в современных осадках (тысячи лет)

Местонахождение	Литология	Температура, °C	10^4				
			C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	$i-C_4H_{10}$
Тихий океан, Перу	—	1	4,1	4,7	2,5	7,8	0,42
США, Калифорния, прол. Санта-Барбара	—	0	0,07	—	0,003	—	—
СССР, Черное море	Известковистые глины	9	1,0	0,12	1,9	0,7	—
СССР, Южный Каспий	Глины	9	2,3	4,3	1,5	2,6	—

рация может происходить только на значительно меньших глубинах. Вопрос о происхождении УВ в отложениях, погруженных на большую глубину в область развития температур, превышающих 80 – 100 °C, по нашему мнению, решается очень просто. УВ, содержащиеся в таких отложениях, генерировались на небольших глубинах, а затем были погружены на значительно большие глубины (см. рис. 1). Однако из этого объяснения не следует, что в осадочном чехле отсутствуют УВ, формировавшиеся на очень больших глубинах, где температуры измеряются тысячами градусов. По-видимому, такие УВ в дальнейшем по разломам поднимались вверх и насыщали коллекторы, образуя нефтяные и газовые залежи. Эта гипотеза, как нам кажется, интересна и возможна.

БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ – ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА

В последние годы наиболее широко распространена гипотеза, согласно которой УВ в верхней части осадочного чехла генерируются в результате жизнедеятельности микроорганизмов (диагенез – биохимическая зона), а в более глубоко погруженных слоях – в результате деструкции ОВ под влиянием высокой температуры и большого давления (катагенез). Как уже отмечалось, деструкция ОВ при значительных давлениях происходит при температурах выше 500 °C, которые в осадочном чехле отсутствуют.

Принимаемая обычно возможность компенсации высоких температур длительностью времени воздействия низких температур представляется весьма сомнительной, о чем говорилось выше.

Несмотря на все изложенное, в настоящее время часто предполагают генерацию УВ как в биогеохимической зоне, так и в зоне катагенеза,

Таблица 2

$n-C_4H_{10}$	C_4H_8	$i-C_5H_{12}$	$n-C_5H_{12}$	C_6H_{14}	Σ ТУ	CH_4	CO_2	H_2	N_2	cm^3/l	
										%	Σ ТУ/УВГ
1,10	4,2	0,32	0,41	0,49	26,0	0,16	22,0	0,007	75,6	0,93	
0,002	–	–	–	–	0,08	160	~200	Не опр.	0,05		
–	–	–	–	–	4,8	19,6	Не опр.	73,5	0,66		
5,5	–	1,2	–	8,3	23,7	0,02	–	–	–	9,4	

причем нередко выделяется еще переходная зона. Характеристика этих зон дана В.С. Лебедевым (см. рис. 1): "В биохимической зоне (от 0 до 800 – 1000 м) преобразование органического вещества идет при активном участии бактерий; генерируется метан, наиболее обогащенный легким изотопом углерода ($\delta^{13}C$ среднее – 7,0). За счет углеводородов биохимического генезиса могут формироваться газовые залежи в геологически молодых отложениях.

В переходной зоне (от 1000 до 1700 м) преобразование органического вещества происходит вследствие как биохимических процессов (затухают), так и термокаталитических (начальная стадия). В этой зоне генерируются метан ($\delta^{13}C$ среднее – 6,0) и небольшое количество гомологов метана. С углеводородами этой зоны связано формирование крупнейших газовых залежей (например, газовые залежи на севере Тюменской области). В термокаталитической зоне (глубже 1500 – 1700 м) преобразование органического вещества происходит в результате термокаталитических процессов; генерируются метан, гомологи метана и нефть. Углерод метана этой зоны наиболее обогащен тяжелым изотопом ($\delta^{13}C$ от – 3,0 до – 5,7). На глубинах более 4000 – 5000 м может происходить некоторое облегчение углерода метана, что, вероятно, обусловлено изотопно-кинетическим эффектом при разложении тяжелых углеводородов в условиях повышенных температур" (В.С. Лебедев, 1974 г.). Эта схема подразделения осадочной толщи на три зоны (биохимическую – диагенез, переходную и термокаталитическую – катаценез) на первый взгляд, представляется превосходно обоснованной как глубинами залегания УВ, так и изотопным составом углерода CH_4 и составом УВ. В действительности она оказывается несостоятельной по целому ряду причин. Во-первых, в очень молодых осадках встречаются УВ, содержащие большое количество ТУ (табл. 3). Во-вторых, изотопные составы углерода УВГ и CO_2 нередко значительно варьируют (рис. 6,7). В-третьих, до значительных глубин наблю-

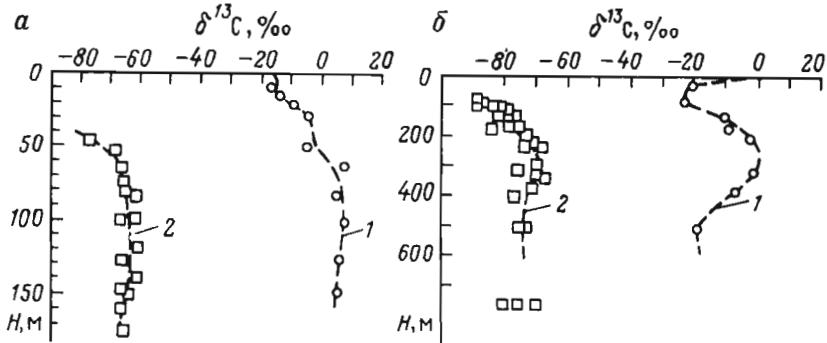


Рис. 6. Изменение с глубиной $\delta^{13}\text{C}$ растворенных CO_2 (1) и CH_4 (2) в осадках Каррико-Тренч (а) и Аспарка-Фан (б) (Дж. Е. Клейпул, И.Р. Каплан, 1974 г.)

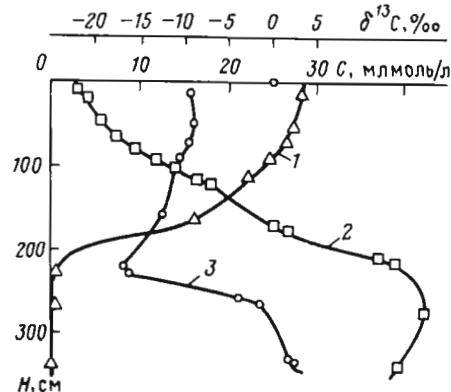


Рис. 7. Изменение с глубиной концентрации (С) ионов SO_4^{2-} (1) и HCO_3^{-} (2) и $\delta^{13}\text{C}$ всего растворенного CO_2 (3) в поровой воде осадков бассейна Саус-Чаймис (Дж. Е. Клейпул, И.Р. Каплан, 1974 г.)

дается чередование слоев с большим или меньшим содержанием ТУ, что дает основание отмечать неоднократное "чередование" диагенеза и катагенеза (см. рис. 5; рис. 8). Что же касается мощности биохимической зоны, то, как уже отмечалось, определить ее очень сложно, поскольку уверенных данных о глубине нижней границы интенсивной жизнедеятельности микроорганизмов еще очень мало. Все предположения об ее мощности нельзя просто отвергать, поскольку в отложениях, несомненно погружавшихся на глубины, где температура превышала 100°C, также были установлены остатки микроорганизмов. Так, А.Г. Вологдиным были обнаружены остатки микроорганизмов в нижнем кембрии Сибири. Другими исследователями были найдены микроорганизмы в палеозойских отложениях Сибири. Особое внимание следует обращать на состояние микроорганизмов: являются они жизнедеятельными или мы имеем дело лишь с их остатками.

Необходимо также коснуться вопроса о соотношении ранее рассмотренных зон, т.е. биохимической, переходной и термокаталитической, с подразделениями осадочной толщи по степени метаморфизма углей. По

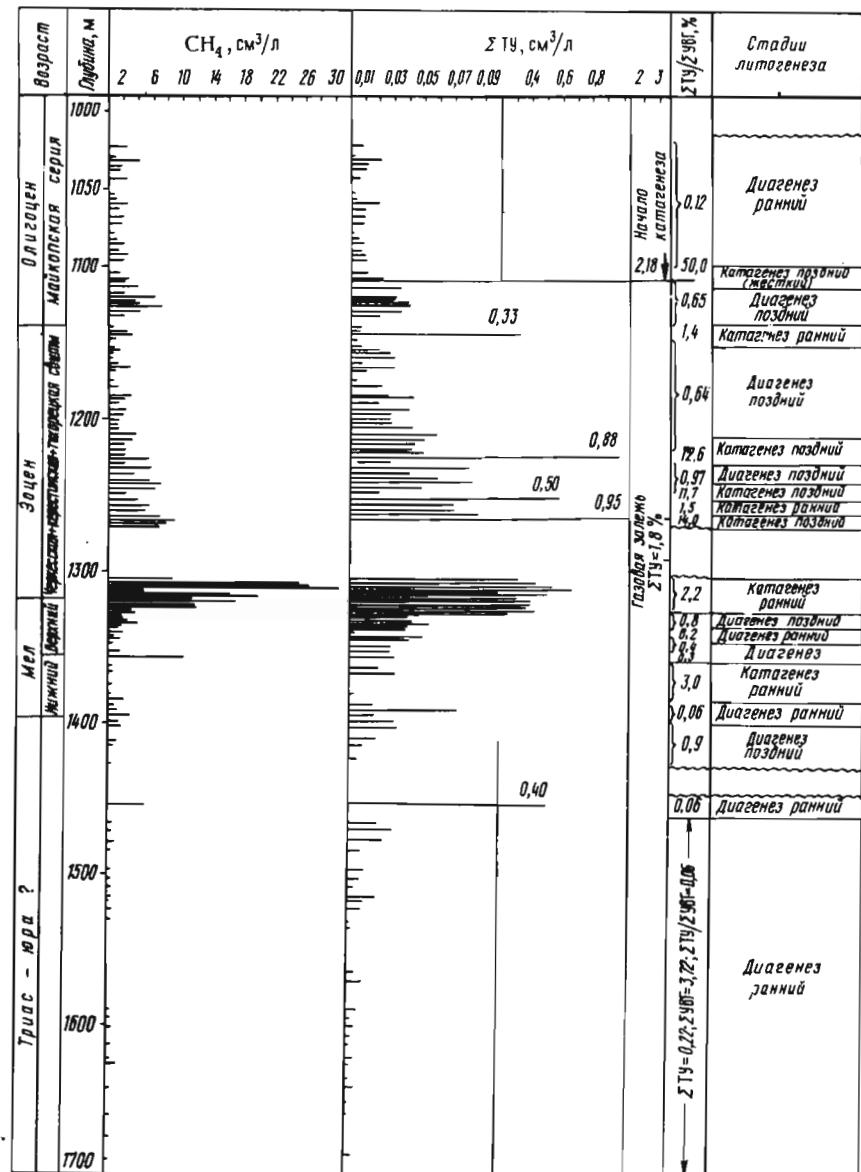


Рис. 8. Газометрия Байсугской скв. 15. Составила Г.Н. Морозова по данным Т.С. Бокаревой и А.П. Печенкиной (возраст), Н.Д. Гритчиной (УВГ)

Таблица 3

Каспия. НИС "Поиск" (1979 г.)

<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	ΣC_6^+ + выс- шие	см ³ /л				ΣT_y 10^{-4} , см ³ /л	ΣT_y ΣUVG , %
				CO ₂	H ₂	N ₂	O ₂		
Следы	—	—	—	3,06	0,58	18,2	3,14	1,48	22
2,7	Следы	—	—	11,1	0,56	44,8	11,5	17,3	41
2,5	7,5	Следы	—	8,50	3,92	32,2	5,41	22,2	20
2,2	15	”	—	13,6	2,40	44,7	5,35	27,7	30
2,3	Следы	—	—	21,8	0,19	52,5	9,48	11,0	14
7,5	29	Следы	—	24,8	0,60	49,0	5,59	53,8	34
—	—	—	—	11,3	1,53	36,0	7,12	2,27	1,5
1,9	9,1	—	—	9,96	7,18	28,2	2,67	21,9	63
2,2	Следы	—	—	11,8	6,81	36,2	5,15	11,4	54
0,88	6,0	—	—	4,62	2,48	28,4	4,51	10,8	22
0,87	2,6	—	—	9,91	4,13	34,6	5,32	19,3	15
0,87	2,6	—	—	3,93	1,25	22,2	2,67	9,51	42
1,6	6,8	—	—	7,89	4,23	25,5	2,42	17,5	30
2,3	2,5	—	—	7,51	1,03	33,3	6,18	10,4	33
3,8	Следы	—	—	8,83	4,01	27,9	3,22	19,4	27
1,5	”	—	—	3,74	1,46	35,4	9,39	8,58	20
Следы	—	—	—	1,24	0,04	36,3	8,42	16,8	32
8,3	Следы	—	—	22,5	0,78	61,4	7,31	42,6	16
24	77	4,7	165	41,7	0,38	75,9	6,51	355	38

ГЛУБИННАЯ ГИПОТЕЗА

Исследованиями Н.И. Чекалюка и Н.И. Гринберга доказано, что растворимость УВ в воде при высоких температурах и давлениях практически беспредельна и что из CO₂ могут образоваться любые УВ при определенных температурах и давлениях. Следовательно, обнаружение нефтяных и газовых залежей на больших глубинах (температура выше 100 °C) может быть объяснено образованием УВ без участия микроорганизмов, но при очень высоких температурах и давлениях, характерных для тех зон, которые залегают ниже осадочного чехла.

Один из доводов, выдвигаемых против теории о глубинном происхождении УВ, заключается в том, что в нефтях встречаются соединения, которые могли образоваться только из хлорофилла. На этом основании делается заключение об образовании нефти только из организмов и при этом только из хлорофиллоносных. Споры растений, обнаруженные в нефтях, также должны свидетельствовать о формировании последних из остатков растений. Но эти свидетельства о биогенном происхождении нефти можно объяснить тем, что в осадочных толщах до проникновения в них нефти глубинного происхождения находились и споры, и пыльца растений, и хлорофилл, и другие остатки организмов, которые могли переходить в нефть.

нашему мнению, сопоставлять их нельзя. В доказательство можно привести тот факт, что обычно нефтяная (термокаталитическая) зона сопоставляется со стадиями метаморфизма Д, Г, Ж и К, а в действительности в ряде областей, как это показал В.В. Вебер (1978 г.), под залежами нефти иногда залегают угли буроугольной стадии метаморфизма. Поэтому следует отказаться от расчленения морских отложений (точнее, отложений, не содержащих каменные угли) на многочисленные подразделения — зоны, соответствующие определенным стадиям метаморфизма каменных углей. Такое расчленение сделано, в частности, на схеме Н.Б. Вассоевича, А.Л. Козлова и Н.В. Лопатина (см. рис. 1). На ней выделяются все стадии метаморфизма углей, для которых приводится точное количество генерируемого газа. При этом нижняя зона метанообразования, приуроченная к стадии ОС и обычно называемая главной зоной газообразования, характеризуется генерацией меньшего количества УВГ, чем зоны, сопоставляемые с иными стадиями метаморфизма каменных углей.

Такое расчленение морских отложений на слои, сопоставляемые со всеми стадиями метаморфизма каменных углей, очень напоминает расчленение на зоны по планктонным фораминиферам разрезов, в которых или вообще отсутствуют планктонные фораминиферы, или не встречаются характерные "зональные виды", или "зональные виды" встречаются в иной последовательности по сравнению с установленной в стратотипических разрезах.

Таблица 4

Содержание (в % на 1 т породы) битума А, масляной фракции и УВ
в доманиковых, поддоманиковых и пашийских
отложениях Волго-Урала (при полном извлечении битума)

Отложения	С орг' % на породу	Запад района			Восток района		
		Битум А	Масла	УВ	Битум	Масла	УВ
Мергели:							
доманиковые	2,14	35,00	9,8	5,48	7,49	2,10	1,18
поддоманиковые	0,75	12,39	1,42	0,74	0,93	0,10	0,046
пашийские	1,95	13,02	3,07	1,41	2,53	0,60	0,276
Аргиллиты пашийские	0,63	6,39	1,32	0,60	0,40	0,89	0,038
Алевролиты пашийские	0,40	10,76	0,95	0,43	0,43	0,38	0,087

тного типа, который мог выделять в коллекторы колоссальные количества легких фракций. Однако далее указанные авторы отмечают следующее: "И все же в этой гипотезе, т.е. в гипотезе о том, что доманик является нефтепроизводящей свитой для девонских залежей нефти Второго Баку, приуроченных к пашийской свите, остается ряд неясных и трудных мест. Основная трудность состоит в том, что мы не знаем путей отдачи домаником битумов в стратиграфически нижележащий горизонт. Проще всего было бы допустить перемещение доманикового битума по разрывным трещинам на крыле структуры, где доманик и пашийская свита соприкасаются. Однако реальное наличие таких разрывов пока для подавляющего большинства структур не доказано, и это обстоятельство является первым камнем преткновения" (с. 232).

Из всего изложенного следует, что если бы доманиковая свита непосредственно соприкасалась с пашийской нефтеносной свитой и особенно если бы она располагалась ниже пашийской, то происхождение девонской нефти не вызывало бы сомнений — она генерировалась в отложениях доманика. Однако такой вывод был бы совершенно неверным. УВ доманика тесно связаны с породами самого доманика и как бы консервированы в них. Поэтому автором было предложено выделять такие породы под названием консервантов. Причины консервации УВ в слоях, обогащенных ОВ, пока не могут быть установлены однозначно. Одной из наиболее вероятных причин следует считать отсутствие свободного порового пространства в таких слоях еще в начальную стадию их накопления, возможно, вследствие большого количества легко уплотняемого ОВ, а также в результате значительной сорбции осадков, обогащенных ОВ.

Из изложенного следует, что если бы в отложениях, обогащенных ОВ, было свободное поровое пространство, то в них могли бы образоваться УВ, как нефтяные, так и газовые, в свободном состоянии. В качестве таких отложений можно рассматривать верхнеюрскую баженовскую свиту, широко распространенную на территории Западно-Сибирской плиты. Как показали исследования Т.В. Дорофеева, Б.А. Лебедева, Г.В.

Можно также предположить генерацию нефти на большой глубине в осадочных толщах, обогащенных ОВ. Например, в результате опускания углей и горючих сланцев в зону очень высоких температур и больших давлений могла произойти глубокая деструкция содержащегося в них ОВ с образованием УВ различных типов. О том, что в последующее время по разломам УВ могли подниматься вверх и при этом на огромные расстояния, свидетельствует много фактов; наиболее яркий пример — обнаружение девонского комплекса пыльцы в нефтях каменноугольных отложений.

Необходимо отметить, что в последние десятилетия многие геологи высказывают предположение об образовании нефтяных залежей не на месте их залегания, а в более глубоких частях Земли. Так, например, Ш.Ф. Мехтиев уже давно выдвигает идею о глубинном происхождении нефти Азербайджана, которые ныне залегают в продуктивной толще плиоценового возраста. Некоторые геологи считают, что нефтяные залежи в среднемиоценовых отложениях (караган-чокракская продуктивная толща) Чечено-Ингушетии сформировались за счет перетока нефти из залежей, обнаруженных в верхнемеловых отложениях.

Можно привести много таких примеров. Поэтому нельзя просто так отбрасывать предположение о глубинном происхождении УВ, тем более теперь, когда ставится под сомнение вероятность их образования в так называемой зоне катагенеза в результате воздействия на захороняющееся в осадках ОВ низких температур (нередко не превышающих нескольких десятков градусов) в течение длительного времени, которое иногда не превышает 1 млн. лет, как, например, в Азербайджане.

ПРОБЛЕМА БИТУМИНОЗНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ КАК ГАЗОНЕФТЕПРОИЗВОДЯЩИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Битуминозные отложения

Битуминозные отложения в виде сланцев и мергелей, содержащих большое количество ОВ, всегда привлекали внимание исследователей как вероятные нефтегазоматеринские породы. К ним относятся, в частности, девонская доманиковая свита Урала, верхнеэоценовая кумская свита битуминозных мергелей Кавказа, современные сапропелиты Черного и Каспийского морей, битуминозные сланцы в отложениях от кембрийского до кайнозойского возраста.

На основании анализов ОВ в доманиковых и поддоманиковых свитах и пашийских отложениях (табл. 4) Н.М. Страхов и К.Ф. Родионова (1954 г.) пришли к выводу о том, что среди пашийских пород потенциальные возможности отдачи битумов резко возрастают при переходе от алевролитов к аргиллитам и особенно к мергелям.

Анализируя запасы битумов в тех же отложениях, Н.М. Страхов и К.Ф. Родионова (1954 г.) совершенно справедливо указывают, что доманиковые слои представляют собой как бы огромный резервуар битумов неф-

Таблица 5

Среднее содержание (в кг в столбе породы с основанием 1 м² и высотой, равной мощности каждого горизонта) С_{орг}, битума А, масляной фракции УВ в доманиковых, поддоманиковых и пашинских отложениях Волго-Урала

Отложения	Запад района				Восток района			
	С _{орг}	Битум А	Масла	УВ	С _{орг}	Битум А	Масла	УВ
Доманиковые	8,220	2880	806,00	451,00	2080	728	204,00	114,00
Поддоманиковые	2,02	250	27,7	15,5	450	56	6,17	2,8
Пашинские	1,300	130	19,5	9,0	810	81	12,00	5,5

Петровой (1979 г.), высокие коллекторские свойства баженовской свиты обусловлены образованием пор в результате перераспределения минеральных компонентов: в микрослоистых разностях пород — вследствие выщелачивания по стенкам трещин; в породах, содержащих значительные прослои радиолярий, — вследствие выщелачивания и перекристаллизации микрофауны; в карбонатных породах — вследствие выщелачивания по карбонатным минералам и обломкам макрофауны. Указанные авторы подчеркивают, что наибольший объем в этих породах составляет емкость за счет перераспределения минеральных компонентов породы на стадии раннего диагенеза.

Исследования В.В. Вебера, Л.А. Коцерубы (1979 г.) показали, что экстракт, выделяемый из образцов баженовской свиты, представляет собой нефть. Следовательно, баженовская свита является первично нефтеносной. В пределах этой свиты происходит не только генерация нефти, но и ее аккумуляция.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что высокое содержание УВ в каких-либо породах, характерное, в частности, для битуминозных сланцев и известняков, а также для некоторых глин, еще не является признаком их нефтегазоносности. Нефтегазоносными следует считать лишь породы, способные отдавать УВ, т.е. в первую очередь к ним относятся пески и алевриты, а также тонкозернистые породы — глины и известковистые илы, в которых еще на ранней стадии диагенеза могли образовываться поры.

Ископаемые угли

Многие исследователи предполагают, что моногенное гумусовое ОВ — ископаемые угли — на стадиях метаморфизма от бурых углей до антрацита генерирует огромное количество различных по составу УВГ.

В последнее время стадии метаморфизма ископаемых углей обычно

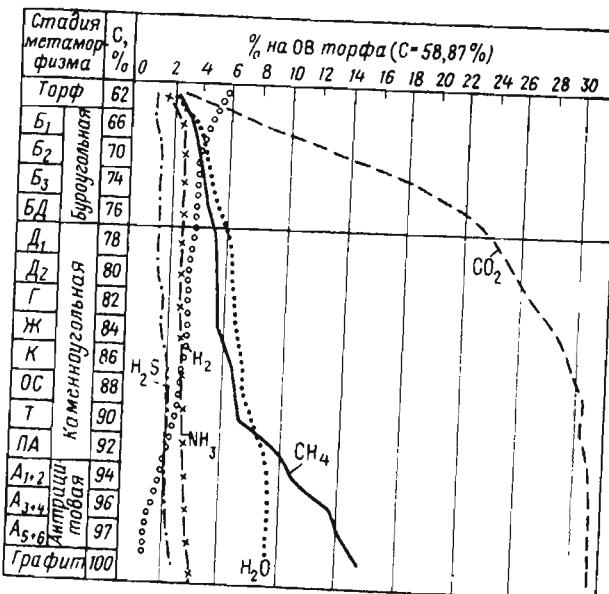


Рис. 9. Содержание летучих и потери Н₂ в ископаемых углях на различных стадиях метаморфизма (Б.П. Жижченко, 1977 г.)

определяются по отражательной способности витринитов. Именно этот показатель положен в основу разработанной И.И. Аммосовым классификации углей (табл. 6).

Существуют различные представления о масштабах генерации УВГ на различных стадиях метаморфизма ископаемых углей (табл. 7,8; рис. 9,10). Это объясняется различными подходами к решению поставленного вопроса, которые основываются на данных об изменении состава углей (см. табл. 7) или о потерях Н (табл. 9), либо на анализе выхода летучих (см. табл. 7, рис. 9). Конечно, особый интерес должны представлять результаты экспериментов, которые на протяжении нескольких лет проводились В.Л. Соколовым и В.Ф. Симоненко (рис. 11). Однако полученные ими при нагревании угля газы нельзя рассматривать в качестве природных газов. Во-первых, они представляют собой продукт возгонки углей в замкнутом пространстве, а именно, в стальном сосуде; во-вторых, уголь для опытов предварительно измельчался и смачивался. Следовательно, это технологические газы, что автором отмечалось уже давно (1974 г.). Об этом свидетельствует прежде всего большое количество в их составе непредельных УВ (рис. 12).

Конечно, можно предположить, что в дальнейшем в результате миграции и длительного воздействия хотя бы и невысоких температур технологические газы преобразуются и не будут отличаться от встречаемых природных газов как в осадках, так и в месторождениях. Такое предположе-

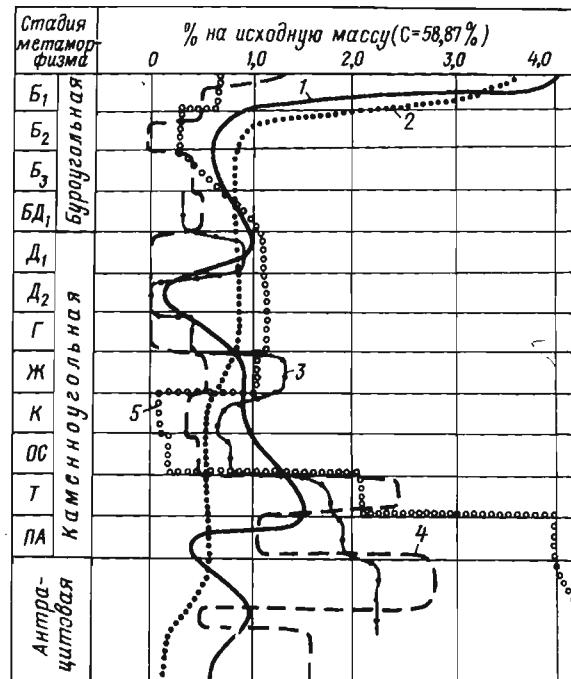


Рис. 10. Интенсивность генерации CH_4 на различных стадиях метаморфизма ископаемых углей (1 % исходной массы = 1 л CH_4)

1 – по Е.А. Рогозиной, С.Г. Неручеву, В.А. Успенскому (1974 г.); 2 – по В.А. Успенскому (1974 г.); 3 – по данным табл. 8; 4 – по Е.А. Рогозиной (1975 г.); 5 – по экспериментальным данным В.Л. Соколова, В.Ф. Симоненко (1974 г.)

ние вполне допустимо, тем более, что наблюдается определенное различие в составах УВГ из осадков и месторождений. Так, например, в осадках газы содержат некоторые непредельные соединения – этилен, пропилен и др., которые всегда отсутствуют в газовых залежах (см. табл. 2). Однако в технологических газах количество непредельных УВ неизмеримо больше, и, кроме того, среди них обнаруживаются такие, преобразование которых в предельные вызывает сомнение. Следует также обратить внимание на то, что в опытах, проведенных В.Л. Соколовым и В.Ф. Симоненко, большое количество CH_4 генерируется только из антрацитов и полуантрацитов, причем при температуре как 100 °C, так и 300 °C. При низких температурах (100 °C) CH_4 начинает генерироваться в ничтожных количествах в углях на газовой стадии. Из углей, находящихся на стадиях Б и Д, он при этой температуре вообще не образуется. При 300 °C процесс метанообразования в значительных масштабах осуществляется уже из углей на стадии Б₁ и сходит на нет в углях на стадии К.

Любопытно отметить, что ТУ, т.е. жирные газы, очень слабо генерируются в углях на стадии Ж при температурах как 100 °C, так и 300 °C;

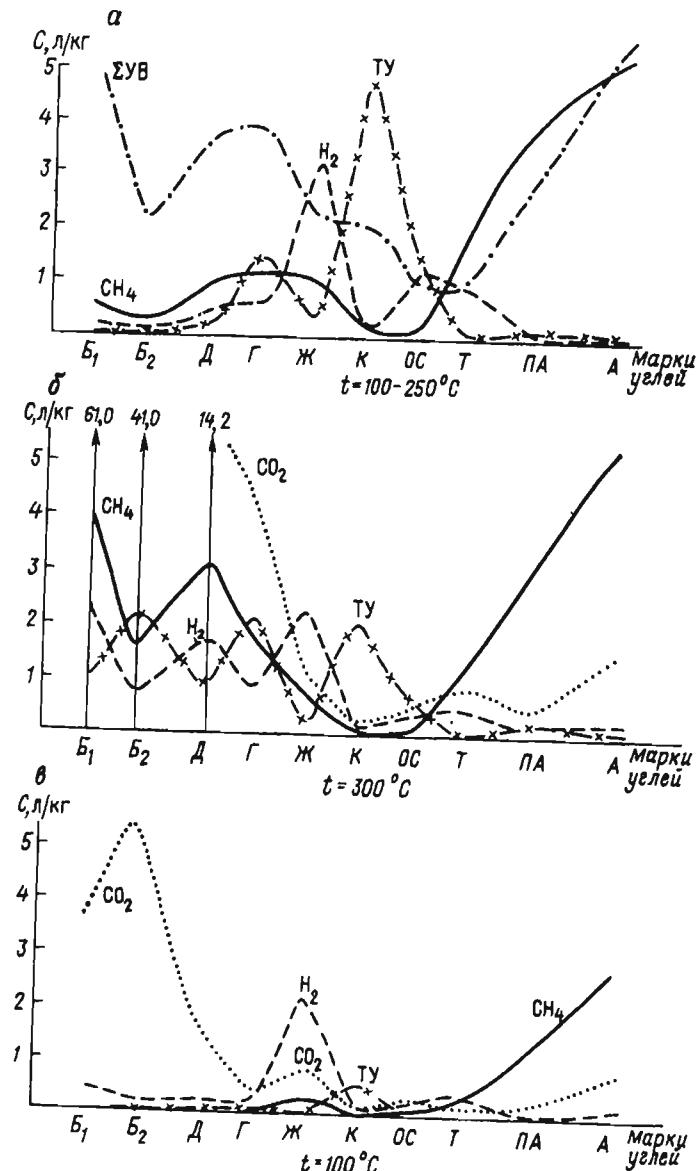


Рис. 11. Кривые газообразования (С) в катагенетическом ряду углей (Б.П. Жижченко, 1977 г.)

По данным: а – И.П. Жабрева, В.И. Ермакова, В.Л. Соколова и др. (1979 г.); б, в – В.Л. Соколова, В.Ф. Симоненко (1974 г.)

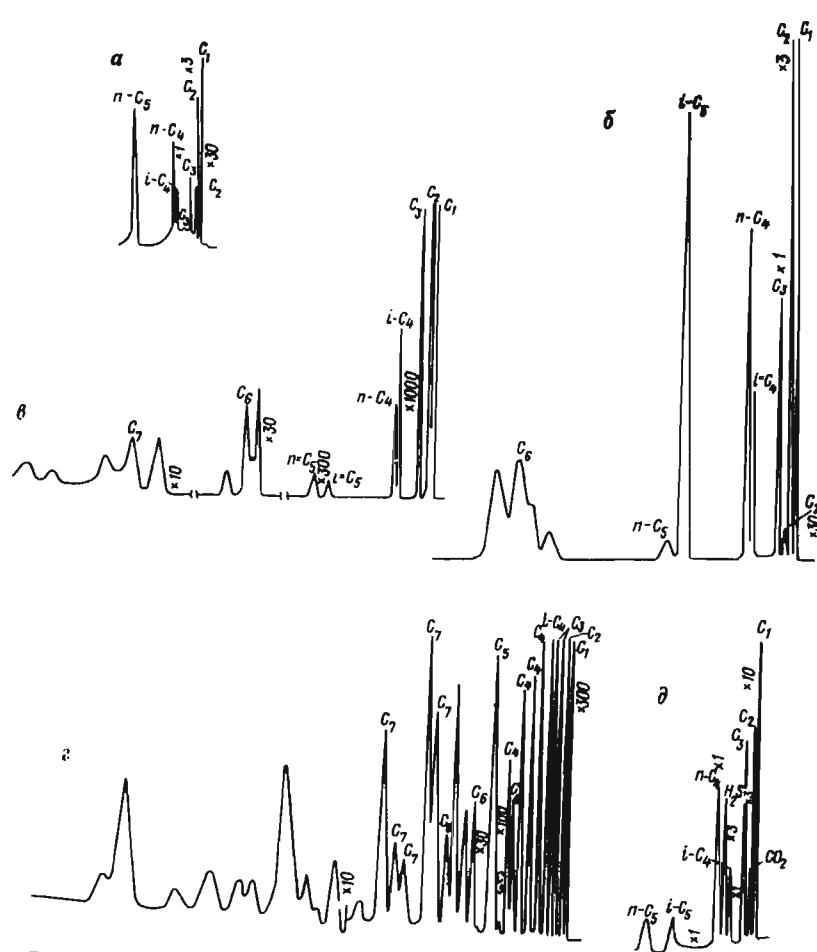


Рис. 12. Хроматограммы УВГ из современных осадков, газовых месторождений и газов, полученных при возгонке углей под давлением и при повышенной температуре (технологический газ).

Газ из осадка, Южный Каспий, 1979 г. (данные Н.Д. Гритчиной): *а* – станция № 41 (глубина моря 970 м), *б* – станция "Кура-2" (глубина моря 10 м); ископаемый газ (данные Н.Р. Шорохова): *в* – Расшеватское газо-конденсатное месторождение, 1979 г. (скв. 14, проба № 1, нижний мел, пачки I, II, интервал 2840 – 2940 м), *г* – Оренбургское газо-конденсатное месторождение 1975 г.; *д* – технологический газ (данные Н.Р. Шорохова) лаборатория В.Л. Соколова, 1974 г., обр. № 50, отбор № 10

они в значительных количествах образуются при температуре 300 °С в углях на стадиях Б., Г и К.

Если же рассматривать угли, например, в сеноманском комплексе Западной Сибири, к которым приурочены гигантские месторождения УВГ, то там стадия метаморфизма углей не выше Д, в основном Б.

Вернемся к вопросу о расхождениях в выводах о генерации УВГ или, вернее, СН, на различных стадиях метаморфизма ископаемых углей.

Из приведенных материалов можно сделать вывод о том, что CH_4 генерируется в больших или меньших количествах на всех стадиях метаморфизма углей и что выделяемые фазы интенсивной генерации CH_4 являются условными. К тому же различные исследователи выделяют их на разных стадиях метаморфизма, только на стадиях ПА и А эти фазы признают все, за исключением В.А. Успенского (см. рис. 10.). Что же касается колебаний масштабов генерации CH_4 на одинаковых стадиях метаморфизма ископаемых углей, то они могут быть объяснены теми различиями в характере углей, которые были заложены еще на начальной стадии их накопления, т.е. в диагенезе. Нельзя же считать, что все ископаемые угли в любом разрезе формировались в одних и тех же условиях из одного и того же органического материала и что угли одинаковых марок различного возраста, залегающие или, вернее, погруженные или погружавшиеся на разные глубины, вполне тождественны как по химическому составу, так и по другим показателям. В самом деле, не может быть, чтобы все угли — витринитовые, кларенновые, фюзениновые, альтинитовые, лейптиитовые — были вполне одинаковыми по всем признакам и, главное, по химическому составу. Кроме того, нужно иметь в виду, что в одном районе угли различных стадий метаморфизма могут относиться к различным типам, а следовательно, будут иметь различный химический состав. По-видимому, именно этим можно объяснить увеличение содержания H_2 на более высоких стадиях метаморфизма (см. табл. 9). Следует также обратить особое внимание на то, что даже в одном разрезе, например средней и нижней юры р. Кубань на Северном Кавказе, пласти углей резко отличаются независимо от их положения в разрезе. Поэтому понятно, что расчеты генерации CH_4 по изменению химического состава углей, в основном по уменьшению содержания H_2 с ростом стадии метаморфизма (см. табл. 6, 7, 9, рис. 9), не могут считаться достоверными.

Анализируя данные потерь H_2 на разных стадиях метаморфизма углей, можно заметить резкое расхождение значений интенсивности уменьшения содержания H_2 , даже у одного автора, а иногда даже увеличение содержания H_2 при большей стадии метаморфизма (см. табл. 6, 9). Все это свидетельствует о том, что характер ископаемых углей определяется не только степенью их метаморфизма, но и прежде всего условиями образования. Обобщение всех имеющихся данных по генерации CH_4 углями на разных стадиях метаморфизма позволяет предположить, что количество его намного повышается на стадиях ПА и А, а также, возможно, на стадии Б.

Заслуживает внимания и следующий факт. Количество образующихся при метаморфизме ископаемых углей летучих веществ определяется не непосредственно, а путем соответствующих расчетов по методике, разработанной В.А. Успенским. В основе этих расчетов лежат данные об уменьшении содержания H_2 в ископаемых углях при увеличении степени их метаморфизма, причем молекулярный H_2 не учитывается. Однако известно, что H_2 расходуется на образование как H_2O , так и CH_4 и других УВ, а также свободного H_2 (см. рис. 9). Поэтому вычисленные количества

Таблица 6

Характеристика материалов из различных

Стадия метаморфизма	Градиент литогенеза, по И.И. Амосову		Состав ОВ, %			
			С		Н ₂	
	группа	стадия	пределы	среднее	пределы	потеря
Б ₁	I	1	60 – 66	63,0	5,0 – 6,0	0,5
Б ₂		2	68 – 70	69,0	4,5 – 5,5	0
Б ₃	II	3	72 – 75	73,5	4,5 – 5,5	0
БД		4	74 – 76	75,0	4,5 – 5,5	+0,15
Д			77 – 80	78,5	4,8 – 5,5	
Г	III	5	81 – 84	82,5	5,2 – 5,7	+0,35
Ж		6	85 – 88	86,5	5,3 – 5,5	0,25
К	IV	7	88 – 90	89,0	4,7 – 5,1	0,35
ОС		8	90 – 91	90,5	4,3 – 4,8	0,35
Т	V	9	91 – 92	91,5	3,5 – 4,2	0,70
ПА	VI	10	92 – 93	92,5	3,2 – 3,5	0,50
A ₁₊₂			94	94,0	2,1 – 2,9	0,75
A ₃₊₄	VII	11	96	96,0	1,8 – 2,2	0,50
A ₅₊₆			96	96,8	0,2 – 1,2	1,30

Характеристика изменения ОВ гумусовых углей из С = 58,87 %) (по Е.А. Рогозиной)

стадиях метаморфизма

по массе N_2	Выход летучих веществ, % на ОВ	Отражательная способность, %		Показатель преломления N_B
		в воздухе R^A	в кедровом масле R^B	
0,9 – 1,0	> 50	5,5 – 6,7	40	1,650 – 1,720
0,8 – 1,0	45 – 50	6,3 – 7,2	0,25 – 0,50	1,710 – 1,732
1,0 – 1,5	40 – 45	6,8 – 7,5	0,35 – 0,60	
1,0 – 1,5	40 – 50	7,0 – 7,7	0,40 – 0,65	1,720 – 1,730
1,7 – 2,5	35 – 42	7,2 – 8,0	0,45 – 0,70	1,760 – 1,830
1,2 – 2,9	33 – 45	7,7 – 8,5	0,65 – 0,95	1,810 – 1,900
1,3 – 2,6	25 – 35	8,6 – 9,5	0,00 – 1,35	1,870 – 1,950
1,3 – 2,3	19 – 26	9,4 – 10,5	1,20 – 1,70	1,920 – 1,960
1,4 – 2,2	12 – 19	10,5 – 11,0	1,60 – 2,00	1,950 – 1,990
1,2 – 2,3	8 – 12	11,0 – 12,0	2,00 – 2,75	1,980 – 2,000
1,0 – 1,5	5,5 – 7,0	11,5 – 13,5	2,60 – 3,25	1,990 – 2,020
1,0 – 1,2	3 – 4	13,5 – 15,0	3,00 – 4,50	2,000 – 2,060
1,0 – 2,2	1 – 6	15,0 – 17,0	4,00 – 6,00	2,000 – 2,060
0,7 – 0,8	1 – 2	15,0 – 18,5	5,50 – 8,00	–

Таблица 7

последовательных стадиях углефиксации (в % на ОВ торфа;
с дополнениями Б.П. Жижченко)

H ₂ O		CO ₂		CH ₄		H ₂ S		NH ₃		Примечания Б. П. Жижчен- ко	
поте- рь	коли- чество	гена- рация	коли- чество	гена- рация	количество	гена- рация	количество	гена- рация	количество	генера- ция	
1,07	1,49	—	2,92	—	1,82	—	0,51	—	1,25	—	Интенсивная фаза образо- вания CH ₄ Дефицит азота
6,75	3,31	1,8	8,50	5,6	3,17	1,35	0,61	0,10	2,56	0,31	
4,48	4,24	0,9	3,17	4,7	3,83	0,66	1,19	0,58	2,63	1,07	
4,60	4,44	0,2	19,25	6,0	3,97	0,14	1,30	0,11	2,63	Нет	
2,54	5,20	0,8	21,81	2,6	4,45	0,48	1,30	Нет	2,63	"	
2,08	6,04	0,8	23,60	1,8	5,01	0,56	1,30	Нет	2,69	0,06	Главная фаза об- разования CH ₄
1,74	6,26	0,3	26,76	2,1	5,16	0,15	1,30	"	2,77	0,08	
1,36	6,40	0,1	27,43	1,7	5,26	0,10	1,47	0,17	2,78	0,01	
1,13	6,50	0,1	28,83	1,4	5,34	0,08	1,48	0,01	2,79	0,01	
1,05	7,08	0,6	29,58	0,8	6,09	0,65	1,90	0,42	2,80	0,01	
1,04	7,65	0,6	30,31	0,7	6,49	0,40	1,95	0,05	2,84	0,04	
0,84	8,55	0,9	30,38	0,1	7,04	0,55	1,95	Нет	3,00	0,16	
0,48	8,81	0,2	30,70	0,3	9,55	2,51	1,95	"	3,18	0,18	
0,36	9,02	0,2	30,96	0,3	10,77	1,22	2,13	0,18	3,38	0,20	
0,05	9,04	0,2	30,98	0	13,63	2,86	3,35	0,22	3,44	0,06	
0,06	9,08	0,1	31,03	0	14,15	0,52	2,37	0,02	3,45	0,01	
—	9,19	0,1	31,15	0,1	15,75	1,60	2,70	0,33	3,98	0,53	Интенсивная фаза образо- вания CH ₄

Таблица 8

Генерация CH_4 гумусовыми клереновыми углами в процессе метаморфизма (в % на исходную массу; С = 58,87 %) (по Е.А. Рогозиной, С.Г. Неручеву и В.А. Успенскому, 1974 г.)

Глубина, тыс. м	Стадия метаморфизма	C_{org}	CH_4		Примечания Б.П. Жижченко
			количество	генерация	
2,0	БД	76	0,48	0,40	Интенсивная фаза образования CH_4
	Д	78	0,83	0,40	
3,0	ДГ/Г ₁	80	1,76	0,97	Интенсивная фаза образования CH_4
	Г/Г ₂	84	1,90	0,14	
	Ж	86	2,28	0,38	Интенсивная фаза образования CH_4
4,0	К	88			
	ОС	90	3,68	1,42	Главная фаза образования CH_4
5,0	Т	92	4,35	0,67	
6,0	ПА		5,15	0,80	Главная фаза потеря H_2
			6,95	1,80	
7,0	А ₁	94	8,88	1,93	Интенсивная фаза потеря H_2
8,0	А ₂	96	11,09	2,21	
		96,5			Главная фаза потеря H_2

генерируемого на различных стадиях метаморфизма CH_4 могут отличаться от предполагаемых. Как видно из табл. 7, содержание O_2 в углях, особенно на ранних стадиях их метаморфизма, очень велико. На этих же стадиях, по-видимому, осуществляется и очень интенсивная генерация CO_2 . Однако соотношение количеств генерируемых CO_2 , CH_4 и H_2O может не соответствовать расчетному, т.е. возможно большее количество H_2O и меньшее CH_4 и CO_2 . Помимо этого при изучении газов ископаемых углей нередко отмечаются значительные количества свободного H_2 , а также ТУ.

Из всего изложенного следует, что интенсивность образования CH_4 при метаморфизме ископаемых углей может быть гораздо меньше расчетной и что изменение химического состава углей, возможно, происходит в основном в результате их обезвоживания, вследствие чего уменьшаются содержания H_2 и O_2 .

Теперь можно оценить значение ископаемых углей как генератора свободных УВГ, из которых, по предположению некоторых исследователей, нередко формируются огромные месторождения этих газов.

При решении этого вопроса следует руководствоваться следующими соображениями.

Как видно из рис. 9, генерация CH_4 обычно не превышает 1 % на исходную массу при С = 58,87 %. Условно же можно принять, что 1 % от исход-

Таблица 9

Изменение содержания (в %) C_2 и H_2 на разных стадиях метаморфизма ископаемых углей (по материалам БСЭ)

Марки углей	C_2		H_2			Примечания Б.П. Жижченко
	пределы	среднее	пределы	среднее	потери	
Б ₁ Бурые	55,0 – 70,0	62,5	4,8 – 4,6	4,7		Увеличение содержания H_2
Б ₂	60,0 – 78,0	69,0	4,3 – 6,0	5,1	+ 0,4	
Д	74,0 – 69,0	76,5	5,1 – 5,7	5,4	+ 0,3	
Г	77,0 – 83,0	80,0	5,0 – 5,8	5,4	0,0	
Ж Каменные	81,0 – 87,0	84,0	4,8 – 5,5	5,1	0,3	
К	85,0 – 90,0	87,0	4,0 – 5,4	4,7	0,6	Интенсивная фаза потерь H_2
ОС	87,0 – 91,0	89,0	3,9 – 5,1	4,5	0,2	
Т	87,0 – 92,0	89,5	3,3 – 4,5	3,9	0,6	Интенсивная фаза потерь H_2
Антрацит	89,5 – 96,5	96,0	1,2 – 3,0	2,1	1,8	Главная фаза потерь H_2

ной массы с указанным количеством С составит 0,6 г/ CH_4 на 100 г ОВ, или примерно 1 л CH_4 на 100 г угля. Значит, 1 кг угля может генерировать примерно 10 л CH_4 в том случае, если основное количество H_2 углей расходуется при их метаморфизме на генерацию CH_4 , а это нельзя считать доказанным.

Кроме того, процесс генерации УВГ ископаемыми углами протекает в течение длительного времени даже с геологической точки зрения. Так, угольное ОВ в Западной Сибири достигло буруугольной и длиннопламенной стадии лишь в сеноманско время, а на Северном Кавказе и в Средней Азии – среднекаменноугольной стадии только в нижне-среднекорское время. Из этого следует, что генерация УВГ ископаемыми углами происходит миллионы лет и непрерывно генерируемые ничтожные количества УВГ могут выноситься из пластов угля. Правда, при проходке скважинами угольных пластов, а также при разработке последних нередко отмечается значительная их загазованность, но масштаб выделения УВГ из угольных пластов несоизмерим с тем их количеством, которое необходимо для образования даже небольших газовых залежей.

Нельзя игнорировать и тот факт, что распределение газовых месторождений не совпадает с распределением угленосных бассейнов. Это может быть объяснено отсутствием связи между ними. Но если даже крупные газовые месторождения располагаются в областях развития угленосных толщ, то это еще не свидетельствует об образовании УВГ из ОВ угольных пластов. Предположение о связи между развитием угленосных формаций и образованием газовых залежей может явиться причиной ошибочной

ориентировки поисков газовых месторождений, тем более, если считать, что чем выше стадия метаморфизма ископаемых углей в том или ином угленосном бассейне, тем перспективнее этот бассейн в смысле возможности обнаружения в нем крупных газовых месторождений. Кроме того, гумусовое ОВ, как и сапропелевое, на начальных стадиях литогенеза генерирует огромное количество УВ, причем, по-видимому, преимущественно CH_4 . Поэтому весьма вероятно нахождение крупных газовых месторождений в областях развития не столько ископаемых углей, сколько толщ с рассеянным гумусовым ОВ, в которых условия для сохранения газов, образовавшихся на ранних стадиях литогенеза, более благоприятны.

Таким образом, области широкого развития толщ с гумусовым ОВ могут рассматриваться как перспективно газоносные. В этих областях возможно обнаружение крупнейших месторождений УВГ преимущественно метанового состава, генерируемых гумусовым ОВ на ранних стадиях накопления осадков. При этом следует указать, что газопроизводящая свита с рассеянным гумусовым ОВ может содержать угли на любой стадии метаморфизма – от буроугольной до антрацитовой. Что же касается самих угольных пластов, то их, вероятно, следует причислить к "консервантам", как и большинство битуминозных отложений, исключая бажениты. Для всех "консервантов" характерно отсутствие пор, т.е. емкости для свободных УВ. Последние могут находиться в большом количестве в сорбированном состоянии, а извлекаются только тогда, когда появляются условия для их десорбции, например при создании искусственных гидроразрывов, при раздроблении пород во время бурения или разработки угольных шахт. Однако количество десорбированных УВ при бурении или разработке угольных шахт ничтожно по сравнению с потенциальными возможностями любых "консервантов", так как содержание сорбированных УВ, например CH_4 , в угольных пластах может быть огромным – свыше 50 м^3 на 1 т угля. Следовательно, использование сорбированного в угольных пластах CH_4 может внести ощутимый вклад в газовые ресурсы областей развития угольных месторождений.

ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОВ СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ

ГЕНЕРАЦИЯ ОСНОВНЫХ ГАЗОВ

При анализе результатов изучения газов из современных осадков, которые хотя бы короткий срок, измеряемый десятками минут, т.е. от извлечения их из грунтовой трубы до закупорки в какой-либо герметически закрывающийся сосуд, находились в воздушной атмосфере, обращает на себя внимание очень высокое содержание CO_2 и N_2 .

Для выявления истинного объема N_2 , содержащегося в осадке, обычно считается достаточным из полученного при анализе осадка объема N_2 вычесть то его количество, которое могло попасть из атмосферы. При

этом исходят из следующих соображений. В атмосфере содержится 78,08 % N_2 и 20,95 % O_2 , т.е. отношение N_2 и O_2 составляет около 3,8. Следовательно, чтобы вычислить количество N_2 воздушного происхождения, следует увеличить в 3,8 раза количество O_2 , полученного при анализе осадка. Таким образом, содержание воздушного N_2 , например, в образце со станции "Кура-2" (см. табл. 3), где количество O_2 составляет $6,51 \text{ см}^3/\text{l}$, а общее количество N_2 – $75,9 \text{ см}^3/\text{l}$, будет равно $24,7 \text{ см}^3/\text{l}$. Отсюда объем N_2 , генерируемый образцом, составит примерно $50 \text{ см}^3/\text{l}$.

При определении содержания N_2 в образцах оно часто оказывается больше 100 и даже $200 \text{ см}^3/\text{l}$, причем при условии, что из этих величин исключен объем воздушного N_2 (расчитанный по O_2). Такие определения нельзя считать достоверными. N_2 в образцах генерируется в результате восстановления нитратов, содержащихся в ничтожных количествах, поскольку в воде океанов их концентрация не превышает 40 мкг/л. Следовательно, в осадке может генерироваться очень небольшое количество N_2 . Изучение герметически отобранных проб осадков¹ из скважины, пробуренной во впадине Кариако, показало, что содержание N_2 в осадках редко превышает $1 \text{ см}^3/\text{l}$, обычно оно значительно меньше (рис. 13). Большое количество N_2 , устанавливаемое в негерметически отобранных пробах осадков, должно быть почти полностью отнесено к воздушному N_2 , вне зависимости от количества O_2 , обнаруживаемого при анализе. Незначительное содержание N_2 , генерируемого в осадках, вполне согласуется с его количеством в газовых залежах, редко превышающим 1 – 2 % (см. табл. 1).

В последнее время очень часто N_2 из негерметически отобранных проб осадков (а нами изучаются только такие пробы) вообще не определяется, поскольку этот газ считается неинформативным. Однако такое убеждение не обоснованное. По содержанию N_2 можно установить количество O_2 , котороешло на реакцию при соприкосновении пробы осадка, поднятого со дна водоема, или же керна с атмосферой. Так, например, если содержание N_2 определено в $100 \text{ см}^3/\text{l}$, это значит, что образец "поглотил" примерно $26 \text{ см}^3/\text{l}$ O_2 (100:3,8). Это, конечно, огромная величина O_2 , который мог окислить различные продукты в образце – ОВ, реакционно способное железо и др. На основании этих данных можно предположить, что большое количество CO_2 в негерметически отобранных

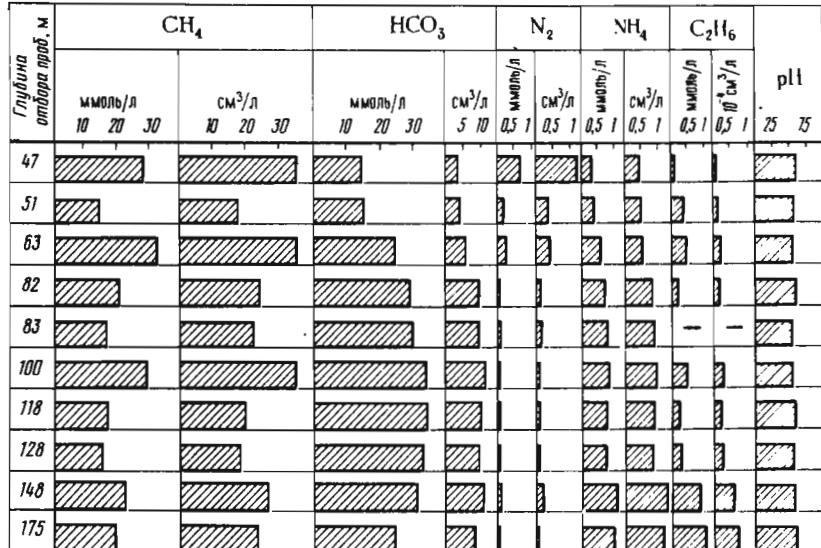
¹ Изучался газ из "газовых карманов", которые образовывались в пластиковом "рукаве", в котором керн поднимался на борт судна Метод отбора газов заключался в следующем. Пластиковый мешок с керном помещался в стальной цилиндр, воздух из которого откачивался через иглу из нержавеющей стали, ввинчиваемую в цилиндр. После этого игла вводилась в керн и измерялось давление в "газовом кармане" и производился отбор газа. При анализе газов было обнаружено небольшое количество O_2 и N_2 , что объясняется попаданием воздуха во время отбора газов и их обработки.

Глубина отбора проб, м	Давление в газовых карманах, МПа 0,1 0,2	Содержание воздуха, % 2,0 4,0 6,0	CH ₄			CO ₂	H ₂ O	N ₂	C ₂ H ₆						
			20	40	60	80 %	10	20 %	1	2%	1	2%	0,01	0,02	0,03
47															
51															
63															
82															
83															
100															
118															
128															
148															
175															
Среднее															

Рис. 13. Содержание растворенных газов в осадках впадины Кариако

образцах обусловлено дополнительным образованием его в результате проникновения O₂ в образец. Так, например, в герметически отобранных образцах (см. рис. 13) содержание CO₂ очень невелико, редко превышает 10 см³/л, что составляет обычно меньше 10 % от общего объема газа. В негерметически отобранных образцах современных осадков количество CO₂ бывает очень значительным, иногда достигает 200 – 300 см³/л при относительно небольшом содержании других газов, в том числе и УВГ, исключая, конечно, N₂, содержание которого часто не приводится. Все эти материалы могут с полной достоверностью свидетельствовать о том, что в негерметически отобранных пробах осадков значительная часть CO₂ – вторичного образования.

При сравнении содержаний CO₂ даже в герметически отобранных пробах осадков и в газовых залежах обращают на себя внимание исключительно низкие их значения для газовых залежей, в которых, как правило, они не превышают 1 % (см. табл. 1). Напомним, что содержание N₂ в герметически отобранных пробах близко к таковому в газовых залежах. Это объясняется следующим образом. Растворимости CH₄ и N₂ в воде близки между собой, а растворимость CO₂ неизмеримо выше, поэтому при образовании залежи УВГ из пластовой воды в первую очередь будут выделяться CH₄ и N₂, примерно в том же соотношении, в каком они находились в осадке. CO₂ остается в растворенном состоянии, поэтому в пробе из пластовой воды обнаруживается значительное его количество. В нефтепромысловой практике высокое содержание CO₂ в пробах при почти полном отсутствии CH₄ служит надежным указанием на обводнение пласта. На это уже давно обратил внимание Н.Р. Шорохов.



(по Д.Е. Хаммонду, 1974 г.). Составила Н.И. Иванова

Геохимическая разведка в современных акваториях

В настоящее время обычно располагают данными о распределении осадков разного характера в водоемах различных типов – от пресноводных до океанских, картами распределения осадков, обогащенных определенными элементами, и картами распределения ОВ и даже основных его типов. Но этих материалов недостаточно для полного представления о распределении газов в осадках современных водоемов. В большинстве случаев это отрывочные сведения, полученные при изучении отдельных колонок осадков, причем, как правило, без анализа причин различия газовых фаз в осадках различных типов. Объясняется это тем, что планомерное изучение газовой составляющей осадков фактически еще не начато. Правда, весьма детальное исследование ее в определенных районах осуществляется при так называемой газовой, или геохимической, разведке, которая ведется с целью выявления газовых и нефтяных залежей, нередко погребенных на больших глубинах под дном водоемов. Предполагается, что газы из залежи диффундируют вверх и поэтому повышенное содержание главным образом УВГ в современных осадках того или иного района будет одним из показателей возможного наличия газовой или нефтяной залежи. При этом обычно считается, что значительное количество ТУ в газовой фазе осадка свидетельствует о присутствии в недрах нефтяной залежи, а исключительное преобладание CH₄ – газовой.

Из всего изложенного следует, что газы, обнаруживаемые в современных осадках, необходимо "расшифровывать" – выяснить, какое коли-

чество тех или иных газов образовалось в исследуемых слоях современных осадков (сингенетические газы), а какое количество газов "пришло" (эпигенетические).

Некоторые исследователи, например А.А. Геодекян и др. (1979 г.), считают наиболее правильным выделение автохтонных и аллохтонных газов. Последние часто классифицируются еще как миграционные газы. При этом, по мнению тех же исследователей, поток миграционных газов может быть отмечен даже при изучении колонок современных отложений длиной 4 м, так как уже в колонках столь небольшой длины устанавливается значительное уменьшение содержания CH_4 в верхней части, объясняемое А.А. Геодекяном и др. (1979 г.) присутствием большего или меньшего количества аллохтонных компонентов: "Подсчитано, что в интервале глубин 0,5 – 1,5 м в донных газах содержание компонентов аллохтонного типа примерно равно 25 %, а автохтонного – 75 %. В интервале 1,5 – 3,0 м эти величины ориентировочно составляют 70 и 30 %". Далее этими авторами указывается, что для впадины Дерюгина в интервале 0,2 – 2,0 м автохтонные и аллохтонные УВГ составляют по 50 %, а в интервале 2,0 – 4,0 м – соответственно 35 и 65 %. Однако такое объяснение представляется неверным, поскольку замедление диффузационного потока миграционных (автохтонных) газов в верхних, наименее уплотненных слоях просто немыслимо. В этом можно будет убедиться при рассмотрении более длинных колонок, изученных в различных бассейнах.

Изменение содержания газов по слоям в колонках современных отложений, конечно, можно объяснить и иначе, а именно, более интенсивной генерацией УВГ в нижних слоях, что, вероятно, связано с развитием в верхней части осадков интенсивного сероводородного заражения (рис. 14, 15).

Что же касается различий общего содержания газа и его состава в разных областях, например, Охотского моря, то они, по-видимому, связаны с неодинаковыми условиями осадконакопления в этих областях и поэтому могут служить весьма важным материалом для выявления условий формирования современных отложений. Однако при интерпретации результатов газовой съемки газы полностью абстрагируются от этих отложений и все изменения в их количестве и качестве объясняются величиной диффузационного потока снизу, привносящего газы в верхние слои, а величина диффузационного потока УВ – наличием залежей УВ или нефтегазо-производящих отложений на глубине, измеряемой тысячами метров. Применение этого геохимического метода для прямых поисков нефтяных и газовых залежей, конечно, абсолютно не оправдано, но тем не менее газовая съемка в водоемах различного типа проводится в значительных масштабах и благодаря этому осуществляется изучение газовой составляющей современных осадков.

В последние годы большинство исследователей отказались от предположения о существовании улавливаемого диффузационного потока от залежей УВ к поверхности и ввели понятие о диффузионно-эффузионном потоке, в котором основную роль играет эфузия, а не диффузия. Это, ко-

Рис. 14. Изменение концентрации (C) SO_4 и CH_4 в зависимости от глубины в осадках бассейна Санта-Барбара (Дж. Е. Клейпл, И.Р. Каплан, 1974 г.)

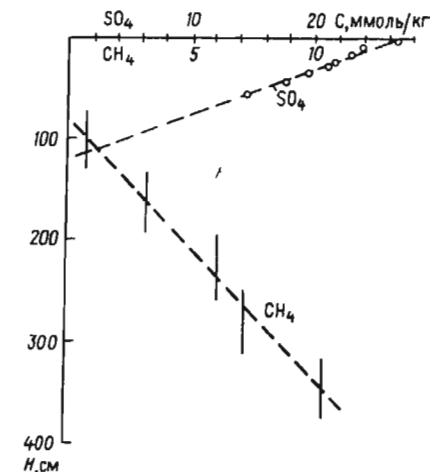
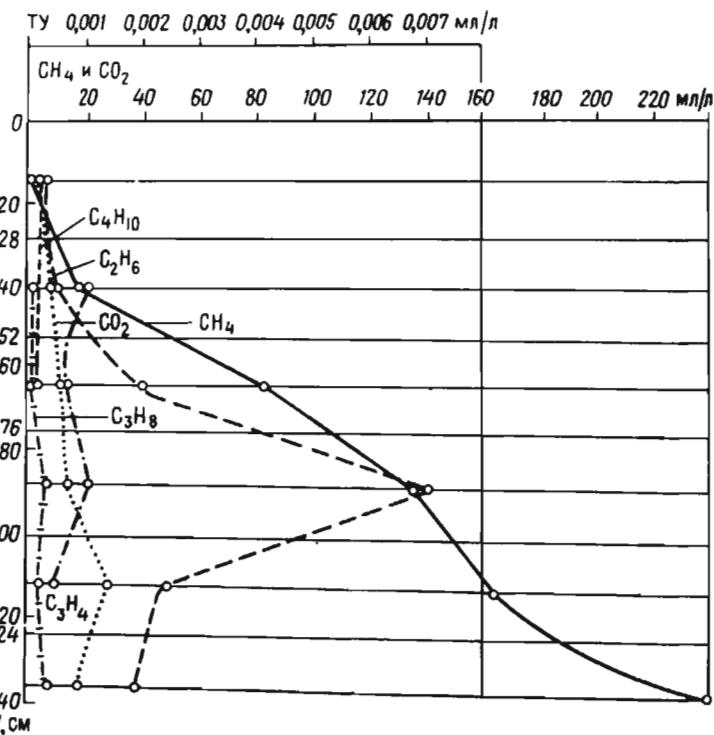


Рис. 15. График распределения газов в современных осадках котловины Санта-Барбара (К.О. Эмери, Д. Хогган, 1958 г.)



нечно, придает совершенно иной смысл газовой съемке, с помощью которой пытаются уловить эффиузионные потоки УВ, которые действительно существуют и улавливаются на некоторых месторождениях. Следует только отметить, что диффузия здесь ни при чем. Соответственно меняется и расшифровка результатов газовой съемки – по ним можно судить о наличии в недрах нефтегазоносных отложений, из которых УВГ, а иногда и нефть по трещинам различных типов могут проникать в верхние слои и даже на поверхность. Однако признаки газонефтеносности недр еще не свидетельствуют о наличии в недрах нефтяных и газовых залежей, они лишь указывают на такую возможность. При этом особо следует подчеркнуть, что на поверхности над крупными нефтяными и газовыми залежами обычно не отмечается каких-либо признаков нефтегазоносности, так как перекрывающие залежи отложения нетрещиноваты и не пропускают УВ, что обеспечивает их сохранение.

Значительные трудности представляет собой установление признаков нефтегазоносности недр в акваториях на основе изучения УВ, обнаруживаемых в современных осадках, которые сами являются генераторами УВ различных типов. По существу, пока нет метода, позволяющего различать автохтонные и аллохтонные УВ ни по составу, ни по количеству, а поэтому оценивать нефтегазоносность недр по составу УВ в современных осадках не представляется возможным. Однако для решения этой задачи безусловную пользу может принести изучение придонных вод и состава газа в верхних горизонтах по профилям, а также исследования, фиксирующие разрывы сплошности пород, по которым могут подниматься УВ, образующие так называемые аномалии.

МИРОВОЙ ОКЕАН И МИРОКО СООБЩАЮЩИЕСЯ С НИМ МОРЯ

Характерной особенностью вод Мирового океана является тождественная характеристика их солевого режима в смысле соотношения содержаний важнейших солей – хлоридов, сульфатов и карбонатов – вне зависимости от широты местности или глубины океана. Содержание редких соединений различное, но поскольку сумма их составляет меньше 0,1 % от всех солей, то при общей характеристике солевого режима океана ими можно пренебречь. Общее содержание солей колеблется также в небольших пределах. Температура вод Мирового океана значительно изменяется в зависимости от широты и глубины. Следует отметить, что в некоторых обособленных участках Мирового океана, к которым можно отнести Средиземное море, Красное море, море Зулу и впадину Кариако, температура вод на значительной глубине равна температуре вод на уровне барьера, отделяющего эти участки от ложа Мирового океана. Подробные данные о гидрологии Мирового океана приведены в монографиях Б.П. Жижченко (1959, 1969, 1974 гг.).

Газовый режим осадков Мирового океана

Данных о газовом режиме Мирового океана и широко с ним сообщающихся морей типа Аравийского, Норвежского и др. – очень мало. Исключение составляет только Охотское море благодаря исследованиям, проведенным Институтом океанологии АН СССР. Большой интерес представляют отрывочные данные о газах в Тихом океане по маршруту Япония – Гавайские острова, которые были получены Ю.Н. Гурским, отобравшим образцы для исследования с судна "Витязь" в 1969 г. (табл. 10). В табл. 10 обращает на себя внимание очень высокое содержание тяжелых УВГ, которое нередко превышает 50 %. Возможно, значительное количество многих из них образовалось в образцах во время их хранения, однако сам факт содержания в осадках Тихого океана больших количеств тяжелых УВГ вряд ли может вызывать сомнение. Здесь можно указать также на сообщение Е.П. Шицениной о том, что тяжелые УВГ вполне могли образоваться в осадках Тихого океана, ОВ которых было детально исследовано ею.

Очень интересные данные о составе газов в осадках северной части Атлантического океана были получены из образцов, переданных Б.Н. Котеневым (табл. 11). В этих образцах также были обнаружены тяжелые УВГ, но в общем в значительно меньшем количестве.

Отрывочные данные о газах в различных частях Мирового океана опубликованы В.В. Вебером и С.П. Максимовым (1975 г.). Такие же отрывочные данные имеются и во ВНИИГАЗе о газах из Перуанского шельфа, которые были исследованы Н.Р. Шороховым. Некоторое представление о распределении УВГ можно получить, изучая, во-первых, распределение органического углерода ($C_{орг.}$) в осадках Мирового океана и, во-вторых, состав иловых вод из колонок современных отложений.

Так, естественно предположить, что в осадках, лишенных ОВ, невозможно образование УВГ. Невозможно оно и в осадках, в которых на основании изучения поровых вод кислородный режим отмечается во всей их колонке. В тех же осадках, где установлены восстановительные условия – углекисловое или сероводородное заражение, вполне естественно предполагать генерацию УВГ.

Нам представляется, что об углекислом заражении можно судить по относительному увеличению содержания Са в иловой воде, так как в случае большой концентрации CO_2 в поровой воде в ней происходит растворение дополнительных порций Са из осадков. Что касается сероводородного заражения, то о нем свидетельствует уменьшение содержания сульфатов в иловой воде (табл. 12).

По анализам иловых вод можно судить об интенсивности сероводородного заражения и условно даже об интенсивности углекислого заражения, но нельзя делать заключений ни о масштабе генерации УВГ, ни о большем или меньшем количестве генерируемых тяжелых УВГ. Пока еще не установлены даже в общих чертах связи между генерацией УВГ

Таблица 10

осадках, поднятых в Тихом океане на
"Витязь" (1969 г.)

<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	H ₂	He	O ₂	N ₂	CO ₂	$\frac{\Sigma \text{Гу}}{\Sigma \text{УВГ}}$, %
778,6	8,78	0,69	162,6	0	0,07	—	24,0	93,5	—	63,8
3048,0	40,2	66,0	0	2,14	0,09	—	5,2	24,2	—	47,8
3786,0	96,5	231,7	0	51,8	0,03	—	1,15	27,5	—	96,5
5137,5	41,2	8494,5	0	6,0	1,5	—	0,03	24,5	—	93,7
З.ш.	Не опр.	З.ш.	0	30,2	0,6	—	11,4	24,6	—	72,3
			0	0	1,05	—	3,77	49,7	—	0,01
0	0	0	0	0	—	Следы	6,08	22,6	—	8,6
0	0	0	0	0	0,002	—	2,2	14,7	—	—

Примечания. 1. Образцы переданы во ВНИИЯГГ в феврале – марте 1970 г. Результаты получены в сентябре 1970 г. 2. З.ш. – значения, выходящие за пределы шкалы.

Таблица 11

Состав газов (в 10⁻⁴ см³/л) в осадках, поднятых в северной части Атлантического океана на судне "Персей" (1969 г.)

Номер проб	Интервал отбора проб, см	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	O ₂	N ₂	CO ₂	$\frac{\Sigma \text{Гу}}{\Sigma \text{УВГ}}$, %
Станция № 45													
16	20 – 35	223,8	0,9	–	–	6,85	–	–	–	17,8	80,9	2,39	3,4
Станция № 17													
6	0 – 10	5,83	–	–	–	–	–	–	–	18,1	79,1	2,09	–
7	20 – 29	3,4	Сле- ды	0,6	–	–	–	–	–	11,2	83,1	4,49	15
8	70 – 82	2,43	–	5,4	–	–	–	–	–	6,7	87,0	3,88	69
9	107 – 115	2,67	–	–	–	2,89	–	–	–	1,45	91,1	3,51	52
10	150 – 165	4,37	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
11	225 – 240	–	–	–	–	–	–	–	–	6,12	88,8	0,61	–
Станция № 28													
12	0 – 19	371,8	–	–	–	7,18	–	–	0,78	87,9	2,35	0,8	
13	99 – 100	157,7	0,39	0,62	0,59	–	5,79	0,94	–	0,46	86,7	2,93	5,0
14	310 – 327	17,6	Следы	–	–	–	3,78	Следы	–	0,47	86,7	0,69	17
Станция № 108													
22	50 – 59	343,7	–	–	–	0,6	–	–	8,05	85,7	–	0,1	
23	90 – 100	88,6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
24	150 – 162	454,9	–	1,86	–	–	–	–	0,72	86,7	0,119	12	
25	230 – 251	49,8	–	–	–	1,31	5,7	Следы	–	0,39	89,6	4,22	–
26	262 – 280	72,7	Следы	1,15	–	–	Следы	–	–	0,56	87,9	2,71	1,6
27	348 – 358	183,8	0,74	1,16	–	0,44	0,6	0,7	0,51	0,46	87,9	–	22

различных типов и степенью восстановительных условий. К сожалению, все приведенные отрывочные сведения о газовом режиме осадков Мирового океана получены без данных о газовом режиме придонных вод, об изменении по разрезу содержания сульфатов, о литологии осадков и без других весьма важных данных, например о количестве ОВ в осадках.

По нашему мнению, на процесс генерации УВГ очень большое влияние оказывает режим придонных вод – нормальный (кислородный) или сероводородный.

Газообразование в океанских бассейнах с нормальным (кислородным) режимом придонных вод

В бассейнах с нормальным, т.е. кислородным режимом придонных вод, в которых отлагаются осадки, содержащие ОВ, деление на биохимические зоны гораздо сложнее, чем на предлагаемых в настоящее время схемах советских и зарубежных исследователей (рис. 16). На этих схемах не указывается ряд важнейших преобразований, происходящих в осадке. Так, например, в аэробной, или окисленной, зоне прежде всего следует отметить интенсивнейшую генерацию CO₂ и, как следствие этого, переход карбонатов в бикарбонаты в иловой воде, что приводит к обескарбонаживанию осадков. Помимо этого, в указанной зоне вероятен переход подвижных форм окисного железа в бикарбонаты. Эта зона была выделена автором уже давно (Б.П. Жижченко, 1959, 1969, 1974 гг.). Весьма вероятно, что ее следует отнести к зоне редукции. В ней кроме указанных процессов, вероятно, генерируется CH₄. Ниже, уже в верхней анаэробной части, т.е. в верхней зоне редукции, широко развивается процесс образования H₂ за счет редукции сульфатов.

Казалось бы, интенсивность сероводородного заражения легко установить по уменьшению содержания сульфатов в иловой воде. Однако этот показатель в различных колонках современных осадков характеризуется весьма неодинаковыми величинами, а каких-либо отчетливо видимых признаков изменения интенсивности сероводородного заражения пока установить невозможно. На этом вопросе мы остановимся ниже при рассмотрении колонок, поднятых в Черном и Каспийском морях.

В случае образования осадков в условиях кислородного режима придонных вод и в то же время интенсивно развитой зоны редукции, что характерно для отложений, в которых захороняется ОВ хотя бы и не в большом количестве, нередко меньше 1%, специфические особенности окисленной зоны нередко исчезают в результате воздействия H_2S , образующегося в зоне редукции. Так, например, реакционноспособное карбонатное и окисное железо превращается в сульфидное. Иногда даже исчезают остатки известковых бентоносных организмов, которые растворяются в CO_2 , обильно образующемся в зоне редукции. Таким образом слои, возникающие в зоне кислородного режима придонных вод, приобретают признаки, характерные для осадков, формирующихся при сероводородном заражении придонных вод, от которых первые отличаются прежде всего наличием остатков бентоносных организмов.

Образование H_2S связано с жизнедеятельностью сульфатредуцирующих микроорганизмов, использующих SO_4^{2-} и H_2 иловой воды, а также H_2 , образующийся в результате жизнедеятельности водородобразующих микроорганизмов и ферментативного разложения ОВ. По-видимому, последнему процессу образования H_2 большое значение придавал А.Б. Порфириев, который рассматривал его как "водородное брожение клеточки". Следует особо подчеркнуть, что сероводородгенерирующие бактерии способны разрушить сложные молекулы ОВ вплоть до ацетата (CH_3COOH), который может быть использован уже метаногенерирующими бактериями.

Ниже зоны сульфатредуцирующих бактерий располагается зона широкого развития метаногенерирующих микроорганизмов¹. Обычно считается, что H_2S создает условия, исключающие жизнедеятельность метаногенерирующих микроорганизмов. Так, например, Дж. Е. Клейпул и И.Р. Каплан пишут: "Обнаружить бактериальное образование метана в морских осадках мелководья обычно невозможно до тех пор, пока растворенный сульфат полностью не извлекается из межпоровой воды. В глубоководных осадках полное выделение растворенного сульфата обычно не происходит до тех пор, пока глубина залегания не достигнет нескольких десятков метров".

При изучении осадков Каспийского моря было установлено, что CH_4 и

¹ По Б.П. Жижченко, CH_4 , образующийся в верхней части восстановительной зоны, является исходным продуктом образования всех УВ путем отщепления от метана большего или меньшего количества Н.

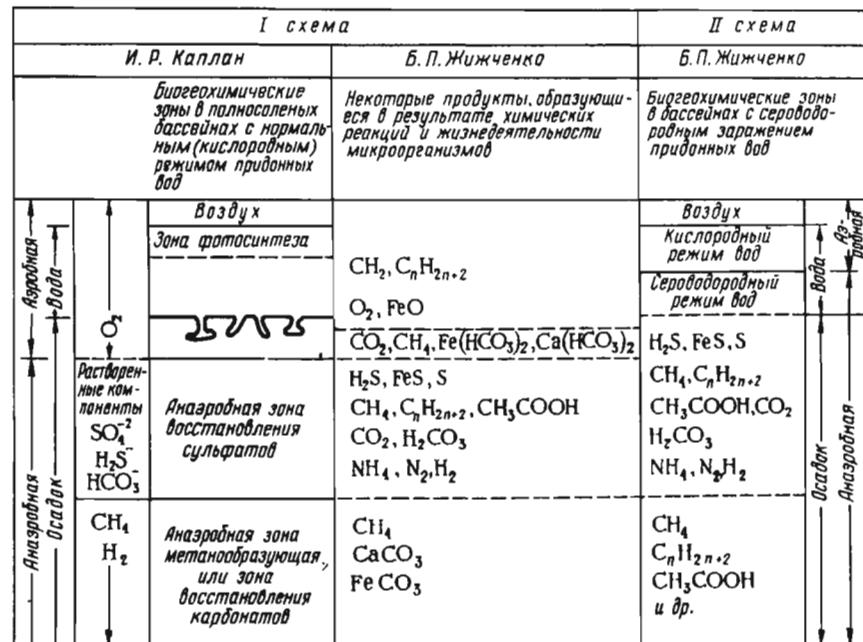


Рис. 16. Биогеохимические зоны в бассейнах различных типов

H_2 не являются взаимно исключающими, как это утверждает, например, И.Р. Каплан, который пишет: "Когда все сульфаты окислены, H_2 используется другой группой бактерий для восстановления CO_2 до метана". Из анализа разреза осадков Каспийского моря следует, что при интенсивной генерации H_2S метанообразование в известной мере замедляется. Важно отметить, что, по И.Р. Каплану, H_2S и CO_2 могут вступать в реакцию и выделять нерастворимые компоненты. По-видимому, в результате указанного процесса может образовываться элементарная S.

В зоне редукции, по данным Дж. Е. Клейпула и И.Р. Каплана (1974 г.), происходят весьма сложные и разнообразные процессы, из которых следует прежде всего указать восстановление соединений Ca и Mg, различных соединений Fe и, по-видимому, других металлов, а также восстановление нитритов до N_2 . Еще более сложно ферментативное разложение ОВ, в результате которого образуются как H_2 и CO_2 , так и N_2, NH_4 и различные органические соединения. Например, сахара и аминокислоты разлагаются на органические кислоты и спирты (2-, 3- и 4-углеродные).

Очень важно указание Дж. Е. Клейпула и И.Р. Каплана (1974 г.) на образование CO_2 , связанное не с окислением ОВ в окисленной зоне и не с восстановлением сульфатов в верхней зоне редукции. Они отмечают сле-

Таблица 12

Характеристика поровой воды Ми
сообщающихся морей

Местонахождение	Интервал отбора проб, см	Литология	Eh	pH			
					Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Океанская вода нормального состава	+ 500	7 – 8	19,4	2,7	0,1		
Индийский океан (глубина 5186 м)	68 – 88	Глинистые радиолариевые илы	Не опр.	18,9	2,8	0,2	
	1035 – 1060	Глинистые радиолариевые илы	То же	18,9	2,9	0,2	
Аравийское море	30 – 40	Известковистый ил	+ 68	7,4	18,8	2,8	0,2
	720 – 740	Известковисто-глинистый ил	- 238	7,3	19,1	1,0	0,5
Охотское море, впадина Тиро	10 – 60	Глинисто-диатомовый ил	Не опр.	8,1	18,6	2,4	0,6
	470 – 480	Глинисто-диатомовый ил	То же	8,3	19,0	0,1	2,6
Охотское море, станция № 1835 (глубина 135 – 145 м)	20 – 25	Илы, обогащенные ОВ	"	8,0	18,7	2,6	0,2
	80 – 90	Илы, обогащенные ОВ	"	8,0	18,5	2,3	0,6
Охотское море, станция № 1835 (глубина 146 м)	135 – 145	Илы, обогащенные ОВ	"	8,1	18,6	2,0	0,8
	197 – 207	Илы, обогащенные ОВ	"	8,1	18,6	1,8	1,1
Охотское море, станция № 1835 (глубина 265 – 275 м)	265 – 275	Илы, обогащенные ОВ	"	8,1	18,7	1,2	1,5

рового океана и широко с ним
(по О.В. Шишкиной)

Σ анионов	Состав вод, г/л						Общая соленость S , %	Примечания
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ катионов		
22,2	10,8	0,4	–	0,41	1,27	12,9	35	Кислородный режим
21,9	–	–	0,002	0,43	1,28	–	35	То же
22,0	10,6	0,6	0,002	0,43	1,21	12,8	35	
21,8	10,7	0,5	–	0,36	1,19	12,8	–	Углекислое заражение
20,6	11,0	0,5	–	0,15	0,90	12,6	–	Сероводородное заражение
21,6	10,4	0,5	0,013	0,41	1,16	12,5	35	Углекислое заражение
21,7	10,6	0,4	0,052	0,26	1,13	12,4	35	Сероводородное заражение
21,5	10,7	0,5	0,002	0,43	1,18	12,8	34,3	Углекислое заражение
21,4	10,4	0,5	0,013	0,41	1,13	12,5	33,6	
21,4	10,5	0,6	0,025	0,40	1,08	12,6	33,8	
21,5	10,5	0,5	0,031	0,38	1,10	12,5	–	Сероводородное заражение
21,4	10,4	0,6	0,043	0,37	1,07	12,5	33,6	

дующее: многие керны глубоководного морского бурения указывают на наличие в более глубоких слоях большего количества растворенного CO₂. Эта поздняя стадия процесса образования CO₂ не связана с восстановлением сульфата, по-видимому, она отражает низкотемпературное декарбонилирование функциональных групп органической кислоты и регулируется возрастом и температурой осадков, а не биологическим механизмом. Углерод образовавшегося в результате этого процесса CO₂ изотопно легкий ($\delta^{13}\text{C} = -20\text{ ‰}$), очевидно, он служит источником для дальнейшего образования CH₄, подтверждением чего служит смещение $\delta^{13}\text{C}$ метана к легким в образцах с большей глубиной. Например, для скважины 174A $\delta^{13}\text{C}$ метана на глубине 250 м составляет -70 ‰ , а на глубине 500 м -75 ‰ . На этих же глубинах данной скважины $\delta^{13}\text{C}$ растворенного бикарбоната соответственно составляют -20 ‰ (см. рис. 6). По-видимому, содержание $\delta^{13}\text{C}$ кумулятивного CH₄ изменилось с -70 до -75 ‰ в результате дополнительного изотопно более легкого

C, связанного с поздней стадией процесса образования CO₂. Далее Дж. Е. Клейпул и И.Р. Каплан пишут: "Для того, чтобы выявить возможность влияния образования метана на осадки, необходимо знать о состоянии газа в условиях данного участка осадка. Так как метан является доминирующим газом почти во всех исследуемых образцах и так как диапазон возможных температур осадка выше критической точки метана, возможными состояниями газа в осадках являются: метан, растворенный в поровой воде; вода, насыщенная метаном, плюс свободный газ; поровая вода, насыщенная метаном, плюс метаногидрид и метаногидрат плюс свободный газ".

В заключение следует остановиться на предположении многих авторов о том, что CH₄ и N₂, как наиболее инертные газы, становятся доминирующими в осадках. Это не подтверждается имеющимися материалами (см. рис. 13, 15) и не принимается Дж. Е. Клейпулом и И.Р. Капланом, в схеме которых в осадках преобладают CH₄H₂ (см. рис. 16). Следует указать

на еще одно явное недоразумение: предположение о периодичности образования CH_4 , H_2S и т.д. По-видимому, оно основано на представлении большинства исследователей о том, что процесс изменения обстановки седиментации протекает прямолинейно. Это возможно лишь при условии тождественности биогеохимической обстановки формирования всех слоев изучаемых разрезов. В действительности все обстоит не так, и поэтому смена в разрезе одной биогеохимической обстановки на другую производит впечатление неоднократного возникновения, например, интенсивной генерации H_2S или CH_4 , что будет показано при рассмотрении разрезов скважин, пробуренных в Каспийском море.

Газообразование в океанских бассейнах с сероводородным заражением придонных вод

Впадина Кариако представляет собой характерный бассейн указанного типа. Длина его около 240 м, ширина около 80 км. Расположен он у побережья Венесуэлы. Максимальная глубина достигает 1500 м. Этот бассейн окружен барьером высотой 200 м, затрудняющим водообмен с океаном, в результате чего ниже 200 м температура и соленость его становятся постоянными ($16,9^\circ\text{C}$ и $36,6\text{‰}$). Однако только глубже 400 м в воде исчезают O_2 и нитраты и появляется H_2S . В этой впадине была пробурена скважина, которая вскрыла осадки, представленные известковой глиной с большим количеством ОВ – около 2% сухой массы. К сожалению, керн из верхней части осадков не был изучен, но, судя по приведенной характеристике газов в воде над впадиной, в ней отсутствовала верхняя окисленная зона, считающаяся основной зоной генерации CO_2 , являющаяся источником жизнедеятельности метаногенерирующих бактерий. Несмотря на отсутствие окислительной зоны в осадках рассмотренной скважины обнаружено большое количество как CH_4 , так и CO_2 , что свидетельствует об образовании значительных количеств CO_2 не только в результате окисления ОВ, но и в большей мере в результате жизнедеятельности микроорганизмов при образовании H_2S .

Много интересных материалов о генерации УВГ в Мировом океане получено по данным скважины, пробуренной во впадине Кариако (см. рис. 13), из которой Д. Хаммондом детально были изучены 10 образцов с глубины от 47 до 175 м.

К сожалению, Д. Хаммонд, как и другие американские исследователи, считает, что все слои в любом разрезе формировались в тождественных биогеохимических условиях, а поэтому все изменения в составе любых газов или, вернее, любых соединений рассматриваются им как результат поглощения или генерации. Однако очень важно указание этого автора, что "большие количества метана найдены намного ниже зоны восстановления CO_2 водородом, который выделяется в результате жизнедеятельности организмов. Восстановление CO_2 может вызвать выпадение карбоната: $2\text{HCO}_3^- + 8\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CaCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ".

Большой интерес представляют следующие данные того же автора: "При 2 % органического углерода от осадка (сухого веса), пористости порядка 70 % и плотности сухого осадка 2,5 г/см³ количество углерода в CH_4 будет составлять 1 % от количества органического вещества". К сожалению, не сообщается данных о результатах изучения поровых вод и содержании различных форм Fe и S, что не позволяет составить представление об изменении биогеохимической обстановки во время накопления исследованных осадков рассматриваемой скважины.

Что касается рассмотренных материалов о газовом режиме вод и осадков Мирового океана и широко сообщающихся с ним морей, то особенно доказанным является отсутствие анализа причин образования в осадках тяжелых УВГ, которые отмечаются даже в самых верхних слоях, например в разрезе колонки бассейна Санта-Барбара (см. рис. 15) и при этом до C_4H_{10} , но, правда, в очень малых количествах.

В осадках скважины в бассейне Кариако отмечается лишь небольшое содержание C_2H_6 , относительно которого сделан вывод о том, что он образуется в качестве побочного продукта при разрушении сероводородом органических молекул до ацетата.

Напомним, что материалы по Тихому и Атлантическому океанам (см. табл. 10, 11) свидетельствуют о присутствии в осадках относительно больших количеств тяжелых УВГ, но здесь следует указать, что газы из проб извлекались после длительного их хранения и, кроме того, методом термовакуумной дегазации.

К приведенным данным о газовом режиме вод и осадков Мирового океана и широко с ним сообщающихся морей следует добавить, что в последние годы в американских журналах "Science" ("Наука") и "Nature" ("Природа") публикуются материалы, свидетельствующие о поступлении в придонные воды Мирового океана в областях современных глубинных разломов больших количеств CH_4 . Это явление обычно рассматривается как "метановая дегазация Земли" и свидетельствует о возможности образования УВГ в глубинах Земли в результате воздействия очень высоких температур и громадных давлений на углерод, по-видимому, как органического, так и неорганического происхождения.

ВНУТРЕННИЕ БАССЕЙНЫ С НАРУШЕННЫМ СОЛЕВЫМ РЕЖИМОМ

Среди внутренних бассейнов следует различать осолоненные, соленость вод которых выше океанской, равной примерно $35 - 37\text{‰}$, и опресненные, соленость вод которых сильно колеблется от почти пресных вод до имеющих почти нормальную океансскую соленость.

К осолоненным среди современных бассейнов относятся Средиземное и Красное моря, в которых в общем соленость вод незначительно отличается от океанской (соответственно до 39 и $41 - 42\text{‰}$). Следует указать на очень сильно осолоненные бассейны, которые выделяются в качестве солеродных. К ним нужно отнести прежде всего огромные солеродные бассейны перми и девона, а из современных – Мертвое море, залив Карабогаз-Гол, Генический залив Азовского моря и сильно осолонен-

ные озера Крыма и Керченского полуострова. Судя по данным газометрии Касталовской скважины, пробуренной в Северном Прикаспии (Н.Р. Шорхов, 1966 г.), здесь газообразование в соленосной толще подавлено, но весьма любопытно обнаружение больших количеств в некоторых интервалах разреза гомологов CH_4 – C_2H_6 и C_3H_8 , содержание которых иногда близко к содержанию CH_4 . Тяжелые УВГ обнаружены также и в солеродных водоемах Крыма.

Что же касается опресненных бассейнов, то на их характеристике следует остановиться подробнее. Как известно, среди них различаются прежде всего бассейны эвксинского типа и бассейны каспийского типа (табл. 13). Для бассейнов эвксинского типа характерны пониженная соленость вод, но сохранение соотношения содержаний сульфатов и хлоридов на уровне его величины в Мировом океане. В бассейнах каспийского типа отмечается резкое изменение этого соотношения, нередко увеличение доли сульфатов в четыре раза, а возможно, и больше.

В табл. 13 содержание солей в Мировом океане, Черном, Каспийском, Азовском и Аральском морях, а также в реках приводится по данным Н.М. Книповича (1938 г.). Что же касается ранее существовавшего новоэвксинского бассейна, то данные об его общей солености и о содержании солей получены на основании изучения поровых вод, а также уже твердо установленных закономерностей в изменении соотношения сульфатов и хлоридов в бассейнах каспийского типа.

Газовый режим осадков в бассейнах эвксинского типа

Азовское море представляет собой небольшой, очень мелководный бассейн с глубиной моря, редко превышающей 10 м. Он отличается исключительной продуктивностью, что дает основание предполагать высокое содержание ОВ в его осадках.

На рис. 17 видно, что современные осадки Азовского моря представлены глинами с прослойками ракушечников. Обнаружение в них пирита наряду с бентосной фауной моллюсков свидетельствует о том, что осадки Азовского моря формировались в окислительной среде, которая сменялась восстановительной. Следовательно, изменение биогеохимических зон происходило в рассматриваемых осадках по схеме I (см. рис. 16).

Все осадки Азовского моря газоносны, о чем свидетельствует прежде всего обилие газовых каверн. Газ состоит в основном из CH_4 и N_2 . Обнаружение N_2 в объеме до $80 \text{ см}^3/\text{l}$ с полной очевидностью свидетельствует об его воздушном происхождении. Конечно, какая-то его часть, примерно $1 \text{ см}^3/\text{l}$, возможно, и образовалась в осадке. Если N_2 воздушный, то, следовательно, изучаемые осадки были сильно окислены воздушным O_2 . Однако, вероятно, при этом процессе не образовывалось значительных количеств CO_2 , так как его содержание в газе невелико и вполне возможна его генерация в осадке.

Что касается УВГ, то они почти полностью состоят из CH_4 , количество которого достигает $75 \text{ см}^3/\text{l}$. Какой-либо закономерности в содержании

Таблица 13

Содержание солей (в %) и общая соленость (в ‰) в бассейнах различного типа

Тип бассейна	Наименование бассейна	S	Хлориды	Сульфаты	Карбонаты	Прочие	Примечания
Полносоленый	Мировой океан	35 – 37	89,4	10,3	0,21	0,1	Поверхностные воды, $S = 18 \text{ ‰}$ Глубинные воды, $S = 22 - 25 \text{ ‰}$ $= 10 - 11 \text{ ‰}$
	Черное море	18 – 25	89,7	9,69	0,53	0,1	
Азовское море	12	86,0	13,0	1,0	0,1	0,1	Поверхностные воды, $S =$ Ныне S выше Ныне S много выше В конце существования
Каспийский	Каспийский Аральский Новоэвксинский	12 – 14 10 15 – 17	67,9 59,9 75,0?	30,5 38,7 24,0?	1,24 0,93 1,0?	0,4 0,4 ?	
Реки*		0,2 – 0,6	11,8 – 3,6	18,9 – 2,5	81,5 – 45,9	45,5 – 0	S дана для рек европейской части СССР
						60,1	24,8
						9,9	

* S – для рек европейской части СССР; содержание солей: в числите – максимальное – минимальное, в знаменателе – среднее.

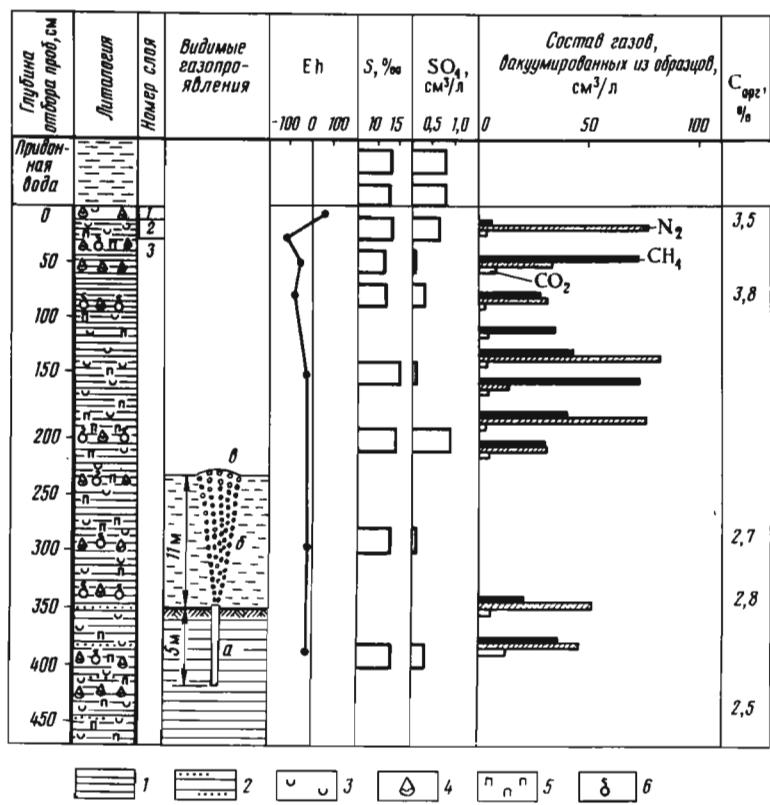


Рис. 17. Колонка современных осадков. Азовское море. НИК "Поиск", станция № 3, глубина моря 11 м (1975 г.).

1 – глины бескарбонатные; 2 – глины с прослойками песка; 3 – диатомей; 4 – раковины моллюсков; 5 – пирит; 6 – газовые каверны; видимые газопроявления: из углубления (а), оставленного грунтовой трубкой после ее подъема, обильно выделялся газ (б), образовавший на поверхности воды бурун (в).

УВГ по колонке практически не отмечается, только в самом верхнем образце CH₄ мало. Однако в нем же отмечено и небольшое количество CO₂ и относительно огромное содержание N₂. Поэтому придавать какое-то значение малому количеству УВГ вряд ли следует.

При обсуждении вопроса о газонасыщенности осадков Азовского моря обращает на себя внимание тот факт, что при бурном выделении газов в случае нарушения сплошности слоев (см. рис. 17) анализы газов из полученных дегазированных проб показывают относительно небольшое их количество. Так, наибольшее количество CH₄, полученного из одного образца, не превышало 70 см³/л. Исключение составляет большое

количество N₂, несомненно, в основном воздушного происхождения.

Из сказанного можно сделать вывод, что газы, в основном CH₄, содержатся в осадках в неизмеримо большем количестве. При этом не следует думать, что много CH₄ лишь в прослоях ракушняков. Из них он может быстро выделяться. Из глинистых пород газы в случае большого их содержания выделяются в виде пузырей, которые покрывают наружную поверхность поднятой колонки осадков после ее выталкивания из грунтовой трубы. В этих случаях обычно говорят, что осадок "пузырится" – это верный признак значительной газонасыщенности.

Любопытно отметить отсутствие закономерности в изменении содержания сульфатов в иловой воде. Этот факт дает основание предполагать, что биогеохимические процессы при образовании любого слоя осадка достаточно различались между собой.

Изменение общей солености бассейна Азовского моря вполне допустимо в соответствии с изменением общей солености поровых вод.

В изменении содержания ОВ в осадках Азовского моря нет какой-либо закономерности. Следует лишь отметить высокое содержание его – до 3,8 % в описанной колонке. Р.П. Круглякова указывает и значительно большее его содержание – до 5,0 – 6,0 %. В то же время О.К. Бордовский приводит очень низкое содержание ОВ в осадках Азовского моря – от 0,21 – 0,48 % в нижних частях трех исследованных колонок до 1,84 в верхней части одной из них. Цифры, приводимые О.К. Бордовским, представляются маловероятными, поскольку Азовское море отличается высокой продуктивностью.

Черное море представляет собой огромный полузамкнутый значительно опресненный бассейн, который соединяется узким и неглубоким Босфорским проливом с Мраморным морем, поверхностные воды которого вблизи Босфора также значительно опреснены черноморскими водами. Соленость вод Черного моря в верхней части водной толщи составляет 18 ‰ и лишь вблизи впадения крупных рек, например Дуная, она значительно понижается, однако на небольшом расстоянии от устья, причем сильно опресняются только поверхностные слои воды. Глубинные воды Черного моря заметно осолонены благодаря поступлению более соленых и, следовательно, более плотных вод из Мраморного моря, несмотря на более высокую температуру последних. Количество вод, поступающих из Мраморного моря, сильно колеблется, поэтому соленость глубинных вод также может значительно меняться. Объясняется это вероятным изменением глубины Босфорского пролива. Черное море заселено фауной средиземноморского типа, т.е. характерной для подсоленых бассейнов, от которой фауна Черного моря отличается лишь обедненностью видов вследствие значительного опреснения вод (соленость вод Черного моря 18 ‰, соленость вод Средиземного моря 35 – 37 ‰). Такие бассейны обычно выделяются под названием бассейнов эвксинского типа.

В связи с изменением глубины Босфорского пролива Черное море может превращаться в полносоленый бассейн, как, например, в Карагат-

Таблица 14

Химический состав вод некоторых рек СССР (в мг/л) и их соленость
(в ‰)

Река	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Σ	S
Днепр	55,7	11,8	2,3	195,2	12,9	9,2	287,1	0,3
Дон	82,0	18,0	52,2	260,0	112,0	44,0	568,2	0,6
Кубань	37,0	3,0	12,0	108,0	18,0	17,0	195,0	0,2
Волга	80,4	22,3	12,5	210,4	112,3	19,9	457,8	0,5
Тerek	89,9	18,6	21,2	216,9	123,4	24,9	494,9	0,5
Сырдарья	105,8	1,2	1,2	153,1	105,3	35,9	402,5	0,4
Амударья	89,5	3,2	11,4	140,4	78,9	45,4	368,8	0,4

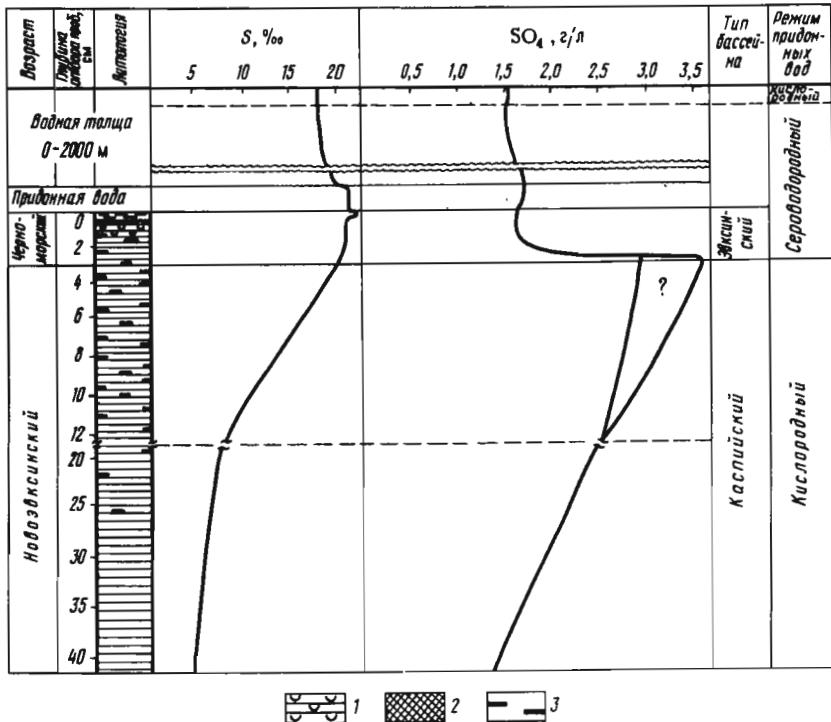


Рис. 18. Принципиальная схема изменения солевого режима вод в черноморско-новоэвксинском бассейне.

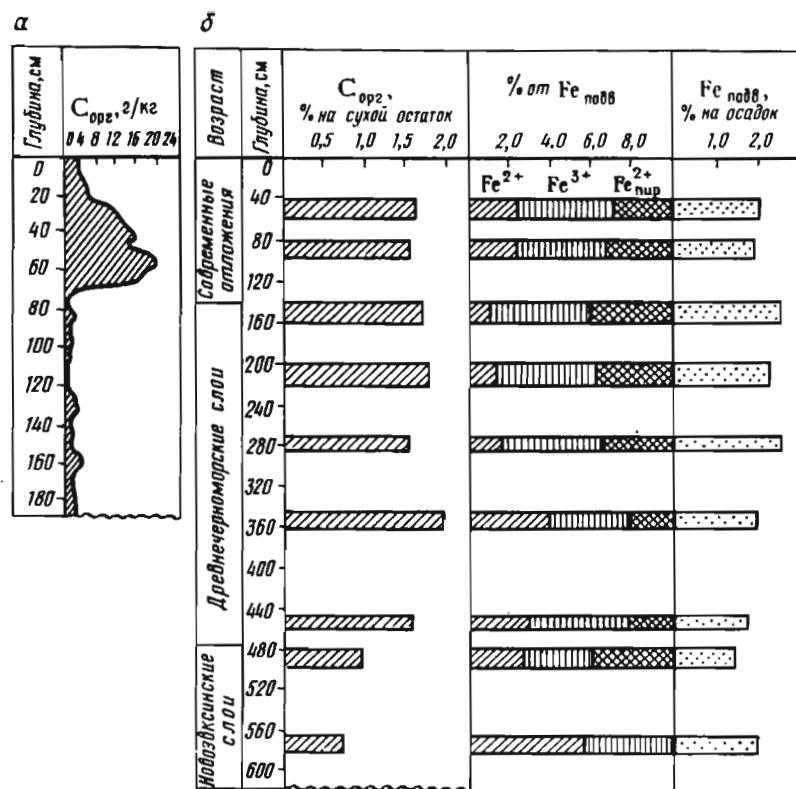
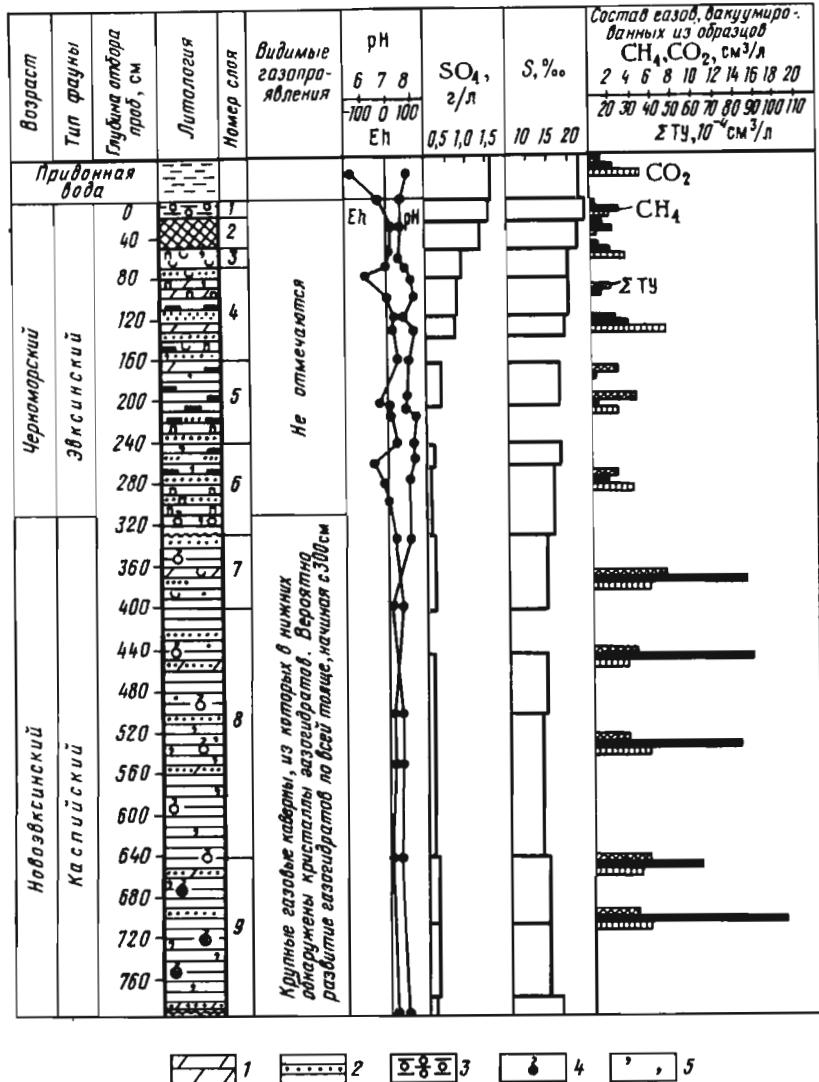
1 – диатомовые глины; 2 – сапропель; 3 – прослои гидротроилита и других сульфидов железа; остальные условные обозначения см. на рис. 17

ское время, или в пресноводный бассейн – в начале новоэвксинского времени. Нужно, однако, заметить, что при отделении Черного моря от Мраморного, когда образовался опресненный новоэвксинский бассейн, заселенный типичным комплексом моллюсков, характерных для опресненных лиманов (*Dreissena*; *Monodacna*, *Cardium edule*), соленость вод была примерно $2 - 4\text{ }‰$, но в дальнейшем воды бассейна значительно осолонились, а состав фауны остался без изменений, так как другая фауна не могла проникать в него. Состав вод при осолонении новоэвксинского бассейна претерпел значительную метаморфизацию, так как он формировался за счет упаривания речных вод, которые характеризуются значительно меньшим содержанием хлоридов по сравнению с сульфатами (табл. 14). Напомним, что в океанской воде сульфаты составляют примерно 10 % от суммы всех солей. Поэтому естественно предполагать весьма высокое количество сульфатов в воде новоэвксинского бассейна по сравнению с черноморским (рис. 18). Бассейны с относительно высокой соленостью примерно $10\text{ }‰$ и более, но заселенные фауной, унаследованной

от сильно опресненных бассейнов, обычно выделяются под названием бассейнов каспийского типа, для которых характерна повышенная сульфатность вод.

Рассматривая колонки, взятые в Черном море, всегда нужно иметь в виду, что можно говорить о вероятности формирования в сероводородном бассейне лишь современных и древнечерноморских отложений. Что же касается новоэвксинских отложений, то, возможно, они формировались уже в бассейне с нормальным газовым режимом, т.е. в бассейне, придонные воды которого имели кислородный режим, на что указывает обнаружение в этих отложениях, даже в глубоководной части Черного моря, бентосной фауны остракод и моллюсков солоноватоводного типа. При этом следует особо подчеркнуть, что отсутствие бентосной фауны или флоры в отложениях, особенно глубоководных, формировавшихся в солоноватоводных условиях, не может свидетельствовать о сероводородном режиме придонных вод.

В чем же заключается принципиальная разница между осадками, формировавшимися в бассейнах с нормальным, т.е. кислородным, режимом придонных вод и в бассейнах с придонным сероводородным заражением? Такой принципиальной разницей является отсутствие окисленной зоны и зоны углекислого заражения в бассейнах с придонным сероводородным заражением. Выпадение этих зон имеет громадное значение, так как именно в них при окислении ОВ происходит образование большого количества CO_2 , который, как сейчас считается, является основным продуктом для жизнедеятельности метаногенерирующих бактерий. Кроме того, в отложениях, формировавшихся в условиях придонного сероводородного заражения, отсутствуют окисные и карбонатные формы Fe и ряд иных соединений, образующихся лишь в окислительной обстановке. Таким образом, наличие сульфидных соединений Fe при отсутствии реакционноспособных окисных и карбонатных форм Fe является характерным признаком слоев, формировавшихся в условиях придонного сероводородного заражения. Однако всегда нужно помнить, что в отложе-



ниях, которые отлагались сначала в окисленной зоне, в зоне редукции за счет преобразования реакционноспособных окисных форм Fe могли образоваться и сульфидные формы. Поэтому вывод о придонном сероводородном заражении только на основании обнаружения сульфидных форм Fe может быть ошибочным.

На основании изложенного можно предположить, что осадки, формировавшиеся в условиях придонного сероводородного заражения, не могут генерировать значительное количество CH_4 , поскольку в таких осадках отсутствует окисленная зона, в которой образуется огромное количество CO_2 . Вероятна в осадках такого типа генерация более тяжелых УВ в результате более интенсивной жизнедеятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов. Однако предполагать генерацию CH_4 в этих осад-

ках все же следует, так как CO_2 и просто устроенные молекулы ОВ типа ацетата, которые могут быть использованы метангенерирующими бактериями, образуются при разрушении сложных молекул ОВ в результате жизнедеятельности сульфатгенерирующих микроорганизмов.

К сожалению, нужно отметить, что предполагаемые зависимости между составом генерируемых УВ в отложениях с нормальным (кислородным) газовым режимом придонных вод и сероводородным в настоящее время еще не подтверждаются фактическим материалом. Однако следует указать, что в общем генерация CH_4 в новоэвксинских отложениях Черного моря, по-видимому, более значительна, чем в древнечерноморских (рис. 19), хотя первые характеризуются очень малым содержанием ОВ – менее 1,0% (рис. 20). При рассмотрении распределения ОВ в отложениях Черного моря можно отметить очень большое расхождение данных об его содержании, приводимых по материалам Н.М. Страхова (1972 г.) и О.К. Бордовского (1974 г.). Кроме того, следует обратить особое внимание на содержание различных форм реакционноспособного Fe. По О.К. Бордовскому, много окисных форм Fe обнаруживается в слоях, формировавшихся в условиях отложения их в бассейне с придонным сероводородным заражением. Возможно, это не реакционноспособное железо, а кластическое.

Интересен также тот факт, что пиритное железо ($\text{Fe}_{\text{пир}}$) не обнаружено только в одном слое на глубине 569 – 585 см, который О.К. Бордовский склонен относить к новоэвксинским отложениям. Такое представление о новоэвксинских отложениях противоречит представлениям М.Г. Валяшко и Ю.Н. Гурского (1977 г.), которые дают им следующую характеристику: "Новоэвксинские отложения, представленные обычно слабоизвестковистыми глинами, отличаются от лежащих выше слоев своим сравнительно постоянным литологическим составом, отсутствием микрослоистости, низким содержанием органического вещества ($\text{C}_{\text{орг}}$ обычно меньше 1%) и широким развитием сульфидов железа – гидротроилита, мельникита, пирита. Гидротроилит часто окрашивает осадок в черный цвет и иногда образует сплошные слои, обогащенные густками сульфидов или конкреционными корками".

Факт обнаружения О.К. Бордовским в новоэвксинских отложениях слоя без $\text{Fe}_{\text{пир}}$ очень интересен. Он дает основание предполагать образование этого слоя в условиях, когда сероводородное заражение приводило к образованию неустойчивых форм сернистого Fe или же когда S расходовалась на образование каких-либо иных соединений, например соединяясь с ОВ или выделяясь в осадок в виде элементарной S в результате взаимодействия между H_2S и CO_2 .

Согласно О.К. Бордовскому (1974 г.), содержание ОВ в черноморских отложениях не достигает 2%. Эти данные противоречат сведениям других исследователей, а также не сходятся с данными карт распределения ОВ в поверхностных осадках Черного моря, помещенных в той же работе О.К. Бордовского. Сказанное в полной мере относится и к материалам этого автора по содержанию ОВ в осадках Азовского моря.

При рассмотрении характера придонных вод нужно всегда иметь в виду,

что сероводородный режим часто сменяется кислородным. Этот вопрос уже подробно обсуждался ранее (Б.П. Жижченко, 1969, 1974 гг.). Следует также помнить, что сероводородное заражение может возникать периодически, например, в Азовском море после длительного штиля (Б.П. Жижченко, 1969 г.). Во время исследований Н.М. Книповича в 1914 – 1915 гг. в Южном Каспии было отмечено сероводородное заражение примерно с глубины 700 м. В 50 – 60-х гг. сероводородное заражение исчезло даже на самых больших глубинах – свыше 900 м. Это явление может быть объяснено тем, что несколько изменилась гидрология Южного Каспия и конвекционные токи воды охватили всю ее толщу до самого дна, т.е. до самого дна стали опускаться поверхностные воды, содержащие значительное количество O_2 . Это, в свою очередь, связано с уменьшением притока пресных вод из Курзы, в результате чего соленость поверхностных вод несколько уменьшилась, поэтому во время летнего интенсивного испарения соленость их, а следовательно, и плотность возросли и они смогли опуститься на большую глубину. Аналогичное явление наблюдается и в Среднем Каспии, поверхностные воды которого стали меньше опресняться в связи с уменьшением притока пресной воды из Волги. Следовательно, определение характера придонных вод, т.е. их кислородного или сероводородного режима, представляется сложной проблемой, и единственным надежным признаком установления кислородного режима придонных вод является обнаружение бентосных организмов.

Подведем теперь итог исследований газового режима отложений, развитых в Черном море. По имеющимся данным, количество CH_4 в некоторых образцах черноморских осадков достигало $75 \text{ см}^3/\text{l}$ даже в негерметически отобранных пробах, например, в колонке черноморских осадков, поднятых в Прибосфорском районе. Но в общем оно значительно меньше (табл. 15). Тяжелые УВГ, как правило, составляют меньше 1%, но в одной пробе их содержание достигло более 12%.

В новоэвксинских отложениях также было обнаружено небольшое количество CH_4 (см. рис. 17). В этих отложениях отмечается наличие газовых каверн, внутренние стены которых нередко покрыты инееподобной пленкой. Эту пленку считают образованной кристалликами льда, или каких-то летучих солей, или углекислоты. По нашему мнению, эти мелкие кристаллники представляют собой газогидраты CH_4 (Б.П. Жижченко, А.Г. Ефремова, 1972 г.).

Вряд ли инеообразная пленка состоит из мелких кристаллников льда, так как температура осадка + 9 °C, хотя в результате проявления "дрессельского эффекта" температура могла значительно понизиться, в связи с чем могли образоваться мелкие кристаллники льда, но такой вариант маловероятен. Предположение о том, что указанная пленка состоит из кристалликов углекислоты, на первый взгляд, кажется приемлемым, поскольку гидраты CO_2 при температуре + 9 °C могут образовываться при давлении примерно 2 МПа (рис. 21), а новоэвксинские отложения расположены на глубине свыше 200 м и, следовательно, давление в них превышает 20 МПа. Однако для образования гидратов углекислоты необходимо, чтобы она находилась в газовых кавернах в свободном состоя-

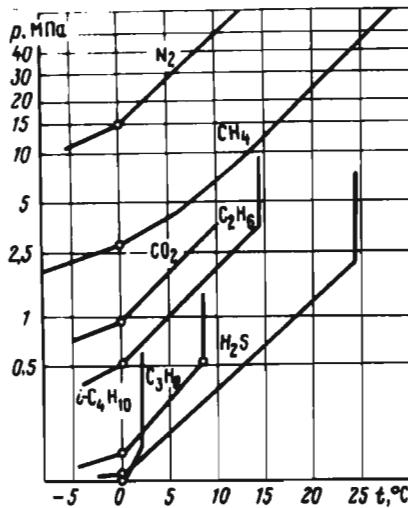


Рис. 21. Условия гидратообразования компонентов природных газов (по А.Ю. Намноту)

бине 30 – 50 м, т.е. к глубине вблизи подошвы интенсивного развития хлорофильных водорослей (рис. 23).

Поскольку в газах новозвексинских отложений больше всего содержится CH_4 , который характеризуется неизмеримо меньшей растворимостью в воде по сравнению с другими газами, вероятнее всего предполагать, что иноеобразная пленка в газовых кавернах состоит из газогидратов CH_4 , которые при температуре + 9 °C могут образовываться при давлении, ненамного превышающем 5 МПа (см. рис. 21).

Интересен вопрос, почему газогидраты метана обнаружены в новозвексинских отложениях в столь оригинальной форме – в виде инееподобной пленки, выстилающей внутренность газовых каверн. Этот вопрос решить трудно. Можно предположить, что газогидраты образовались в газовых кавернах, которые ранее, во время накопления новозвексинских отложений, были значительно крупнее. Затем во время быстрого погружения этих отложений в связи с прогибанием дна давление в кавернах резко повысилось и в них образовались газогидраты без подтока дополнительных порций CH_4 . Это могло обусловить формирование более крупных их кристаллов.

Из рассмотренных материалов следует, что в новозвексинских отложениях газогидраты не могли образоваться, так как для этого необходимо наличие свободного, не растворенного в иловой воде, газообразного CH_4 . Конечно, на глубине примерно 2000 м CH_4 в газообразном состоянии мог существовать лишь при условии очень большого его количества и, следовательно, нахождение газогидратов в новозвексинских отложениях, если количество CH_4 не превышает 15 – 20 см³/л, является в какой-то мере парадоксом.

ни. Это условие совершенно исключено, поскольку количество CO_2 в новозвексинских отложениях невелико, а растворимость в воде углекислоты высокая.

Следует также указать, что в толще воды, зараженной сероводородом, как, например, в Черном море, отмечается более значительное содержание УВГ по сравнению с содержанием их в толще воды, не зараженной H_2S , т.е. расположенной выше поверхности сероводородного заражения (рис. 22).

С приведенным распределением УВГ в Черном море интересно сопоставить их распределение в толще воды с нормальным газовым режимом, например в Мексиканском заливе и северной части Атлантического океана, где наибольшее количество УВГ приурочено к глубине 30 – 50 м, т.е. к глубине вблизи подошвы интенсивного развития хлорофильных водорослей (рис. 23).

Таблица 15

Содержание газообразных УВ (в $10^{-4} \text{ см}^3/\text{л}$ ила) в донных отложениях Каспийского и Черного морей (по данным А.А. Геодекана и др., 1973 г.)

Номер станции	Глубина моря, м	CH_4	Каспийское море						Черное море					
			C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\Sigma \text{C}_4\text{H}_8$	$i\text{-C}_5\text{H}_{12}$	C_6H_{14}	$\Sigma \text{ту}$	$\frac{\Sigma \text{ту}}{\Sigma \text{УВГ}}$	
2	100	505,7	3,04	6,9	2,9	2,8	–	–	2,2	4,1	1,2	5,6	27,5	5,16
3	825	228,7	2,3	4,3	1,5	2,4	–	–	5,5	7,5	8,3	33,0	12,6	0,36
4*	425	642,90,0	918,4	10,4	1205,0	2,9	149,2	10,0	6,9	24,0	17,3	2344,1	0,36	0,36
10**	50	81,9	1,7	2,7	1,8	2,6	–	–	3,5	4,2	5,0	21,5	20,8	33,1
15	185	67,2	4,8	5,4	4,8	7,6	–	–	4,8	5,8	–	–	–	–
87,5	100	7720,3	6,1	3,9	7,3	7,0	10,6	–	–	–	–	–	40,9	0,52
80,1	800	15709,6	13,7	8,3	14,2	10,0	3,1	–	–	–	–	–	49,3	0,31
75	2090	100938,0	10,5	4,9	14,1	5,4	2,9	–	–	2,4	–	–	40,2	0,04
14-6***		64000,0	28,9	7600,0	28,9	840,0	56,0	460,0	56,0	–	–	52,0	–	9036,7

* Отбор нал. грязевыми вулканами.

** Отбор дончерицелами.

*** Данные Н.Р. Морокова.

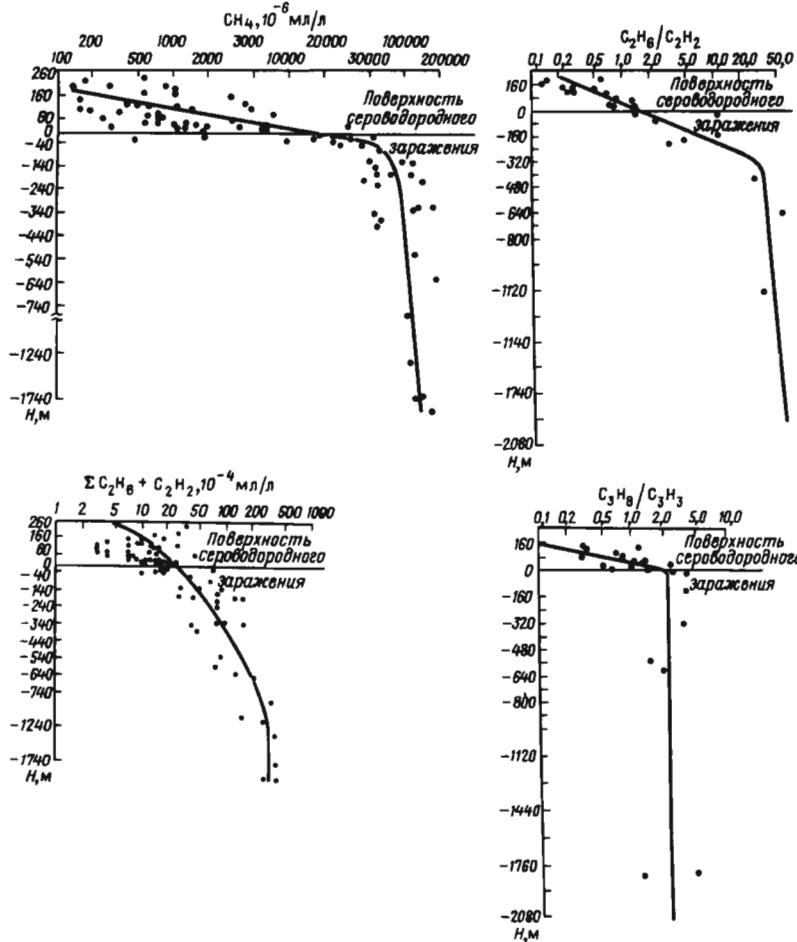


Рис. 22. Содержание УВГ в воде Черного моря (Дж. М. Хант, 1974 г.)

Однако следует иметь в виду, что в случае негерметически отобранных проб изучались только те газы, которые не успели выйти из образцов во время перевода их из грунтовой трубки в более или менее герметизированные сосуды. Потери газов при этом переводе, несомненно, огромны. Так, при подъеме трубок нередко отмечалось шипение выходящего газа, в основном CH_4 , поскольку остальных газов в осадках немного, за исключением иногда значительных, но обычно все же несоизмеримо меньших количеств CO_2 . Кроме того, наблюдалось образование газовых пузырьков на поверхности извлекаемых из грунтовой трубки образцов осадков, которые нередко "пузырились" в течение довольно продолжительного времени, измеряемого несколькими минутами.

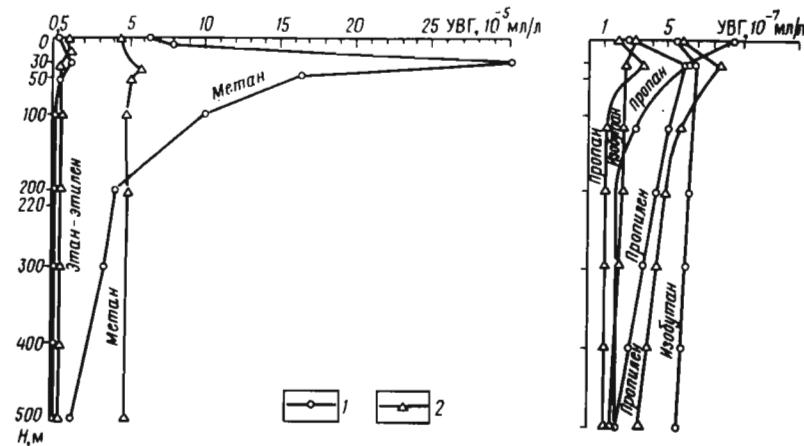


Рис. 23. Изменение содержания УВГ в водных толщах Мексиканского залива (1) и северной части Атлантического океана (2) (по И. Свинертону, В. Линенбуму)

Таким образом, при современном методе изучения газового режима осадков исследуются только остаточные газы, а общее их количество остается неизвестным; оно может быть неизмеримо более высоким.

На шельфах Черного и Азовского морей на многих площадях проведена газовая съемка с целью обнаружения нефтяных и газовых залежей в глубоко погруженных отложениях. Как известно, сущность этих исследований заключается в том, чтобы уловить поток диффузионных газов от нефтяных и газовых залежей. Ранее уже отмечалась безнадежность этого метода, обусловливаемая тем, что если теоретически предположить такой поток можно, то практически уловить его в верхних современных осадках нельзя, поскольку эти осадки сами генерируют УВГ в очень широком спектре и в таком количестве, которое на много порядков больше, чем теоретически предполагаемый диффузионный поток. Поэтому те аномалии в содержании УВ, которые вырисовываются в ряде районов по данным газовой съемки, следует объяснять не наличием диффузионного потока, а чисто местными различиями в условиях накопления осадков.

В этом отношении интересна, например, съемка в морской части продолжения Очамчирского поднятия, выявленного в результате геофизических исследований. На северной периферии этого поднятия в современных отложениях был обнаружен участок с аномально высоким содержанием УВГ. Здесь же отмечалось и аномально высокое содержание микроорганизмов. Следовательно, эта аномалия подтверждалась как газовой съемкой, так и микробиологической. Однако рассматриваемый участок выделялся и большей песчанистостью отложений, что, конечно,

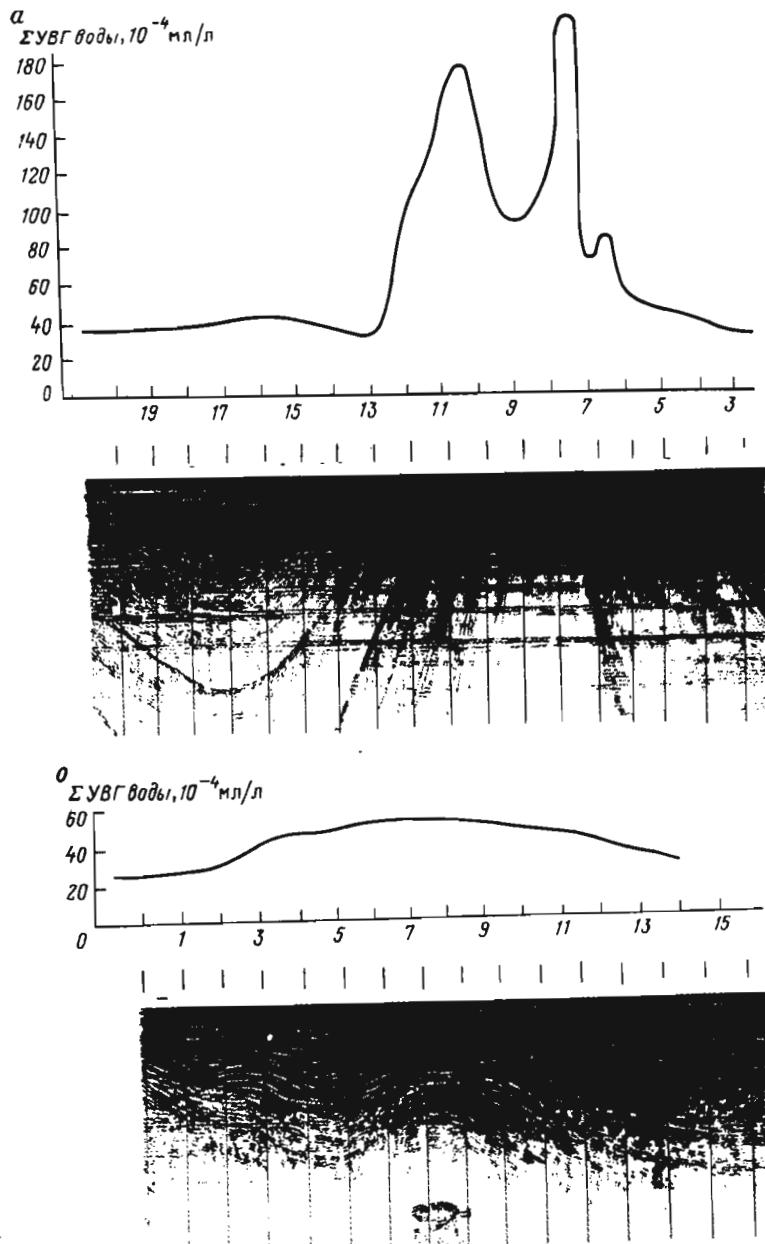


Рис. 24. Сопоставление результатов геохимического и сейсмоакустического профилирования.

a – диапир; *б* – срезанная складка

нельзя объяснить наличием диффузионного потока. Поэтому можно сделать лишь один вывод: газовая аномалия, так же как и микробиологическая, объясняется качеством грунтов, а именно их песчанистостью, поскольку в настоящее время точно установлено, что в отложениях, обогащенных алевритовым материалом, генерация УВ происходит более интенсивно и что наличие алевритового материала более благоприятно для пышного развития микроорганизмов.

Нет смысла разбирать другие аномалии, обнаруженные в различных районах шельфа Черного и Азовского морей. Следует лишь указать, что все они объясняются различными причинами, но только не диффузионным потоком, идущим вверх от нефтяной или газовой залежи.

Интересно рассмотреть еще один вид геохимических методов поисков нефтяных и газовых залежей, который основан на изучении распределения УВГ в придонной воде. В ряде случаев выявляются резкие аномалии в содержании УВГ в придонной воде, которые, однако, фиксируют не наличие диффузионного потока УВ из недр, а нарушения различных типов. Так, например, аномально высокое содержание УВГ отмечается над диапировыми складками (рис. 24, *a*). Аналогичные аномалии фиксируются и над антиклинально изогнутыми пластами в случае, если верхние пласти над антиклинально прогнутыми слоями срезаются непосредственно ниже маломощного современного осадка (рис. 24, *б*).

На рис. 24, *б* обращает на себя внимание "белое пятно", отчетливо вырисовывающееся на геофизическом профиле, которое располагается в районе антиклинальной складки. Такие "белые пятна" обычно трактуются как газовые залежи. Однако, возможно, что образование их обусловлено какими-то иными причинами.

Газовый режим осадков в бассейнах каспийского типа

Каспийское море представляет собой огромный замкнутый бассейн, который четко подразделяется на три части: Северный Каспий, очень мелководный, в котором на значительном пространстве глубина не превышает 10 м, Средний – с глубиной свыше 600 м и Южный – свыше 900 м. В Каспий впадают крупные реки: Волга, Кура и Терек. Волга привносит около 80 % всей пресной воды, поступающей в Каспий.

Каспийское море является характерным примером бассейнов каспийского типа, в которых содержание сульфатов превышает 30 % от общего количества растворенных солей (см. табл. 13).

Соленость поверхностных вод Каспийского моря почти на всей его площади равна примерно 13 ‰. Исключение составляет северная часть Северного Каспия, где у устья Волги она падает до солености волжской воды, равной в зимнее время 0,24 – 0,34 ‰. Интересно отметить, что соленость даже поверхностных вод вблизи впадения Куры мало отличается от нормальной, так же как и в Красноводском заливе, где соленость равна 14 ‰, хотя там испарение происходит с огромной интенсивностью. Столь незначительные изменения солености вод в указанных районах

нах обусловлены двумя причинами: малой изоляцией их от основной ванны Каспия и относительно быстрым возрастанием глубины в направлении от берега внутрь бассейна. Напомним, что на огромной площади Северного Каспия глубина измеряется немногими метрами, поэтому весь Северный Каспий можно рассматривать в качестве дельты Волги. Распределение солености по вертикали в Южном и Среднем Каспии характеризуется следующими особенностями. На наибольших глубинах отмечается соленость, равная наиболее высокой солености на поверхности. В Северном Каспии, несмотря на его мелководность, у дна даже на незначительном расстоянии от устья Волги наблюдается более высокая соленость по сравнению с поверхностными водами. Степень опреснения не только поверхностных, но и относительно глубинных вод в рассматриваемой области Каспия сильно колеблется в зимнее и летнее время.

Крайне своеобразно распределение температур в Каспийском море. Как известно, температура глубинных вод определяется температурой поверхностных вод в самое холодное время. Температура поверхностных вод Северного, Среднего и Южного Каспия сильно различается в наиболее холодное время года. В Северном Каспии она падает до 0, в Среднем Каспии — до 6 °С и в Южном Каспии — до 9 °С. В связи с тем, что Средний Каспий отделен от Южного высоким барьером, более холодные глубинные воды Среднего Каспия не могут проникать в глубокую котловину Южного. Что же касается очень мелководного Северного Каспия, то воды его сильно опреснены притоком вод из Волги и поэтому, несмотря на низкую зимнюю температуру, не могут проникать далеко на юг в область Среднего Каспия, где соленость вод гораздо выше.

Состав газов в осадках Каспийского моря весьма разнообразен по соотношению содержаний тяжелых УВГ (см. табл. 15). Большое их количество отмечается в осадках и придонных водах, отобранных в Южном Каспии (см. табл. 3).

Особый интерес представляет колонка осадков, детально описанная Т.С. Бокаревой (рис. 25). Длина ее несколько больше 550 см. Сложена она карбонатными глинами с небольшим содержанием ОВ — 2,07 — 1,55 %. По всей длине колонки, за исключением верхних 20 см, наблюдаются газовые каверны, более крупные в нижней ее части, хотя крупные каверны отмечаются в некоторых горизонтах и в верхней ее части. При поднятии колонки ясно выделялись слои более темного цвета, что, возможно, было связано с более интенсивным образованием гидротроилита. Однако при высыхании все слои приобрели однообразную желтовато-оливковую окраску.

Следует отметить, что при извлечении из грунтовой трубы наружная поверхность почти всей колонки осадков покрылась пузырьками выходящих из них газов. К особенностям этой колонки относится также образование в ней трещин примерно по плоскостям напластования (см. рис. 25). Трещины возникали постепенно, а затем значительно расширялись. Процессы "пузырения" колонки и развития в ней трещин наблюдались в течение примерно 20 мин. После высыхания колонка осадков распадалась на отдельные сегменты и производила впечатление брекчии.

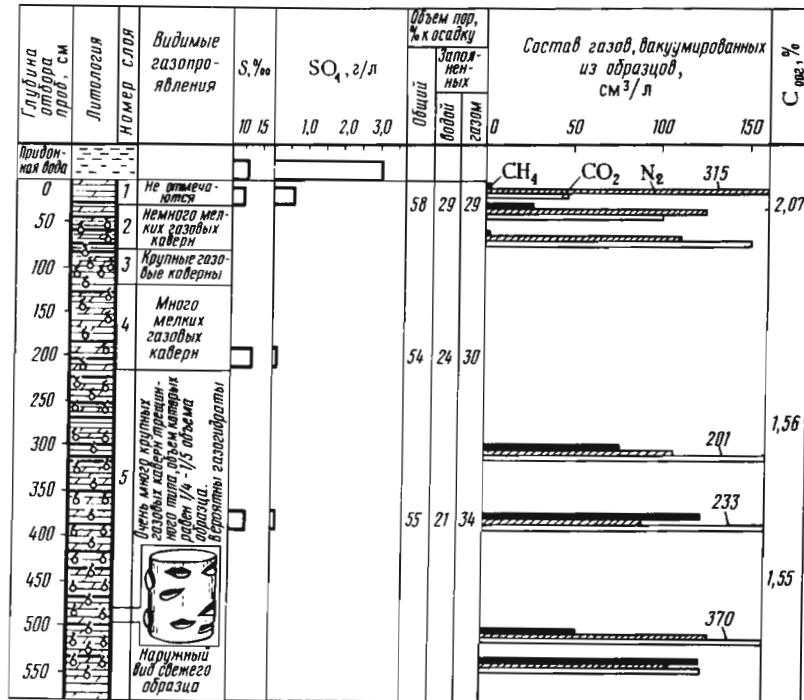


Рис. 25. Колонка осадков (каспийские отложения с фауной каспийского типа). Каспийское море. Западный склон Южно-Каспийской впадины. НИС "Поиск", станция № 15, глубина моря 460 м (1976 г.).

Условные обозначения см. на рис. 17 — 19

Анализы газов из отдельных образцов показали, что в нижней части колонки CH₄ содержится в количестве иногда свыше 100 см³/л. Огромные количества N₂ и особенно CO₂ свидетельствуют о том, что при отборе образцов в них в большом количестве попал воздух и что, вероятно, очень значительная часть CO₂ образовалась в результате взаимодействия воздушного O₂ с органическими соединениями, находившимися в образцах. Тяжелых УВГ в этой колонке обнаружено очень мало.

Анализ пор, проведенный Т.В. Левщенко, позволил установить, что из общего объема пор, составляющего 54 — 58 % от объема осадка, водой занят лишь 21 — 29 %, а газом — 29 — 34 %. Аналогичные цифры были получены и при изучении образцов из других колонок.

Содержание сульфатов в иловой воде описываемой колонки осадков резко уменьшалось сверху вниз. Однако в других колонках Южного Каспия такой закономерности не наблюдалось, иногда поровые воды из наиболее низких частей колонки характеризовались большим количеством сульфатов, близким к содержанию их в придонной воде (рис. 26), а в некоторых случаях сульфатность изменялась без всякой закономерности.

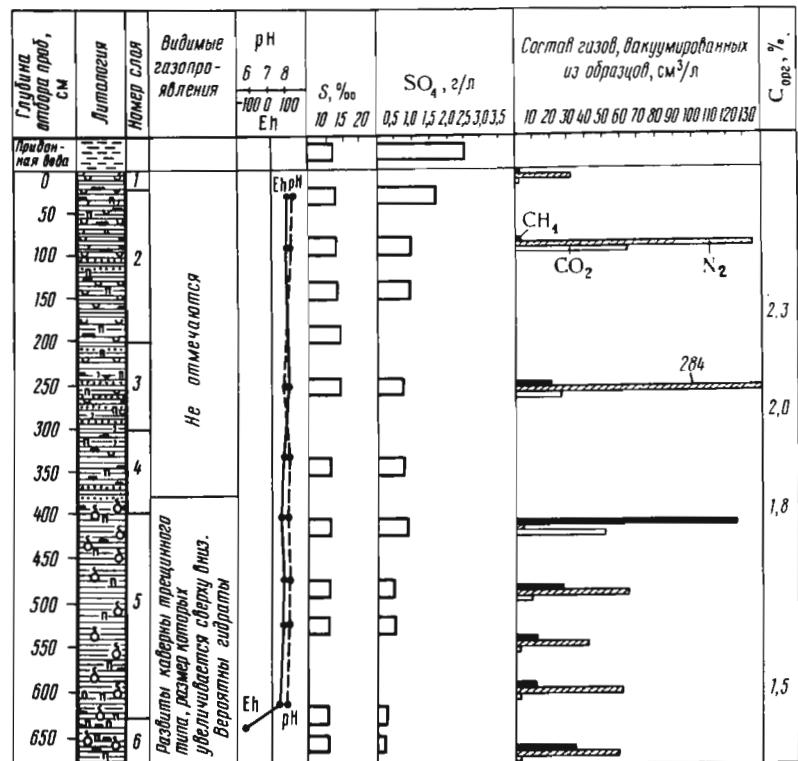


Рис. 26. Колонка осадков (каспийские отложения с фауной каспийского типа). Каспийское море. Восточный склон Южно-Каспийской впадины. НИС "Поиск", станция № 6, глубина моря 460 м (1974 г.)

Условные обозначения см. на рис. 17 – 19

Особенно же интересен ряд колонок (рис. 27), в которых сульфаты полностью или почти полностью исчезают на небольших глубинах. То же относится и к щелочности. Любопытно отметить, что общее содержание солей в осадках этих колонок сильно колеблется – от 7 до 20 %.

К сожалению, проведенные ВНИИГАЗом исследования не включали детальное изучение форм Fe, обнаруженного в изучаемых образцах. Поэтому воспользуемся материалами О.К. Бордовского (1974 г.) о распределении форм Fe и ОВ в некоторых исследованных им колонках, поднятых в Каспийском море. При анализе приведенных материалов обращает на себя внимание одно парадоксальное явление.

Согласно материалам О.К. Бордовского, большое количество Fe_{пир} в колонках осадков, поднятых в Каспийском море, наблюдается только в верхних слоях, примерно до 100 – 160 см от поверхности дна. В нижних частях колонок полностью (или почти полностью) исчезают сульфаты. В некоторых колонках, исследованных во ВНИИГАЗе, сульфатность

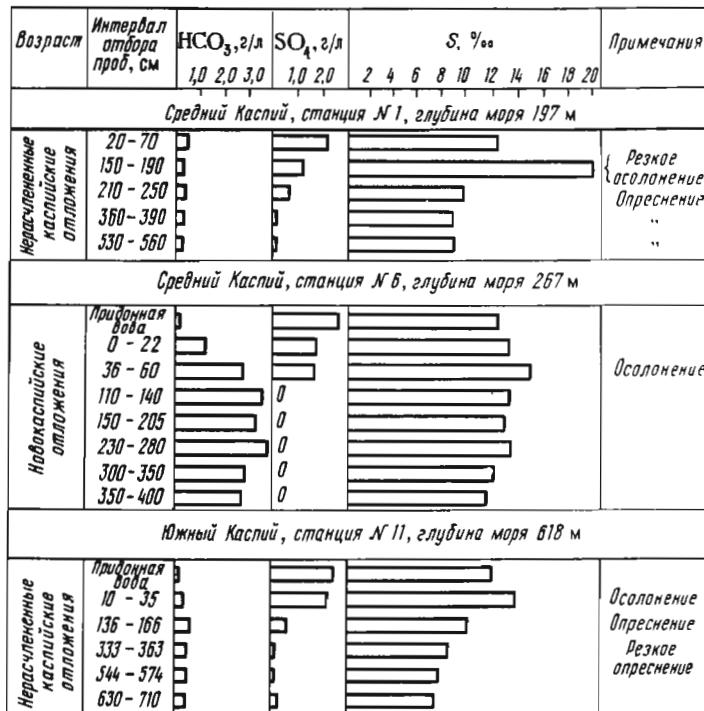


Рис. 27. Поровые воды осадков Каспийского моря (по материалам Ю.Н. Гурского)

книзу также уменьшается, но не столь резко. Напомним, что в Черном море мы также не смогли установить зависимость между степенью редукции сульфатов и обнаружением большего или меньшего количества Fe_{пир}.

Если в колонках, в их нижних частях, в поровой воде резко уменьшается содержание сульфатов, а в осадке – содержание Fe_{пир}, то невольно возникает вопрос, куда же девается S? Конечно, можно предположить, что S серноводорода, образовавшегося из сульфатов, была израсходована на сернистые углеродные соединения или на взаимодействие с углекислотой, в результате чего возникли CH₄ и H₂O, а сера выпала в осадок в виде элементарной S. Возможно также образование нестойких сернистых соединений, которые в последующем, при изучении породы, разрушились, например, в результате взаимодействия с воздухом, вернее, с O₂. Но, скорее всего, отсутствие Fe_{пир} в осадках, в иловой воде которых сульфатов мало или они отсутствуют, объясняется следующим образом. При обычном минералогическом анализе исследуется песчано-алевритовая фракция осадка. В эту фракцию могут попасть только относительно крупные кристаллы Fe_{пир}. Мелкие его кристаллики и такие сернистые железистые соединения, как гидротроилит, мельниковит и др., удаляются с отмычкой

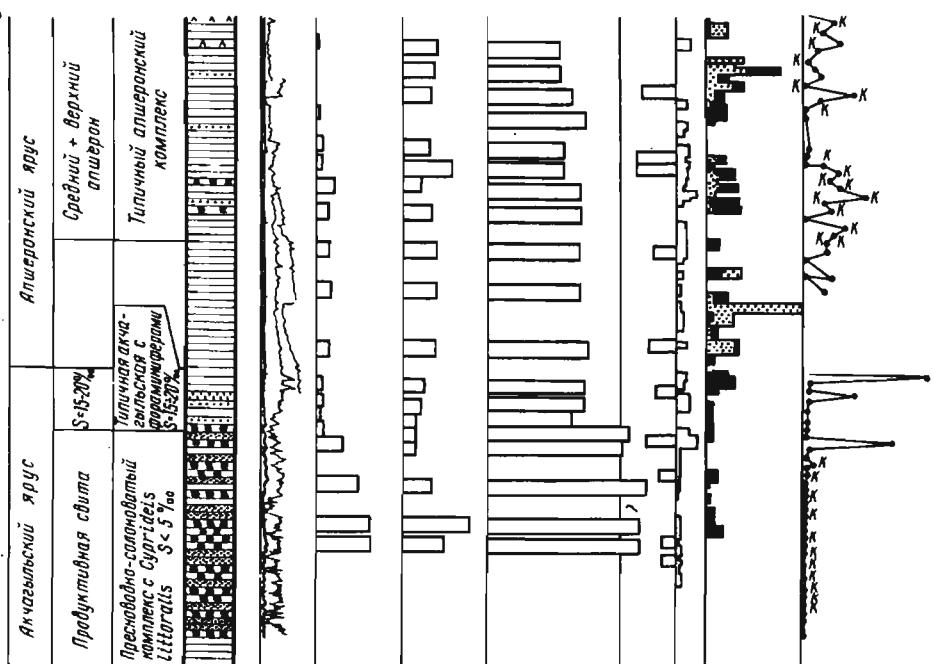
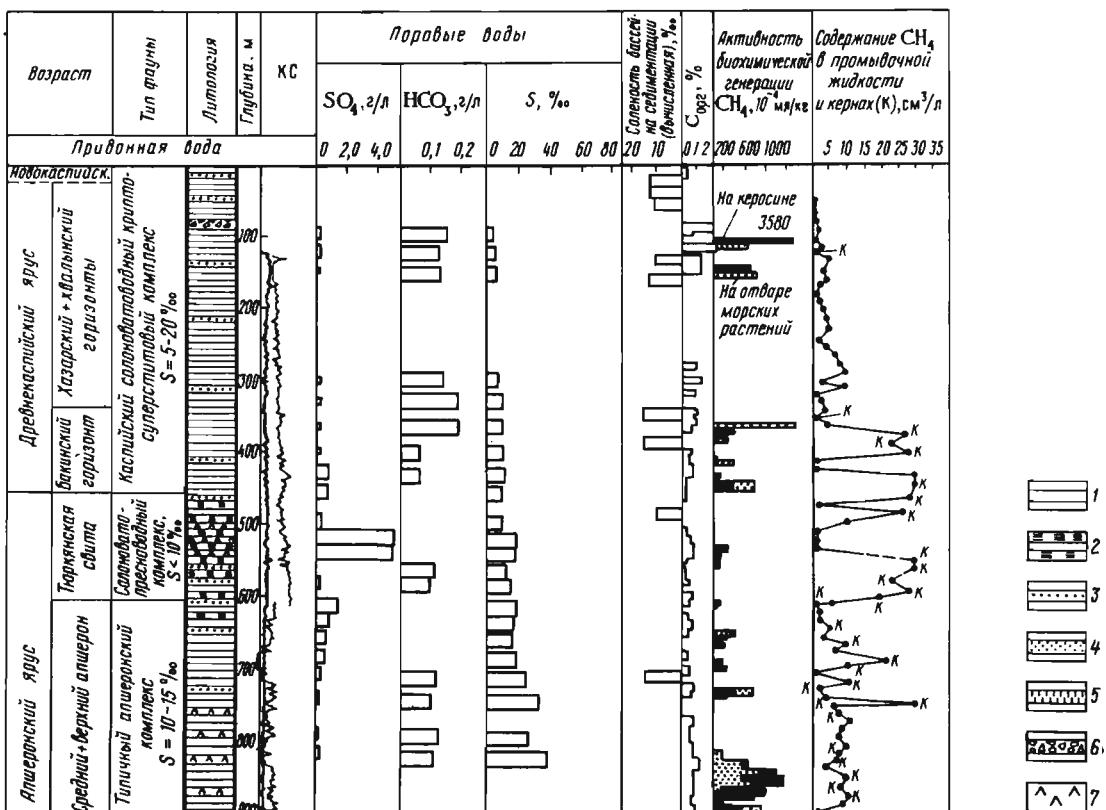


Рис. 28. Разрез скв. 5 Булла-море. Каспийское море. Бакинский архипелаг. Составили: возраст — М.В. Андреева; типы фауны — Б.П. Жижченко; литология — А.Г. Ефремова; поровые воды — Т.В. Левщенко, Г.А. Сиротина; С орг — Е.П. Шишенина; метантенцирующие бактерии — В.В. Кругляков; УВГ — Н.Р. Шорохов, Т.А. Синичкина

Глины: 1 — серые и темно-серые, 2 — пестроцветные, 3 — с прослойками песков; 4 — пластины песчаников; 5 — прослои пеплов; 6 — сопочная брекчия; 7 — остаток омы

жидкостью, в результате чего создается впечатление, что осадок лишен $\text{Fe}_{\text{пир}}$. Следовательно, об осадке, "лишенном" $\text{Fe}_{\text{пир}}$, ни в коем случае нельзя говорить как об осадке, в котором отсутствуют сернистые соединения Fe .

Очень интересные материалы были получены в 1980 г. во время экспедиции МГУ по Среднему Каспию на судне "Эксперимент".

По данным Н.Д. Гритчиной, образцы из многих колонок не только сильно "пузырились", но и вследствие быстрого развития трещин через небольшой промежуток времени распадались на мелкие куски, напоминая брекчию. Довольно часто в колонках отмечались прослои сапропеля. Количество газов из дегазированных образцов, которые "пузырились", нередко превышало $100 \text{ см}^3/\text{l}$.

Соленость поровых вод редко превышала $10 \text{ } \circ/\text{o}$, а содержание сульфатов обычно составляло несколько десятых процента от общей солености. Как правило, количество сульфатов уменьшалось снизу вверх, иногда до почти полного их исчезновения.

В некоторых колонках, поднятых со значительных глубин моря, свыше 150–200 м, отмечались пески и ракушечник. Напомним, что еще в 30-е гг. в колонке, поднятой с глубины 500 м, были обнаружены крупнозернистые пески с обломками раковин.

Разрез скв. 5 Булла-море. Свообразное распределение сульфатов в иловой воде показывают результаты изучения поровых вод в скв. 5 Булла-море (рис. 28). Как видно на рис. 28, какой-либо закономерности в изменении содержания сульфатов не наблюдается. Иногда они полностью отсутствуют, например, в интервалах 300–400 и 980–1000 м, а иногда количество их увеличивается до 50 г/л, т.е. значительно превосходит высокое содержание сульфатов в придонной воде Каспийского моря. Последнее можно объяснить только высокой сульфатностью морской воды в тюркянское время. Вероятно, что в это время в районе Булла-море существовал обособленный бассейн, в котором содержание сульфатов было значительно выше чем во всем Каспийском море.

Какой-либо связи изменений сульфатности и щелочности с полной достоверностью также нельзя установить, хотя можно предполагать обратную зависимость между ними. Однако строгой закономерности здесь не улавливается. Не удается установить ее и по иловой воде ранее рассмотренных колонок (см. рис. 27). Так, очень высокая щелочность отмечается в колонке, в которой ниже 60 см уже исчезают сульфаты (см. рис. 27, станция №6), однако в других колонках (станции № 1 и 11) малому количеству HCO_3^- соответствует и малое количество SO_4^{2-} .

Единственным показателем иловых вод, по которому можно отчетливо наблюдать определенную закономерность изменения, является общая соленость: она возрастает сверху вниз от $13 \text{ } \circ/\text{o}$ в современном Каспии до $100 \text{ } \circ/\text{o}$ и более во вскрытой верхней части продуктивной свиты. Правда, некоторое уменьшение ее отмечается в верхней части древнекаспийских отложений, возможно соответствующих хвалынскому ярусу. Понижение солености поровых вод в хвалынском ярусе, вероятно, вызва-

но общим понижением солености вод хвалынского бассейна по сравнению с соленостью вод современного Каспия. Однако при этом следует указать на очень интересный факт изменения общей солености в некоторых слоях колонок современных отложений от 20 до $7 \text{ } \circ/\text{o}$ (см. рис. 27). Объяснение этому явлению найти трудно. Однако не лишено вероятности предположение, что отдельные слои формировались в несколько изолированных участках Каспия, из которых одни были опреснены, а другие, наоборот, осолонены. Конечно, такое предположение, в свою очередь, основано на предположении о резких и неоднократных изменениях конфигурации Каспия. Нужно помнить, что в одной из колонок, поднятой с глубины 500 м в Среднем Каспии, были обнаружены крупнозернистые пески с тертой ракушей, а это свидетельствует об образовании их на глубине не свыше 10–20 м. К сожалению, в настоящее время этот факт забыт и признаки мелководья на значительных глубинах объясняют различными причинами вроде заноса песком крупных раковин в результате действия цунами, оползания осадков по пологому дну на огромные расстояния, действия донных течений и т.д., исключая предположение о том, что признаки мелководья свидетельствуют о мелководных условиях.

Большой интерес представляют материалы по вычислению истинной солености вод Каспия от времени отложения верхов продуктивной свиты до настоящего времени, которые были произведены Т.В. Левщенко. Так, например, было установлено, что наименьшей соленостью — примерно $5 \text{ } \circ/\text{o}$ — характеризовались воды бассейна во время отложения продуктивной свиты. Это вполне согласуется с представлениями о солености на основании палеэкологических данных. Наиболее высокие ее значения определены для среднего и верхнего ашшерона, а также для бакинского яруса — свыше $15 \text{ } \circ/\text{o}$, но неожиданно низкой оказывается соленость акчагыльского и нижнеашшеронского бассейнов — менее $10 \text{ } \circ/\text{o}$.

Приведенные материалы противоречат существующим представлениям, согласно которым наивысшую соленость имел акчагыльский бассейн. Однако нужно помнить, что акчагыльский, ашшеронский и древнекаспийский бассейны были заселены эндемичной фауной, определить по которой соленость в бассейне каспийского типа всегда очень сложно, причем могут быть допущены крупные погрешности.

Остановимся теперь на самом важном вопросе — анализе условий, при которых происходит в больших или меньших масштабах генерация УВГ. В разрезе скв. 5 Булла-море из УВГ в большем количестве встречается только CH_4 , а тяжелые УВГ обнаружены (по Н.Р. Шорохову) в ничтожно малых количествах. Причины содержания в одних образцах значительных количеств CH_4 — до $30-35 \text{ см}^3/\text{l}$, а в других — ничтожно малых — до $1-2 \text{ см}^3/\text{l}$, остаются непонятными. Можно лишь предполагать, что малые количества CH_4 в отложениях продуктивной свиты вызваны миграцией его вверх по восстанию по песчаным прослойям, так как скв. 5 Булла-море пробурена на крыле антиклинали. Обычно в таких случаях в песчаных пластах содержится в растворенном состоянии большое количество CO_2 , так как растворимость его неизмеримо выше растворимости CH_4 .

и если последний мигрирует, образуя газовую залежь, то обводненные песчаные слои почти всегда оказываются обогащенными CO_2 .

Однако таким образом можно объяснить отсутствие CH_4 в песчаных пластах, а резкие колебания содержания его в глинистых прослоях пока остаются необъяснимыми.

Во всяком случае отсутствие закономерностей в изменении сульфатности, щелочности, активности биохимической генерации CH_4 , содержания УВГ, а возможно, и других показателей свидетельствует, как нам кажется, достаточно убедительно о том, что *каждый слой формировался в определенной, только ему присущей биогеохимической обстановке*. К сожалению, литология и геохимия осадков, вскрытых скв. 5 Булламоре, были очень плохо изучены. Вернее, о них можно судить лишь на основании простого описания. Поэтому не лишено основания предположение о том, что детальное изучение литологии и геохимии разреза Булламоре могло бы раскрыть причины изменения некоторых показателей, в частности сульфатности поровых вод, щелочности и др.

Как уже отмечалось, определенная закономерность наблюдается только в изменении по мере погружения осадка общей солености поровых вод. Причем все сказанное об изменении общей солености поровых вод относится только к поровым водам глин. Соленость вод песчаников, которые следует называть не поровыми, а пластовыми, не подчиняется указанной закономерности. В пластовых водах нередко отмечается невысокая соленость, иногда порядка нескольких промилле, что дало основание А.А. Агаларову высказать предположение о формировании глин продуктивной свиты в высокоминерализованных водах, а песчаников – в сильно опресненных.

Причина увеличения солености поровых вод по мере погружения осадков рассматривается многими исследователями, причем даются объяснения, исключающие друг друга.

В.А. Сулин и М.Е. Альтовский считали, что меньшая соленость вод в менее погруженных слоях может быть обусловлена подземным испарением. К.В. Филатов объяснял повышение солености погруженных осадков опусканием более тяжелых ионов солей. Обе эти гипотезы неприемлемы потому, что в этих случаях следует предполагать меньшую соленость поровых вод в верхних горизонтах осадка по сравнению с соленостью вод бассейна седimentации, чего никогда не наблюдается.

По этой же причине нельзя принять и гипотезу З.В. Пушкиной, которая считала, что тяжелые ионы солей, содержащихся в поровых водах, опускаются вниз, а легкие ионы воды поднимаются вверх.

А.И. Поливанова и М.Г. Валящко объясняют высокую соленость погруженных осадков опусканием рассолов растворения или просто рассолов, образующихся в некоторые периоды формирования мощных толщ обычных морских осадков. Однако и эту гипотезу нельзя считать достоверной вследствие отсутствия каких-либо скачкообразных значительных изменений в солености поровых вод в смежных слоях (см. рис. 28), которые неизбежно должны были бы выявиться при изучении соле-

ности поровых вод в слоях, залегающих над соленосной толщой и под ней. Неприемлема и гипотеза об увеличении солености сверху вниз, выдвинутая Д.С. Соловьевым, который считал, что это явление можно объяснить влиянием залегающей глубже изучаемых слоев мощной соленосной толщи. Ниже слоев, вскрытых скв. 5 Булла-море, каких-либо соленосных толщ неизвестно.

Согласно гипотезе Н.В. Тагеевой, растворитель поровых вод поглощается в процессе метаморфизма слоистых глинистых минералов типа монтмориллонита. Однако тогда следует предположить выделение ионов воды, а следовательно, уменьшение книзу солености поровых вод, а не увеличение. Увеличение солености возможно в случае образования на глубине слоистых минералов, чего, однако, не наблюдается в изученных разрезах.

Нужно отметить еще гипотезу, в соответствии с которой высокая соленость поровой воды глинистых толщ по сравнению с соленостью пластовых вод в песчаных пластах объясняется тем, что первые формировались в периоды осолонения бассейна седиментации, а вторые – в периоды его опреснения. Столь частое и резкое изменение солености, например, в период формирования продуктивной толщи Азербайджана, представленной несколькими десятками чередующихся глинистых и песчаных пластов, маловероятно. Более высокую соленость поровых вод глин по сравнению с соленостью пластовых вод песчаников можно объяснить тем, что фильтрационный эффект проявляется в пелитовых осадках в неизмеримо больших масштабах, чем в песчаных.

Следует отметить, что пластовые воды Азербайджана значительно изменяются от почти пресных до относительно высокоминерализованных. По нашему мнению, это явление объясняется тем, что поровые воды высокой солености частично могут отжиматься из глин в песчаные пласты, особенно в районах фациальных замещений песчаных пластов глинами. Помимо этого можно предполагать проникновение поверхностных пресных вод в песчаники, приводящее к опреснению этих вод в такой степени, что они становятся пригодными для бытовых нужд и даже ставится вопрос о возможности их использования для дополнительного получения пресных вод.

Следует указать, что между поровыми водами глин и пластовыми водами песчаников имеется принципиальная разница. Первые перемещаются, причем только по плоскостям напластования, под влиянием возрастающего по мере погружения геостатического давления, а вторые – в результате изменения гидростатического давления.

Разрез скв. 562. Рассмотрим теперь одно из наиболее интересных исследований газового режима осадков Каспийского моря, которое было проведено сотрудниками Института биохимии и физиологии микроорганизмов АН СССР (М.В. Иванов и др., 1980 г.).

Разведочной скв. 562 (рис. 29), пробуренной ГРК-море на выходе из Красноводского залива в районе оз. Огурчинского при глубине моря 10 м, вскрыт следующий разрез.

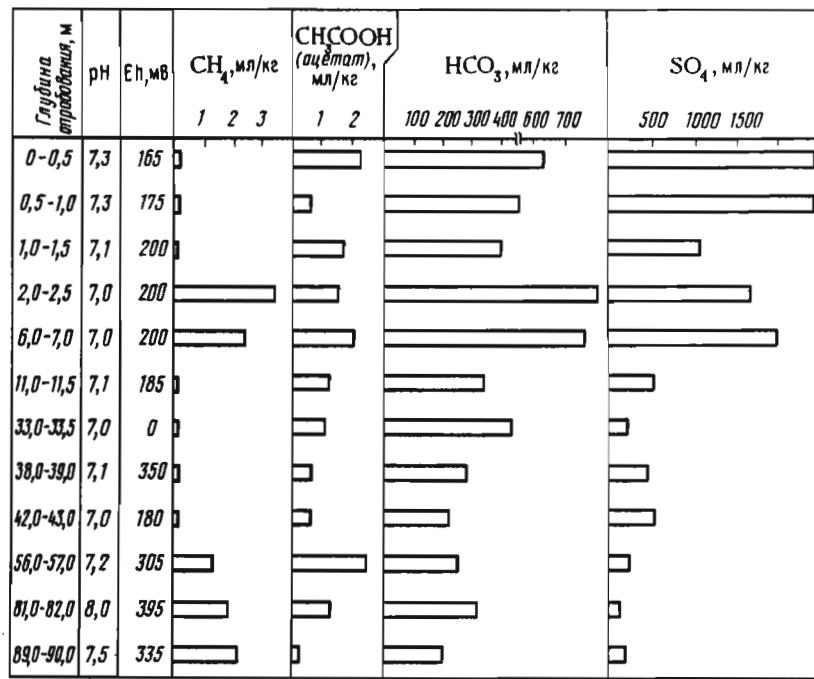


Рис. 29. Физико-химические условия в донных отложениях Каспийского моря (скв. 562). Составила Е.А. Наренкова по материалам М.В. Иванова и др. (1980 г.)

Описание литологии приведено в тексте

Вода Каспия в рассматриваемом районе характеризуется следующими показателями: средняя соленость 13 ‰; содержание сульфатов 3800 мг/л, карбонатов – 21 мг/л, бикарбонатов – 320 мг/л; Eh ≈ 485 мВ; pH = 8,4; температура 15 °С.

На рис. 29 видно, что какой-либо четкой закономерности в изменении содержания CH₄ не отмечается. Обращает на себя внимание очень малое его количество до глубины 2 м и очень большое содержание SO₄ до глубины 1 м. Такое явление объясняется тем, что интенсивное образование H₂S препятствует жизнедеятельности метаногенерирующих микроорганизмов. Ниже, в интервалах, 2,0 – 2,5 и 6,0 – 7,0 м установлено наиболее высокое содержание CH₄ – соответственно 34,9 и 24,5 мл/кг. На этих же глубинах несколько уменьшается количество SO₄. Однако еще ниже, в интервале от 11 до 42 м, резко падает содержание как SO₄, так и CH₄. Затем на глубинах 56 – 90 м количество CH₄ возрастает – до 21,6 мл/кг, а содержание SO₄ резко сокращается.

Важно отметить, что почти все исследованные образцы вплоть до самого нижнего, представленного сильнопесчанистой глиной, переходящей в тонкозернистый песок, имеют запах H₂S, за исключением, по-видимому, образца с глубины 42,0 – 43,0 м. Отложения в этом интервале резко вы-

Глубина опробования, м	Краткая характеристика осадка											
0 – 0,5	Ил желтовато-серый, рыхлый, слабопесчанистый с включением раковин; присутствует H ₂ S											
0,5 – 1,0	Подобен вышеизложенному, но более плотный											
1,0 – 1,5	Ил светло-серый, слабопесчанистый; присутствует H ₂ S											
2,0 – 2,5	Подобен вышеизложенному, но более плотный											
6,0 – 7,0	Ил серый, рыхлый, песчанистый; с зеленоватыми прослойками; присутствует H ₂ S											
11,0 – 11,5	Ил серый, рыхлый, песчанистый, обломки раковин; присутствует H ₂ S											
33,0 – 33,5	Рыхлый песчанистая глина с включением обломков раковин, вскипает с HCl											
38,0 – 39,0	Серо-бурая, сильно песчанистая глина, вскипает с HCl, с запахом H ₂ S											
42,0 – 43,0	Шоколадно-бурая песчанистая глина, неслоистая, с включением кристаллов гипса											
56,0 – 57,0	Серо-бурая, сильно песчанистая с голубыми прослойками глина, вскипает с HCl, с запахом H ₂ S											
81,0 – 82,0	Серая, сильно песчанистая глина, переходящая в песок, вскипает с HCl, с запахом H ₂ S											
89,0 – 90,0	Серая, сильно песчанистая рыхлая глина, переходящая в тонкозернистый песок, вскипает с HCl, с запахом H ₂ S											

деляются величиной окислительно-восстановительного потенциала, равной + 180 мВ, в то время как в других интервалах Eh изменяется от – 165 до – 395 мВ. Аномально высокое значение Eh, вероятно, связано с условиями формирования рассматриваемых отложений, вернее, с их подъемом в окислительную зону, где благодаря доступу O₂ произошло окисление осадка, что вызвало выпадение гипса и повышение величины Eh до положительных значений.

В изменении по разрезу содержаний CH₃COOH и HCO₃ каких-либо закономерностей установить нельзя.

Авторы проведенных исследований (М.В. Иванов и др., 1980 г.) отмечают: "... применение радиоизотопных методов позволило однозначно доказать, что микробиологические процессы, осуществляемые сульфатредуцирующими и метанообразующими бактериями, протекают по всей толще исследуемых осадков до глубины 114 м от поверхности дна". Далее они указывают: "Жизнеспособные клетки сульфатредуцирующих и метанообразующих бактерий в осадках Каспия обнаружены до глубины 12 м. Численность их с глубиной заметно уменьшалась. Можно полагать, что жизнеспособные клетки сульфатредуцирующих и метанообразующих бактерий присутствуют в осадках более глубоких горизонтов, но существующие микробиологические методы остаются недостаточно чувствительными для их выявления" (с. 419 – 422). Касаясь интенсивности образования восстановленных форм S и CH₄, авторы приходят к выводу, что максимальная интенсивность образования S, составляющая 1,8 мг на 1 кг сырого ила в сутки, обнаруживается на глубине опробования 0,5 – 1,0 м над горизонтом метанообразования. Максимальная интенсивность генера-

Таблица 16

Химический состав газов (в см³/л) в отложениях
(по Н.Д. Гритчной,

Интервал отбора проб, м	Общее количество газа, см ³ /л	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₁₀
Придонная вода	24	0,04	0,0031	0,0003	0,0006	—	0,0005
0 – 5	512	124,4	8,70	—	0,26	—	0,97
0 – 25	448	51,6	25,4	—	2,46	—	1,48
0 – 25	430	73,7	16,2	—	0,95	—	1,38
0 – 25	290	31,4	5,42	—	0,44	—	0,75
100 – 117	188	40,1	5,88	—	2,74	—	5,21

ции CH₄ (38,7 ÷ 47,4) × 10⁻⁶ мл CH₄ на 1 кг сырого ила в сутки) найдена в горизонтах, расположенных ниже максимума редукции сульфатов.

Колонка осадков на подводном поднятии Шатского. Во время изучения поднятия Шатского в Южном Каспии экспедицией В.Л. Лебедева на судне "Поиск" удалось поднять колонку осадков непосредственно над жерлом грязевого вулкана, который располагается на глубине 480 м от поверхности моря. Грунтовой трубкой были вскрыты известковистые глины с газовыми кавернами, а затем газоносные пески, заполнившие жерло вулкана. Грунтовая трубка смогла войти в эти отложения на глубину лишь до 120 см (рис. 30), хотя обычно трубы такого типа входят в глинистые осадки на глубину до 7 – 8 м.

Поднятые отложения содержали довольно много H₂S и, что весьма интересно, в них в большом количестве – до 5 – 10 % от объема всего осадка – были обнаружены обломки газогидратов до 5 см в поперечнике. Газогидраты при поджоге "легко загорались слабым голубоватым огнем с желтыми язычками" [Ефремова А.Г., Гритчина Н.Д., 1981]. Желтоватый цвет язычков огня, по-видимому, свидетельствует о том, что газогидраты состояли не только из CH₄, но и из более тяжелых УВГ. Это подтверждается также составом проб, взятых как из поверхностного слоя осадка, так и из песчаной его части (табл. 16). При этом вряд ли правильно считать, что приводимые анализы характеризуют газы, из которых состояли газогидраты, так как исследовались не кристаллы газогидратов, а образцы пород с газогидратами и даже без них, которые были подняты из жерла вулкана (глубина 100 – 117 см). В табл. 16 обращает на себя внимание относительно высокое содержание тяжелых УВГ (0,6 %) в придонной воде при малом количестве тяжелых УВГ от C₃ и выше. Газы из осадков типичны для нефтяных месторождений (нефтяные газы). Нужно только иметь в виду, что во всех приведенных анализах N₂ воздушного происхождения, а CO₂, по-видимому, образовался в основном в результате окисления органических соединений воздушным O₂.

Состав поровых вод свидетельствует об их глубинном происхожде-

n = C ₄ H ₁₀	t = C ₃ H ₁₂	n = C ₃ H ₁₂	C ₆ + выше	Σ ТУ	$\frac{\Sigma \text{ТУ}}{\Sigma \text{УВГ}}$, %	CO ₂	H ₂	N ₂	O ₂
0,0006	0,0023	Следы	—	0,0074	16	3,43	0,0043	15,3	5,25
2,15	1,69	0,13	2,04	15,9	11	35,0	1,54	280,4	53,7
3,90	2,64	0,44	3,07	39,4	43	31,7	0,49	279,2	45,9
2,36	0,01	0,16	0,05	21,2	22	0,26	0,22	272,4	62,2
1,30	2,23	0,03	1,70	11,9	28	15,2	1,97	194,0	35,5
1,75	2,71	0,47	7,44	26,2	40	42,5	4,76	69,1	5,38

нии, так как вод с соленостью свыше 30 ‰ в Каспийском море не встречается. Любопытно отметить, что содержание сульфатов в них немного более 10 %. Все это сближает обнаруженные воды с океанскими и невольно возникает предположение, что они имеют палеогеновый или мезозойский возраст, т.е. возраст слоев, формировавшихся в полносоленых бассейнах океанского типа. Таким образом, создается впечатление, что корни рассматриваемого грязевого вулкана на поднятии Шатского располагаются очень глубоко, в области развития мезозоя. Для большинства грязевых вулканов доказано глубинное происхождение, поскольку среди их брекчий обнаруживаются обломки мезозойских известняков. Наряду с этим необходимо отметить, что газы грязевых вулканов состоят почти целиком из CH₄, причем легкого изотопного состава и, следовательно, резко отличаются от газов грязевого вулкана на поднятии Шатского. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что рассматриваемый грязевой вулкан имеет корни не в мезозое, а в продуктивной свите Азербайджана, где широко развиты нефтяные месторождения. Доказательством этого может служить молодой грязевой вулкан "Лось", выносы которого образовали небольшой остров. Как отмечает А.А. Якубов, среди породы, вынесенной вулканом, встречаются обломки песчаников продуктивной свиты, пропитанные нефтью. К сожалению, газы этого вулкана не были исследованы. Можно только предполагать, что это были нефтяные газы. Обломков меловых пород среди продуктов извержения также не было отмечено.

Таким образом, по-видимому, в Азербайджане можно отметить два типа грязевых вулканов. Первый тип – грязевые вулканы, корни которых находятся в мезозое, и второй тип – вулканы, корни которых расположены в мощнейшей толще продуктивной свиты. Состав вод в грязевом вулкане на поднятии Шатского, близкий к составу океанской воды, не противоречит высказанному предположению: среди пластовых вод продуктивной свиты Азербайджана можно обнаружить воды различного состава от почти пресных до высокоминерализованных. Кроме того, трудно себе представить, чтобы в мезозойских отложениях сохранились воды, близкие по химическому составу к современным океанским.

Таблица 17

Химический состав и содержание растворенных газов
в глубинных водах оз. Киву (по
И. Н. Олейникову, 1966 г.)

Глубина, м	Состав газовой смеси, %			Содержание газов в воде, м ³ /м ³		
	CH ₄	CO ₂	прочие газы	Все газы	CH ₄	CO ₂
275	26,2	71,7	2,1	1,20	0,316	0,860
300	24,8	73,4	1,8	2,62	0,412	1,190
325	24,1	74,0	1,9	1,86	0,448	1,375
350	22,9	75,0	2,1	2,06	0,471	1,540
375	22,4	75,8	1,8	2,12	0,475	1,610
400	21,7	77,3	1,0	2,22	0,480	1,720
425	20,7	78,1	1,2	2,32	0,480	1,810

Соленость вод в озере по вертикали заметно изменяется: от 1 ‰ на поверхности до 4 ‰ в нижней застойной зоне. В водах этой зоны отмечается огромное количество CH₄ и CO₂ и очень небольшое содержание H₂S и других газов. Причем в направлении сверху вниз количество растворенного CH₄ уменьшается, а CO₂ – увеличивается (табл. 17).

Общие запасы CH₄ на начало 1964 г. составляют 57,3 млрд. м³. Считается, что ежегодно они пополняются на 3,5 млн. м³.

Добыча CH₄ оз. Киву вполне возможна простыми эрлифтами, тем более, что он начинает выделяться из воды на глубине 160 м, а CO₂ – только в 20 м от поверхности озера.

Вопрос о происхождении CH₄ в оз. Киву обсуждался неоднократно. По мнению большинства исследователей, он поступает в придонную воду из осадка, т.е. имеет биогенное происхождение. Пожалуй, только автор настоящей работы [Жижченко Б.П., 1974] предполагает его глубинное происхождение, как, возможно, и происхождение CO₂.

М.В. Иванов (1980 г.), отмечая облегченный изотопный состав CH₄ оз. Киву, близкий к изотопному составу газов из зоны диагенеза, считает вопрос решенным в пользу биогенного его происхождения. Нам это представляется не убедительным. CH₄ в таком количестве неизвестен во впадинах с застойным режимом придонных вод. Его мало как в Черном море, так и в Аральском и Балтийском.

В этом отношении особый интерес представляет Готландская котловина в Балтийском море, где, как и в оз. Киву, отчетливо выделяются три слоя: поверхностный, промежуточный и глубинный (табл. 18). Следует отметить, что в глубинном (застойном) слое воды, аналогичном таковому в оз. Киву, отмечается содержание CO₂ до 52 см³/л. Превышение нормального содержания CO₂ в 2–3 раза наблюдается в плохо вентилируемых котловинах и других водоемах. Так, по данным Н.И. Книповича (1938 г.), содержание свободного CO₂ в Черном море на поверхности составляет 0,41 см³/л, а на глубине возрастает до 4 см³/л.

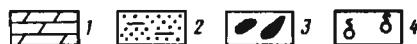
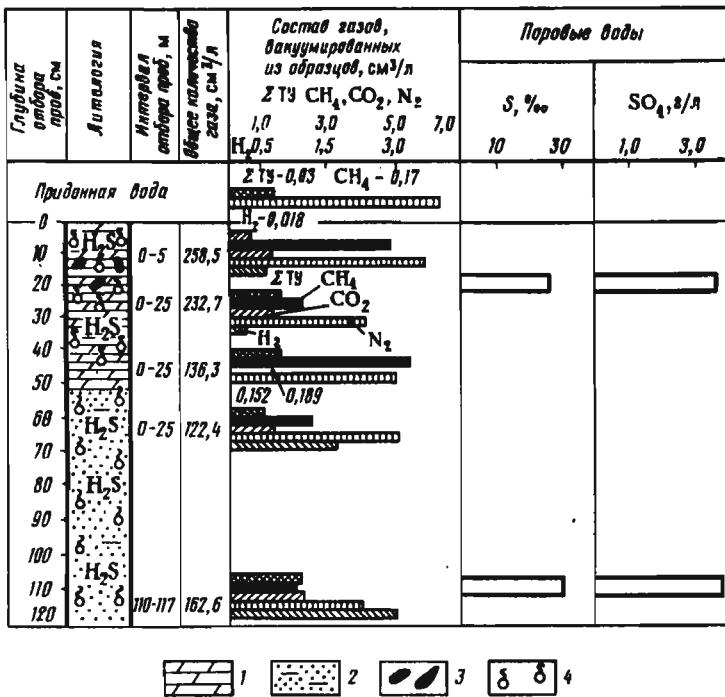


Рис. 30. Колонка осадков. Южный Каспий. Поднятие Шатского (вершина грязевого вулкана), глубина моря 470 м. Составили: литология – А.Г. Ефремова; газы – Н.Д. Григорьева, Т.И. Сычева; поровые воды – Т.В. Левщенко

1 – известково-глинистый ил; 2 – песок глинистый; 3 – кристаллы газогидратов;
4 – газовые каверны

ПРЕСНОВОДНЫЕ ВОДОЕМЫ

Газовый режим вод и осадков современных пресноводных водоемов еще недостаточно изучен, но уже имеются интересные материалы по ряду водоемов различных типов.

Оз. Киву, расположенное в Центральной Африке в области Великих Африканских разломов на высоте 1468 м над уровнем моря, представляет собой большой пресноводный бассейн площадью 2370 км², который образовался совсем недавно – 16 000 лет назад. Фауна его, за исключением планктона, чрезвычайно бедна.

Берега оз. Киву очень круты, в связи с чем мелководная зона почти отсутствует. Максимальная глубина его 496 м. Толща воды в озере отчетливо подразделяется на три части. Верхний, 70-метровый слой воды, имеет кислородный режим, что свидетельствует об интенсивном перемешивании вод в этом слое; ниже располагается переходная зона (70–275 м), а под ней – застойная зона.

Таблица 18

Распределение солености вод и температур
в Готландской котловине

Глубина, м	Слой	<i>S</i> , %	<i>t</i> , °C
6	Поверхностный	7,05	12,9
		7,05	11,5
		7,12	5,4
		7,24	2,8
70	Промежуточный	7,77	2,8
		8,98	3,8
		10,23	4,5
		10,45	4,7
150	Глубинный	0,37	4,7
		11,65	4,6
		14,76	4,9

Что же касается содержания CH_4 , то его количество крайне незначительно во всех известных нам глубинных впадинах, за исключением оз. Киву. Незначительно оно и в самых верхах осадков. Отсюда можно сделать вывод о том, что CH_4 в оз. Киву имеет глубинное происхождение и поступает в него по глубинным разломам.

Весьма вероятно, что и CO_2 в оз. Киву в основном глубинного происхождения.

Оз. Байкал, как и оз. Киву, расположено в рифтовой зоне; оно является самым большим по объему запасов пресных вод; при весьма значительной площади глубина достигает 1700 м, причем шельфовая зона этого озера, как и шельфовая зона оз. Киву, очень узка.

В 1978 г. экспедицией по изучению газового режима осадков оз. Байкал в составе сотрудников ВНИИГАЗа, Лимнологического института АН СССР и Якутского филиала АН СССР были проведены в небольшом объеме исследования, которые дали очень интересные результаты. К сожалению, мы располагаем только материалами, полученными сотрудниками ВНИИГАЗа.

Осадки, поднятые из оз. Байкал, представлены алевритово-песчанистыми глинами, сравнительно известковистыми, особенно в верхней части, где растворимая их часть достигает 26 % (рис. 31).

Очень своеобразен состав иловых вод. При общей небольшой солености придонных вод около 2 ‰ соленость поровых вод заметно колеблется, иногда достигая 4 – 5 ‰. Содержание сульфатов не уменьшается сверху вниз, как обычно, а, наоборот, иногда значительно увеличивается – от 0,01 г/л в придонной воде до 0,07 г/л на глубине, причем без какой-либо закономерности. Возможно, это связано с размывом в определенные периоды существования оз. Байкал каких-либо сульфатных руд, но нам кажется более вероятным, что при общем очень малом содержании сульфатов на его величину влияли те небольшие количества сульфатов, которые могли попадать в воду в процессе разложения ОВ. Здесь уместно на-

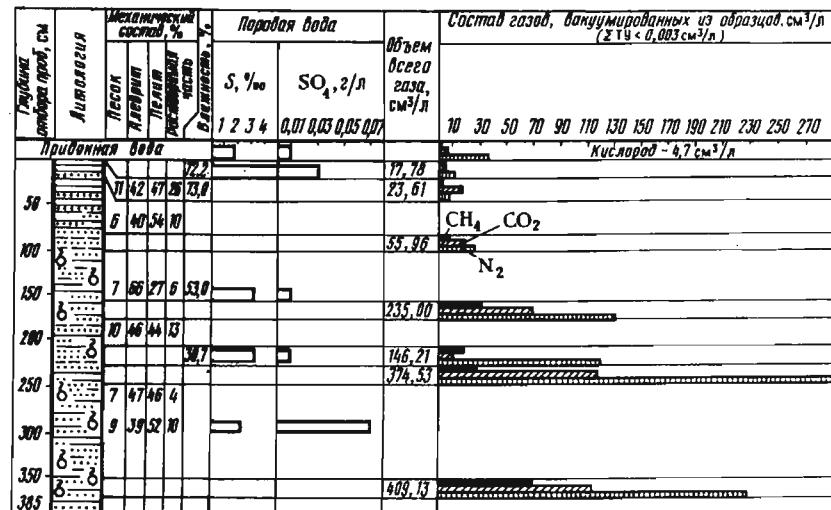


Рис. 31. Колонка осадков. Оз. Байкал. НИС "Верещагин", станция № 6, глубина озера 520 – 560 м (1978 г.). Составили: литология – А.Г. Ефремова; механический состав – Т.В. Левщенко; поровые воды – Т.В. Левщенко, Г.А. Сиротина; газы – Н.Р. Шорохов, Т.И. Сычева

помнить, что по данным Н.И. Чигирина и П.В. Никитина, H_2S в Черном море образовался за счет сульфатов, содержащихся в морской воде, но 4 % его обязаны своим происхождением сульфатами органического происхождения.

Газовый режим осадков оз. Байкал очень интересен. Как известно, вся толща воды этого озера хорошо вентилируется до самого дна и в нем в отличие от оз. Киву не выделяются каких-либо зон в толще со специфической гидрологией. В придонных водах оз. Байкал наряду с O_2 присутствует очень небольшое количество CH_4 и CO_2 . На большое количество N_2 не следует обращать внимания, так как он, несомненно, в основном воздушного происхождения. Количество CH_4 значительно возрастает сверху вниз, достигая 70 см³/л (см. рис. 31). Однако это, конечно, очень небольшая часть содержащегося в осадках CH_4 , о чем убедительно свидетельствуют следующие наблюдения.

Как показал В.С. Цветков, при подъеме грунтовой трубы и отворачивании наконечника последний с такой силой был вырван из рук, что, пролетев значительное расстояние, ударился о борт судна. Какого-либо интенсивного выделения газа из нижней части трубы не было отмечено. Что же касается верхней ее части, то, как считает В.С. Цветков, после вытекания из нее верхнего полужидкого слоя или началось интенсивное выделение газа. При поджоге он загорелся, причем длина языков пламени была около 25 см. Во избежание пожара на судне огонь был потушен, из трубы был выкат керн, отдельные куски этого керна закупорены в герметичные сосуды и в дальнейшем подвергнуты анализу.

Таблица 19

Химический состав газа и иловой

Глубина отбора проб, м	Количество остаточного пластового газа, см ³ /л	Состав газа, см ³ /л					
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	N ₂	H ₂	CO ₂
0 – 0,07	278,5	6,87	0,00120	Следы	55,06	1,196	215,4
0,7 – 1,5	222,4	17,54	0,00009	"	50,79	0,494	153,6
2,5 – 3,0	327,9	28,24	0,0010	"	78,43	7,95	213,3
4,5 – 5,0	349,7	36,98	0,0004	0,0002	74,27	0,810	237,7
7,5 – 8,0	432,9	48,65	0,00034	Следы	128,5	0,716	255,0
11,0 – 12,0	481,2	49,20	0,0015	"	111,7	0,751	319,6
13,0 – 14,0	420,1	28,39	0,00033	"	114,8	0,708	276,7

Примечание. Состав газа определяли Н.Д. Гритчина и Т.И. Сычева, состав воды —

Конечно, были проанализированы только остатки, и, вероятно, очень небольшие, CH₄, содержащегося в керне. Что же касается огромных количеств N₂, то он, безусловно, воздушного происхождения, так же, как, вероятно, и значительная часть CO₂, образовавшаяся в результате окисления воздушным O₂ органических соединений, содержащихся в кернах.

Вопрос о количестве и, главное, о форме нахождения CH₄, содержащегося в осадках оз. Байкал, может решаться, по нашему мнению, только однозначно. По крайней мере, в трубах, поднятых в глубоководных частях оз. Байкал, он находился в виде газогидратов, что подтверждается следующими фактами. Обильное выделение CH₄ из верхней части грунтовой трубы началось не сразу, а, как известно, для разложения газогидратов требуется некоторое время. Кроме того, А.Г. Ефремовой при осмотре осадков отмечалась "текстура взрыва", которая могла образоваться при разложении отдельных кристалликов газогидратов.

Оз. Находное (Владимирская область) характеризуется развитием мощной 17-метровой толщи сапропеля. Содержание ОВ в этой толще изменяется от 30 до 48 %, что обуславливает ее темно-бурый цвет. "Для сапропелей озера Находное характерна высокая железистость, однородное строение, преобладание остатков низких водорослей, сливная текстура. Лишь в самой верхней части здесь присутствовали единичные остатки высших растений" [Ефремова А.Г., Гритчина Н.Д., Сычева Т.И., 1980]. Далее же авторы пишут: "Самой характерной чертой сапропелевого осадка была его низкая газонасыщенность: на протяжении всего 17-метрового разреза авторами не было обнаружено ни одного кавернозного участка, не наблюдалось выхода газа ни из отверстия скважин, ни из керна. Отсутствие видимых газопроявлений свидетельствует о низкой концентрации малорастворимых газов, в том числе метана".

По поводу видимых газопроявлений следует отметить, что при принятом методе отбора кернов винтовым буром трудно обнаружить как газо-

воды в сапропелевых осадках оз. Находное

Соленость иловой воды, г/л	Состав иловой воды, г/л						
	SO ₄ ²⁻	HCO ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
1,64	0,83	0,09	0,24 0,09	0,09	0,28	0,6	Не опр.
1,54	0,75	0,09	0,24 0,06	0,09	0,31	0	Не опр.
1,68	0,76	0,15	0,27 0,05	0,09	0,36	0	
1,72	1,81	0,15	0,24 0,04	0,08	0,40	0	

Т.В. Левщенко и Г.А. Сиротина.

ые каверны, так и "пузыри" на поверхности керна. Однако произведенные анализы илов показывают, что в поднятых даже винтовым буром кернах содержалось большое количество газа (табл. 19), причем CH₄ до 49,2 см³/л, а CO₂ до 300 см³/л и более. При этом следует подчеркнуть, что основная часть CO₂ не могла образоваться за счет воздушного O₂ при откачке газов, так как количество N₂ относительно невелико. Следовательно, CO₂, несомненно, в большом количестве генерировался в осадке во время его формирования. Тяжелые УВГ содержатся в осадках в очень незначительных количествах. Кроме C₂H₆ и C₃H₈ других ТУ вообще не обнаружено.

Поразительно большим содержанием отличается H₂ – до 7,95 см³/л.

Вопрос о происхождении H₂ в осадках не может быть решен с полной достоверностью, однако наиболее просто объяснить его деятельностью водородгенерирующих микроорганизмов, пока еще очень плохо изученных. Причины обнаружения больших количеств H₂ в слое 2,5 – 3,0 м (см. табл. 19) непонятны. Для их выяснения нужны специальные исследования. О том, что в сапропелевых озерах может генерироваться большое количество CH₄, причем даже поверхностным слоем осадка, свидетельствуют результаты изучения А.А. Тополовым некоторых озер Читинской области. Проведенные эксперименты заключались в том, что на дно озера опускался конический колпак с отводом, из которого отбирался газ, выделяемый поверхностью осадка. В итоге было установлено, что в некоторые периоды времени 1 м² поверхности осадка сапропелевых озер генерировал до 2,4 л CH₄.

Соленость вод оз. Находное очень невелика – не превышает 1,72 г/л (см. табл. 19). Содержание сульфатов относительно высокое и примерно в 3 раза превышает содержание хлоридов, что вообще характерно для некоторых рек. Однако общая соленость значительно выше солености речных вод, что свидетельствует о формировании солевого режима вод

Таблица 20

Растворимость CH_4 (в л/л) в зависимости от температуры, давления и солености

Давление, МПа	Темпера							
	5	20	40	60	80	5	20	
	Пресная вод				Вода с соленостью			
5	1,9	1,360	1,074	0,952	0,861	1,5	1,232	
10	2,6	2,412	1,898	1,689	1,559	2,7	2,098	
20	4,7	3,778	3,032	2,760	2,620	3,9	3,305	
30	5,5	4,624	3,820	3,480	3,340	4,8	4,103	

оз. Находное в результате упаривания речных вод, которое в начале накопления исследуемых осадков было несколько более интенсивным, хотя, вероятно, в общем менялось незначительно, причем, возможно, и в обратную сторону, о чем говорит, например, большое количество хлоридов в слое 11–12 м.

АНАЛИЗ РАССМОТРЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

МАСШТАБЫ ГЕНЕРАЦИИ МЕТАНА

Наши сведения о генерации УВГ в современных осадках крайне ограничены, прежде всего из-за отсутствия данных о количественном содержании в них указанных газов. Объясняется это несовершенством применяемых методов отбора осадка. До сир пор не удалось внедрить метод отбора длинных – до 10 м – колонок осадка в полиэтиленовый рукав. Этот метод разработан во ВНИИГАЗе конструктором В.С. Суховым. Созданные в лаборатории А.А. Геодекяна в Институте океанологии им. Ширшова АН СССР и в лаборатории Ф.Г. Дадашева в Институте геологии им. Губкина АН АзССР грунтовые трубы длиной 1 м и меньше, герметически закрывающиеся еще в осадке, малопригодны для определения масштабов генерации УВГ на глубине, большей длины трубы.

Приводимые в настоящей работе данные о содержании газа в осадках Черного, Азовского и Каспийского морей, а также оз. Байкал характеризуют образцы, отобранные из относительно длинных поднятых колонок осадков, уже выдавленных из грунтовых трубок, т.е. отобранные негерметически. О значительных потерях газа в таких колонках свидетельствуют факты появления пузырей на их поверхности после выдавливания из грунтовых трубок, образования трещин вследствие особенно интенсивного выхода газа. На оз. Байкал из грунтовой трубы после подъема ее на судно обильно выделялся газ, который при поджигании горел продолжительное время, а в Азовском море при глубине его 11 м было вид-

Темпера, °C							
40	60	80	5	20	40	60	80
20 г/л				Вода с соленостью 100 г/л			
0,995	0,812	0,763	0,9	0,775	0,03	0,541	0,502
1,668	1,455	1,388	1,6	1,322	1,101	1,030	0,945
2,710	2,423	2,348	2,4	2,110	1,810	1,704	1,642
3,488	3,131	3,027	3,1	2,648	2,305	2,201	2,124

но обильное выделение газа из того места, куда была опущена грунтовая трубка, причем на поверхности моря образовался небольшой бурун.

Понятно, почему при анализе образцов из уже дегазированных кернов количество УВГ редко превышает 50 см³/л.

Кроме того, следует учесть, что в ряде поднятых колонок современных осадков были обнаружены газогидраты (или предполагалось их наличие) на значительных глубинах, например в Каспийском море на глубине примерно 500 м при давлении 5 МПа, на оз. Байкал на глубине 520–560 м при давлении 5,2–5,6 МПа, а на Черном море на глубине выше 2000 м при давлении более 20 МПа. Газогидраты могут образовываться лишь при наличии свободного газа, т.е. при содержании его большем, чем то, которое может раствориться в воде. Поэтому, зная растворимость CH_4 при различных условиях (табл. 20), легко определить, какое его количество должно содержаться в осадке, конечно, при этом следует учитывать пористость осадка, которая превышает 50 %.

Произведя несложные расчеты, получаем, что в Каспийском море на глубине примерно 500 м должно содержаться около 1 л CH_4 в 1 л осадка (а не 50 см³/л, как это установлено при анализе негерметически отобранных проб), а в Черном море на глубине 2000 м – примерно 1,5 л CH_4 в 1 л осадка (а не 100 см³/л).

Правда, при анализе герметически отобранных проб осадков в районе котловины Санта-Барбара на глубине 140 см от поверхности дна CH_4 отмечается в количестве всего лишь 240 см³/л (см. рис. 15), а во впадине Кариако даже на глубине выше 100 м содержание его немного больше 30 см³/л. Однако в настоящее время ясно только одно – масштабы генерации CH_4 весьма различны, причины же этого пока не установлены.

Из анализа осадков следует, что в верхней их части примерно до глубины 100 см CH_4 генерируется в значительно меньших количествах, в ряде случаев в неизмеримо меньших (см. рис. 29), чем в более глубоких слоях. При этом важно отметить, что какой-либо закономерности между глубиной и количеством генерируемого газа не наблюдается как в океанских бассейнах (см. рис. 13, 15), так и в Каспийском море (см. рис. 25, 26, 28, 29). По-видимому, каждый слой характеризуется своей биогео-

химической обстановкой, которая определяет масштаб генерации различных газов, поэтому рядом со слоем, содержащим значительное количество CH_4 , может располагаться слой с незначительным его количеством. Следовательно, говорить о какой-либо диффузии даже при указанных условиях не приходится. Особенно убедительным доказательством отсутствия диффузии служит тот факт, когда один слой характеризуется значительным содержанием ТУ, например C_2H_6 , а смежные пласти – в несколько раз меньшим (см. рис. 8).

Можно утверждать также, что количество ОВ в осадке не оказывает решающего влияния на масштаб генерации УВГ. Так, в новозвксинских отложениях черноморского бассейна, очень бедных ОВ, где C_{org} обычно составляет меньше 1 %, генерируется столь большое количество УВ, что образуются даже газогидраты (см. рис. 19). В то же время большое количество УВГ образуется в осадках Азовского моря, содержащих, по имеющимся данным, до 6 % C_{org} . Любопытно при этом отметить, что в древнечерноморских отложениях, содержащих большее по сравнению с новозвксинскими отложениями количество ОВ (см. рис. 20), содержание УВГ значительно меньше (см. рис. 19).

Непонятно также резкое различие в содержании УВГ и в отложениях, из которых исследовались герметически отобранные образцы: в скважине Кариако, пробуренной в океане, и в колонке, взятой в котловине Санта-Барбара. Различные масштабы генерации CH_4 и в сапропелевых осадках: в сапропеле оз. Находное обнаружено до $50 \text{ см}^3/\text{л}$ CH_4 ($\text{C}_{\text{org}} 30 - 48 \%$) и выше $300 \text{ см}^3/\text{л}$ CO_2 , в некоторых озерных илах, по данным Института биохимии и физиологии микроорганизмов АН СССР, в год генерируется до $400 \text{ см}^3/\text{л}$ CH_4 , в то время как в сапропеле Черного моря содержание его неизмеримо меньше – около $20 \text{ см}^3/\text{л}$ (см. рис. 19).

В настоящее время считается общепринятым, что генерация CH_4 сильно заторможена или не происходит вовсе в среде, зараженной H_2S . Однако не во всех случаях различий в количествах генерируемого CH_4 такое объяснение приемлемо, например, в скважине, исследованной М.В. Ивановым и др. (1980 г.) в Каспийском море, в условиях сероводородного заражения в интервалах 2,0 – 2,5 и 6,0 – 7,0 м отмечается значительная его генерация (см. рис. 29).

Интересно предположение о том, что в зависимости от интенсивности сульфатредукции, о чем можно судить по уменьшению сульфатности иловой воды, происходит большая или меньшая генерация CH_4 . Однако при детальном изучении скв. 5 Булла-море в Каспийском море выяснилось, что какой-либо четкой зависимости здесь не существует (см. рис. 28). При рассмотрении вопроса об интенсивности сульфатредукции очень важно обратить внимание на тот факт, что в ряде колонок осадков, в которых сверху вниз резко уменьшается содержание сульфатов (см. рис. 27), исчезает и $\text{Fe}_{\text{дир}}$. Такое парадоксальное явление связано, вероятно, с тем, что S из сульфатов выводится не обязательно в виде $\text{Fe}_{\text{дир}}$, а, возможно, в какой-то иной форме, иногда в виде элементарной S. Впрочем не нужно забывать, что распределение сульфатов и различных форм Fe изучалось по различным колонкам осадков, во всяком случае распределение сульфа-

тов в других колонках было не таким, как в упомянутой колонке (см. рис. 25, 26).

Возможно предположение, что в случае отложения осадков в условиях придонного сероводородного заражения масштабы генерации CH_4 были меньшими, чем в случае формирования их в окислительной обстановке, в последующем сменявшейся восстановительной (см. рис. 16). По-видимому, в последнем случае в аэробной зоне осадка в результате окисления ОВ кислородом, содержащимся в придонной воде, образовывалось огромное количество CO_2 , который, как известно, является основным продуктом, используемым метангенерирующими бактериями. В случае придонного сероводородного заражения при восстановлении сульфатов сульфатгенирующими бактериями также образуется CO_2 , но в меньшем количестве, несравнимом с количеством CO_2 , образующегося в аэробной зоне при окислении ОВ. Кроме того, в результате жизнедеятельности сульфатгенирующих микроорганизмов происходит разрушение сложных молекул ОВ и образуются более простые органические соединения типа ацетата, которые уже могут быть использованы метангенерирующими микроорганизмами. Подтверждением высказанного предположения может служить меньшее количество CH_4 в древнечерноморских слоях по сравнению с новозвксинскими (см. рис. 19), несмотря на неизмеримо большее количество ОВ в первых (см. рис. 20). Как уже указывалось, предполагается, что древнечерноморские отложения формировались в условиях придонного сероводородного заражения, а новозвксинские – в условиях нормального кислородного режима, о чем свидетельствует нахождение в них остатков бентосной фауны моллюсков и остракод. Возможно, таким же образом объясняется большее количество CH_4 в колонке осадка, взятой в районе Санта-Барбара, по сравнению с его количеством в отложениях скважины Кариако, которые формировались в условиях сероводородного заражения придонных вод.

При обсуждении вопроса о масштабе генерации CH_4 особое внимание следует обратить на гранулометрию осадков. В алевритовых отложениях всегда отмечается большее количество CH_4 , чем в глинистых, что можно объяснить большим объемом крупнопорового пространства в первых, так как для размещения генерирующихся флюидов необходимо достаточно место. Конечно, речь идет не просто об общей пористости осадка, а о пространстве, не занятом связанный водой. Большое количество CH_4 в алевритовых осадках может быть объяснено и отжимом в них CH_4 , образовавшегося в глинах. Возможно влияние обоих указанных факторов.

Достаточно крупные поры могут образовываться и в глинистых осадках на стадии раннего диагенеза, что было показано исследованиями Т.В. Дорофеева, Б.А. Лебедева и Г.В. Петрова (1979 г.) на примере баженовской свиты юрского возраста в Сибири. Возможно также формирование крупных пор в чистых известняках, к которым приурочено большое число газовых и нефтяных месторождений.

Предполагая, что в крупных порах происходит более глубокое разрушение сложных молекул ОВ, можно сделать следующее заключение:

нефть может образовываться в песчаниках, в которых поры существуют с седиментогенезом, а также в глинах, в которых поры формируются в раннем диагенезе. Вероятно, именно разрушением сложных молекул ОВ можно объяснить малое количество остаточного ОВ в песчаных осадках и его глубокую преобразованность. При рассмотрении вопроса о преобразовании ОВ в песчаных породах или, вернее, в породах с крупными порами следует иметь в виду, что породы, долго находившиеся в окисленной зоне, могут содержать почти полностью минерализованное ОВ, а те же породы, захоронившиеся в условиях сероводородного заражения, будут содержать глубоко преобразованное ОВ и большое количество УВ, в том числе и нефтяных.

По-видимому, в сапропелях морского типа, где C_{org} составляет примерно 10 % и выше, генерация CH_4 будет не столь интенсивной, если в раннем диагенезе в них не образовались поры.

В случае отсутствия пор, образовавшихся в раннем диагенезе, отложения, содержащие большое количество ОВ, сохраняют свой "углеводородный потенциал". Это различного возраста горючие сланцы, кумсовые отложения эоцена, доманиковые отложения девона и аналогичные им образования – "консерванты".

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА МЕТАНА

Очень сложен вопрос о причинах различного изотопного состава С в CH_4 в осадках и газовых месторождениях.

В настоящее время предполагается, что метангенерирующие бактерии используют в основном углекислоту. Последняя образуется в результате различных процессов: при окислении ОВ, редукции сульфатов, переходе бикарбонатов в карбонаты, ферментативном брожении ОВ и т.п. При этом изотопный состав С в CO_2 в зависимости от генезиса последнего нередко бывает резко различным, что не может не сказать на изотопном составе CH_4 . CH_4 может образоваться при реакции между CO_2 и H_2S , а также при участии метангенерирующих бактерий непосредственно из CO_2 и из сравнительно сложных молекул ОВ. Конечно, изотопный состав С в CH_4 будет различным в зависимости от происхождения CH_4 . В последнее время В.С. Лебедевым и Е.С. Панчевой (Тезисы докладов Всесоюзного совещания по геохимии углерода. АН СССР, 1981 г.) было показано, что CH_4 , генерируемый термофильными бактериями, изотопно более тяжелый, чем CH_4 , генерируемый иными группами бактерий, т.е. изотопный состав С в CH_4 зависит еще и от биоценоза бактерий, генерирующих CH_4 . Следует иметь в виду также возможность проявления изотопно-кинетического эффекта при разложении ТУ, в результате которого происходит облегчение изотопного состава С в CH_4 . При этом необходимо учитывать, что изотопно-кинетический эффект может проявляться не только на очень больших глубинах – свыше 4000 – 5000 м.

Таким образом, изотопный состав С в CH_4 очень трудно поддается расшифровке в смысле выявления причин его изменения, и поэтому

применяемые схемы генерации УВ, основанные на изучении этого показателя, например предложенная В.С. Лебедевым (см. рис. 1), вряд ли могут быть приняты.

СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ В ОСАДКАХ

Тяжелые УВГ в очень больших количествах нередко встречаются в отложениях различных типов (см. табл. 3, 10, 11, 15).

Прежде всего следует указать, что когда в пробах обнаруживается большое количество CH_4 , то содержание тяжелых УВГ обычно оказывается незначительным – тысячные или 10-тысячные доли процента от общего состава газа. Причем тяжелые УВГ представлены в основном C_2H_6 . Невольно возникает предположение о том, что преобладание тяжелых УВ обусловливается уходом CH_4 , миграционная способность которого несоизмеримо выше таковой более тяжелых УВГ и, естественно, еще более тяжелых нефтяных УВ, которые к тому же легко сорбируются минеральными частицами осадка. Однако такая простая схема дифференциального улавливания УВ различных типов неприемлема, поскольку в небольших колонках современных осадков встречаются слои с различным содержанием тяжелых УВГ. Следовательно, генерация УВ различных типов происходит в различных обстановках, которые могут очень быстро и притом кардинально изменяться.

В настоящее время существует мнение, что C_2H_6 образуется в качестве побочного продукта при разрушении крупных молекул ОВ сульфатредуцирующими микроорганизмами до ацетата, который уже потом используется метангенерирующими микроорганизмами. Это значит, что от интенсивности процесса сульфатредукции зависит более или менее глубокое разрушение крупных молекул ОВ, в результате которого отщепляются не только ацетат, но и другие органические соединения, в частности тяжелые УВ или такие органические соединения, которые в дальнейшем в результате жизнедеятельности еще плохо изученных микроорганизмов превращаются в УВ различных типов. Однако в действительности все обстоит не так. О степени сульфатредукции можно судить по большей или меньшей редукции сульфатов из поровой воды. При изучении же изменения содержания сульфатов в поровой воде, иногда до полного исчезновения их, как, например, в поровой воде отложений, вскрытых скв. 5 Булла-море (см. рис. 28), не наблюдается какой-либо зависимости между количеством сульфатов и составом УВГ. Такой зависимости не отмечается и по колонкам современных осадков, поднятых в Черном и Каспийском морях.

Предположение о том, что состав УВ зависит от состава захороненного ОВ или степени его метаморфизма до погружения в зону редукции, также не может быть принято, поскольку состав ОВ и степень его преобразованности зависят от многих причин. Не может быть подтверждено фактами, которые не вызывали бы сомнений, например, предположение о том, что гумусовое ОВ генерирует УВГ, а сапропелевое ОВ – нефтяные УВ. Так,

Таблица 21

Генерация УВ термофильными бактериями

Номер опыта	Продолжительность опыта, сут	Температура, °C	Количество выделившегося газа, см ³ /л	Содержание УВ, %	
				CH ₄	CH ₄
1	15	65	91	66,8	33,2
2	50	32	3	98,7	1,3
3	52	18	2	—	—
4*	15	65	100	86,9	13,1
5*	50	32	4	—	—
6*	53	18	14	99,5	0,5

* Опыты 4 – 6 проведены в минеральной среде Баркера.

последних наступает после интенсивной жизнедеятельности сероводородогенерирующих бактерий. При этом генерация ТУ возможна лишь в среде, в которой нет свободного CH₄, что может быть связано с его малой генерацией или с уходом из газопроизводящего пласта. Следовательно, большое количество CH₄ будет препятствовать жизнедеятельности микроорганизмов, генерирующих ТУ, так же, как большое количество H₂S, препятствует жизнедеятельности метангенерирующих микроорганизмов. Однако обнаружение тяжелых УВ в первые периоды накопления осадков, например, в поверхностных слоях Южного Каспия (см. табл. 3), причем в тех слоях, где вообще мало УВГ, в том числе и CH₄, свидетельствует о том, что, вероятно, не только термофильные микроорганизмы могут генерировать ТУ.

Из приведенных материалов о жизнедеятельности термофильных бактерий вытекает следующий вывод: если термофильные бактерии установлены в газоносных отложениях какого-либо района, то можно предполагать наличие в этом районе (как и в других, в которых температура превышает 50 °C) залежей нефтей или конденсатов, или УВГ с очень высоким содержанием тяжелых УВГ. Однако такой закономерности не наблюдается. Следовательно, роль термофильных микроорганизмов в генерации ТУ нельзя считать выясненной.

Вопрос об условиях генерации только CH₄ или CH₄ и большого количества ТУ вплоть до нефтяных, остается пока не решенным. Ясно только одно, что степень погруженности осадочных пород на большую или меньшую глубину, а следовательно, испытываемые ими большие давления или сравнительно высокие температуры, даже свыше 100 °C, не могут влиять на образование тех или иных УВ. В указанных условиях осадки опускаются ниже границы возможной жизнедеятельности любых микроорганизмов, а оставшееся, не использованное последними ОВ, не может служить материалом для генерации каких-либо УВ. Для этого нужны гораздо более высокие температуры и значительно большие давления, чем наблюдаемые в осадочном чехле, т.е. нужны условия, при которых могут

в газе хадумских отложений Северного Кавказа (Северо-Ставропольское месторождение) содержится очень мало тяжелых УВГ, иногда они вообще отсутствуют. Однако представить себе, что для хадумских отложений характерно гумусовое ОВ, практически невозможно, так как они формировались в условиях нормально соленого бассейна океанского типа. Можно указать также на сапропелевые осадки оз. Находное (см. табл. 19), в которых практически генерировался лишь CH₄.

Нельзя признать фактором, определяющим генерацию тех или иных УВ, и степень погружения осадка. Так, в разрезе скв. 5 Булла-море глубиной 1800 м каких-либо различий в составе УВГ отметить не удалось. Кроме того, в некоторых разрезах верхнеплиоценовых отложений Аппеннина, причем на меньшей глубине, были обнаружены газы с большим содержанием ТУ (см. табл. 1) и легких "белых" и "красных" нефтей. Большой интерес в этом отношении представляют результаты газометрии Бейсугской скв. 15. Здесь установлено неоднократное чередование слоев, содержащих CH₄ с весьма различным количеством ТУ. Некоторыми исследователями такое явление трактуется как чередование "катагенеза" и "диагенеза", причем на наибольших глубинах, достигнутых этой скважиной (1500 – 1700 м), установлена диагенетическая стадия, если считать, что она отличается от катагенетической малым содержанием тяжелых УВГ. Последнее положение, конечно, принять нельзя, так как в этом случае придется считать, что в некоторых районах катагенез начинается с современных осадков (см. табл. 3).

Рассмотрим еще одну гипотезу вероятной генерации ТУ, в том числе и тяжелых УВГ.

Как уже отмечалось, для образования больших количеств даже CH₄ необходимо достаточное количество крупных пор в породе. Малые их размеры наряду с большой сорбционной емкостью могут объяснить сравнительно незначительное содержание CH₄ даже в сапропелях, т.е. в осадках с большим количеством ОВ. Что же касается ТУ, то их образование, возможно, связано с более глубоким расщеплением сложных крупных молекул ОВ, для чего необходимо большее поровое пространство или, вернее, более крупные поры, которые могут быть лишь в алевритах и песках. Поэтому только в таких порах могут в значительном количестве генерироваться ТУ под воздействием еще плохо изученных микроорганизмов. Конечно, возможно их образование при наличии достаточно крупных пор и под воздействием сульфатредуцирующих микроорганизмов, но это тоже только предположение.

В последнее время появились сообщения В.С. Лебедева, Е.С. Панцхавы (Тезисы докладов Всесоюзного совещания по геохимии углерода. АН СССР, 1981 г.) о термофильной микрофлоре с оптимумом развития 50 – 70 °C, генерирующей не только CH₄, но и ТУ. Данные, полученные в результате экспериментов В.Е. Денисенко, Е.В. Стадника, А.А. Филимоновой, приведены в табл. 21.

Возможность генерации ТУ термофильными бактериями, в свою очередь, предполагает, что их жизнедеятельность начинается после жизнедеятельности метангенерирующих бактерий, так же, как жизнедеятельность

образовываться любые УВ из любых соединений, имеющих в своем составе С и Н₂. Такой путь генерации УВ предполагается глубинной гипотезой, в принципе возможной, но пока еще не доказанной. При этом, по нашему мнению, гипотезы глубинного и биохимического образования УВ не противоречат одна другой и не исключают друг друга.

Подводя итоги всему сказанному о формировании различных типов УВ, можно принять лишь следующие положения.

1. В большом количестве CH₄ начинает генерироваться уже на глубинах нескольких метров в результате деятельности метаногенерирующих микроорганизмов. Нижний предел интенсивной деятельности указанных микроорганизмов не установлен.

2. Каждый слой осадков формируется в особой биогеохимической обстановке, о чем свидетельствуют различия в содержании сульфатов в поровой воде, в составе УВГ и их количестве, в содержании ОВ и т.п.

3. Значительные количества ТУ нельзя объяснить их диффузией из глубоко погруженных отложений, поскольку даже в смежных слоях в одной колонке осадка газы различаются по содержанию ТУ.

4. Значительное содержание нефтяных УВ, иногда вместе с большим количеством CH₄, возможно только в слоях, характеризующихся крупными размерами пор и отлагавшихся в условиях придонного сероводородного заражения или быстро погружавшихся в зону сероводородного заражения, если они формировались при нормальном, т.е. кислородном, режиме придонных вод.

Все сказанное ни в коей мере не относится к уже образованным УВ, метаморфизация которых возможна уже при сравнительно небольшом погружении содержащих их осадков, когда температура и давление будут уже значительными. Но УВ, образовавшиеся в начале литогенеза, практически могут быть обнаружены на любой глубине вследствие погребения осадков.

ИЗУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

К.Ф. Родионова, Е.П. Шишенина и другие исследователи пришли к выводу, что преобразование рассеянного ОВ зависит в основном не от глубины погружения осадков, а от фаций, в которых они формировались. Установлено, что наиболее преобразованное ОВ содержится в песчаных фациях, а наименее преобразованное – в сапропелях. Все типы осадков, формировавшихся в условиях придонного сероводородного заражения, по-видимому, содержат менее преобразованное ОВ по сравнению с ОВ осадков, образовавшихся в условиях нормального, кислородного режима придонных вод.

Образование залежей нефти и газа осуществляется только в песчано-алевритовых слоях и в глинистых отложениях, в которых на стадии раннего диагенеза возникают крупные поры. Отсюда следует, что обнаружение большого количества УВ различных типов в глинистых осадках еще не дает оснований рассматривать их в качестве нефте- или газопроизводящих. Больше того, обнаруживая, скажем, нефтяные УВ в каких-либо отло-

жениях, можно говорить о том, что углеводородный потенциал этих отложений не реализован, а следовательно, эти отложения не могут относиться к нефтепроизводящим. Ярким примером подобных отложений являются слои доманика, кумская свита и иные, аналогичные им. В глинистых осадках, содержащих незначительное количество ОВ, различия ОВ из разных слоев определяются не только погружением этих слоев на большую или меньшую глубину и даже не их фациальными условиями, а более тонкими изменениями его в процессе осадконакопления, которые в общем виде зависят не от биогеохимической фации, а от биогеохимического ценоза.

О справедливости сказанного свидетельствуют результаты изучения ОВ в осадках новозвексинского и черноморского горизонтов. Напомним, что первые в современном Черном море залегают под черноморскими осадками на глубине нескольких метров.

Так, А.А. Ильина (1975 г.) в работе, посвященной характеристике битуминозных компонентов ОВ современных осадков по данным люминесцентно-спектрального анализа, указывает, что в некоторых образцах новозвексинских отложений из глубоководных участков Черного моря (глубины 2150, 1800, 1950 м) обнаружены нефтяные люмогены. Автор справедливо ставит вопрос о том, "... когда же и при каких условиях в погребенных осадках возникает весь комплекс компонентов, присущих нефти?" Далее она отмечает, что нефтяные люмогены не были установлены в экстрактах илов "чистых", не загрязненных нефтепродуктами водоемов, и обнаружены в илах оз. Аджиголь, загрязненного нефтепродуктами, а также Геленджикской и Новороссийской бухт. В то же время нефтяные люмогены были выявлены и в илах вблизи о-ва Шпицберген, где предполагать загрязнение илов нефтепродуктами весьма трудно. А.А. Ильина также сообщает, что в сланцах, обогащенных ОВ (кумская свита эоцен, доманик девона и др.), установлены явные признаки типичных нефтеподобных компонентов, которые отсутствуют в сланцах буроугольной стадии метаморфизма различного возраста от палеогена до кембра. Что же касается углей, то в них лишь на стадии Д появляются нефтяные компоненты.

На большую преобразованность ОВ новозвексинских отложений по сравнению с черноморскими указывает и В.С. Меламедова (1975 г.). Она пишет, что в глинистых илах из современных отложений на континентальном склоне, где условия более благоприятны для преобразования ОВ, чем условия глубоководного ложа, максимум в распределении *n*-алканов в отдельных случаях приходится на C₁₇–C₁₈. Для глинистых илов новозвексинских отложений, самых древних из числа изученных морских осадков, также прослеживается снижение значений НЧ/Ч до 2,4 и смещение максимума к C₁₇. Наименее превращенное ОВ определено в сапропелевых илах: в распределении *n*-алканов в маслах ХБА максимум падает на C₃₁, величина НЧ/Ч достигает предельно высокого значения – 5,6–7,7. Любопытно отметить, что В.С. Меламедова, изучая ОВ из палеогеновых и миоценовых отложений Северо-Устюртского прогиба, также указывает на низкую преобразованность ОВ, которое, однако, в отдельных образцах чеганской свиты (эоцен – нижний олигоцен) значительно

преобразовано: отношение НЧ/Ч равно 1,3 – 1,5, максимумы в распределении α -алканов приходятся на C_{21} , C_{23} .

Для большинства образцов из чеганской свиты характерно менее преобразованное ОВ: величина НЧ/Ч близка к 2, максимумы в распределении α -алканов падают на C_{17} , C_{18} , C_{21} . В вышерасположенных отложениях (олигоцен – нижний миоцен) оно находится на самых ранних стадиях преобразования: НЧ/Ч составляет 4,9, максимум в распределении α -алканов приходится на C_{27} – C_{29} . Таким образом, создается впечатление, что ОВ в палеоген-миоценовых отложениях в общем менее преобразовано, чем в современных осадках Черного моря.

Следует, однако, отметить, что данные В.С. Меламедовой об ОВ осадков Черного моря противоречат материалам, приводимым Т.Н. Дюжиновой, К.Ф. Родионовой, Ю.Н. Гурским (1975 г.). Согласно указанным исследователям, в черноморских осадках отношение НЧ/Ч равно 2,05 – 3,26, а в сапропелевом илу – 1,21. Кривые распределения α -парафинов в черноморских отложениях ломаные с максимумами, приходящимися на C_{31} , в сапропелевом илу – пологая, а максимум приходится на C_{23} . В новозэвксинских отложениях отношение НЧ/Ч составляет 4,17. Кривая распределения α -парафинов ломаная с резко выраженным максимумом, падающим на C_{29} , C_{31} (рис. 32). В заключение Т.Н. Дюжинова, К.Ф. Родионова, Ю.Н. Гурского (1975 г.) пишут: "Полученные данные свидетельствуют в пользу представления о том, что процессы нефтеобразования начинаются на биохимической стадии преобразования ОВ морских осадков".

Таким образом, на основании приведенных материалов об ОВ современных осадков можно сделать вывод о том, что каждый слой даже одних и тех же отложений характеризуется резко различными битуминологическими показателями и судить о степени метаморфизма ОВ в зависимости от глубины погружения содержащих его отложений очень трудно, вернее, невозможно. Попытки установить такую зависимость могут привести к заключению о том, что ОВ, например, чеганской свиты (эоцен) менее метаморфизовано, чем ОВ современных осадков Черного моря.

Итак, характер ОВ в первую очередь определяется биогеохимическими условиями формирования отложений, которые могут быстро изменяться как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении.

Основной задачей дальнейших исследований должно стать выявление причин той или иной характеристики ОВ, т.е. геологическая интерпретация битуминологических исследований. Пора, наконец, отказаться от примитивного представления о том, что в любом разрезе различия характера ОВ в осадках, погруженных на разные глубины, обусловлены большей метаморфизацией ОВ в более погруженных осадках. Лишь для пород, формировавшихся в строго однотипной обстановке, например для каменных углей, можно уловить изменения ОВ, связанные со степенью его метаморфизма.

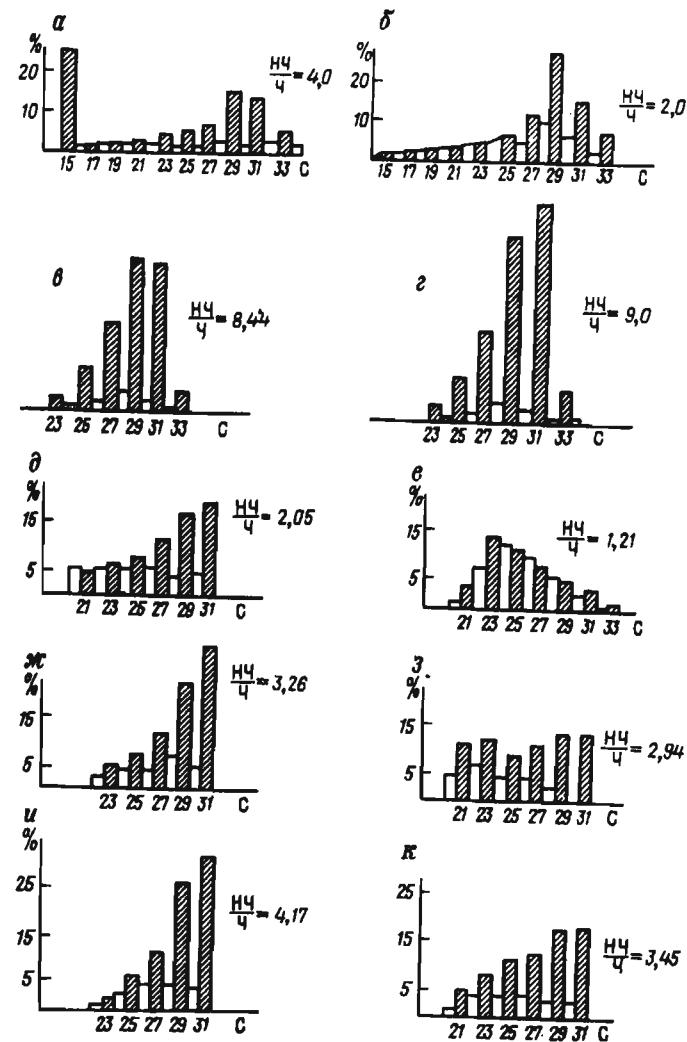


Рис. 32. Содержание (в %) α -алканов с разным числом атомов С в современных отложениях

Данные Дж. Филиппи: а – канал Сан-Педро; б – бассейн Санта-Барбара. Данные Дж. Ханта по черноморским отложениям Черного моря: в – станция № 1474, глубина отбора проб 50 см; г – станция № 1661, глубина 59 – 65 см. Данные К.Ф. Родионовой по черноморским отложениям Черного моря: д – станция № 118, щельф, глубина 57 – 105 см; е – то же, глубина 105 – 172 см; ж – то же, глубина 172 – 213 см. Данные К.Ф. Родионовой по новозэвксинским отложениям Черного моря: з – станция № 109, континентальный склон, глубина 85 – 95 см; и – то же, глубина 103 – 150 см; к – то же, глубина 210 – 276 см

ПЕРВИЧНАЯ МИГРАЦИЯ МЕТАНА

При рассмотрении вопроса о масштабах генерации УВГ в глинистых осадках обязательно нужно принимать во внимание тот факт, что при малейшем нарушении строго горизонтального положения все флюиды, в первую очередь CH_4 , начинают мигрировать вверх по восстанию пластов. В результате на более приподнятых участках дна всегда обнаруживается гораздо большее количество УВГ, особенно CH_4 . Возможно, этим можно объяснить большое содержание CH_4 при очень малом количестве тяжелых УВГ в осадке, поднятом на станции № 4 в Каспийском море (см. табл. 15). Поэтому можно предполагать огромное содержание CH_4 в колонке, поднятой на станции № 15 в Каспийском море (см. рис. 25), несмотря на очень малое содержание газов в ряде взятой колонки осадков, на поверхности которых совсем не образовывалось "пузырей" (свидетельствующих о большом количестве газов).

По данным американских исследователей, газогидраты в Мировом океане обнаружаются только в относительно приподнятых участках. Согласно нашим представлениям, такое явление вполне объяснимо. Газы, в первую очередь CH_4 , даже на первых этапах осадконакопления мигрируют вверх по восстанию пород, а поэтому на приподнятых участках дна они содержатся в большом количестве, по-видимому, достаточном для перенасыщения поровой воды и, следовательно, для гидратообразования.

При миграции УВГ вверх по восстанию пластов, несомненно, происходит их дифференциация и этим в ряде случаев можно объяснить незначительное содержание тяжелых УВГ в районах, где CH_4 обнаружен в больших количествах.

Что касается песчаных слоев, то в них миграция газов вверх по восстанию пластов каких-либо доказательств не требует.

Вертикальную же миграцию УВГ, которую обычно представляют как диффузию газов, уловить не удается. В самом деле, рассматривая, например, результаты газового каротажа скв. 5 Булла-море (см. рис. 28), можем отметить, что каждый пласт имеет свою газовую характеристику даже по содержанию CH_4 . Материалы газового каротажа Бейсугской скв. 15 свидетельствуют о резких различиях в составе газов даже в смежных слоях (см. рис. 8). Любопытно отметить, что в отложениях оз. Находное в одном слое было обнаружено столь высокое содержание H_2 (см. табл. 19), какого не было установлено ни в выше-, ни в нижезалегающих слоях. Этот факт свидетельствует о том, что не только CH_4 , но и H_2 не мигрирует в вертикальном направлении.

ГАЗОГИДРАТЫ

В последнее десятилетие вопрос о газогидратах в морских акваториях стал широко обсуждаться в связи с тем, что в такой форме может находиться огромное количество УВГ, в основном CH_4 . По расчетам А.А. Трофимчука, Н.В. Черского и В.Н. Царева (1975 г.) в зоне гидратообразования

содержится в гидратном состоянии свыше 10^{18} млрд. м³ CH_4 . Поскольку, по данным этих же авторов, количество природного газа во всей литосфере и гидросфере Земли составляет 1/6 этой величины, то вполне понятен тот интерес, который возбуждает вопрос о распространении газогидратов в современных акваториях.

Вопрос о возможности образования газогидратов на дне морских бассейнов обсуждался уже давно. Еще В.И. Вернадский предполагал образование их на дне глубоководных областей Мирового океана, но в дальнейшем он отказался от этого предположения, считая, что если температура и давление на дне глубоководных областей Мирового океана благоприятны для образования газогидратов, то количество газов в придонных водах недостаточно для этого. По-видимому, первым на возможность образования газогидратов на дне Мирового океана указал В.А. Соколов (1966 г.). Однако нельзя принять, что на дне Мирового океана могло быть достаточное для образования газогидратов количество газов.

Большой интерес представляет также исследование возможности образования газогидратов в толще осадочных пород в северных областях под зонами вечномерзлых пород, где температуры могли быть достаточно низкими, а давления достаточно высокими. Предположение об этом впервые было высказано Н.А. Стрижовым (1956 г.). Оно блестяще подтвердилось открытием в 1970 г. Мессояхского месторождения в Западной Сибири, где было обнаружено несколько десятков миллиардов кубических метров газа в газогидратном состоянии. Позднее аналогичные месторождения были открыты и в других областях Арктики [Milton D.I., 1976].

Нам представляется необходимым четко отличать газогидраты газовых залежей в Арктике, в которых газ в пластах перешел в гидратное состояние в последующее после образования газовых залежей время, от газогидратов, образующихся в современных акваториях, где генерирующийся газ непосредственно переходит в газогидратное состояние. При этом нужно сразу же оговориться, что до настоящего времени нигде не были обнаружены газогидраты на дне акваторий, где они и не могут образоваться по причине, уже указанной В.И. Вернадским. Газогидраты могут генерироваться только в осадках, хотя и на небольшой глубине от поверхности дна.

Первой достоверной находкой газогидратов в морских осадках следует считать обнаружение литологом С.П. Петелиным мелких кристаллов в осадках Тихого океана во время рейса судна "Витязь" в 1957 г. Эти кристаллы, по сообщению И.Н. Богданова, очень быстро испарялись, а поэтому было высказано предположение, что они являются кристаллами каких-то летучих солей. Нет сомнений в том, что кристаллы газогидратов встречались и в других колонках современных отложений, но на них не обращалось внимание или же они рассматривались в качестве мелких кристаллических льда, угольной кислоты или каких-либо иных летучих соединений. Так например, в новозвездинских отложениях уже давно в кавернах отмечались мелкокристаллические агрегаты, напоминающие иней, которые выстилали внутренность каверн, но обычно считалось,

что это кристаллики льда или угольной кислоты. Лишь в 1972 г. было высказано предположение о том, что они представляют собой газогидраты [Жижченко Б.П., Ефремова А.Г., 1972]. Наличие газогидратов в современных отложениях, поднимаемых грунтовыми трубками с судов в различных бассейнах, может быть установлено не только в результате обнаружения их кристаллов в осадках (см. рис. 17), но и по косвенным данным. Например, по сообщению А.П. Лисицына, часто керны, помещающиеся в холодильник в герметических сосудах непосредственно после их подъема, через небольшой промежуток времени "взрываются" (Б.П. Жижченко, 1977 г.). Это явление можно объяснить только разложением газогидратов, содержащихся в кернах, на что необходимо определенное время.

На присутствие газогидратов в осадке указывает также выход из поднятых грунтовых трубок газа в таком изобилии, что он выделяется в виде струи, которая горит продолжительное время. Такое явление наблюдалось при изучении осадков в оз. Байкал (см. рис. 29), а также в Каспийском море (по данным Л.М. Зорькина и В.И. Багирова). Кроме того, нередко поднятый керн покрывается "пузырями" в результате обильного выхода газа, причем "пузырение" продолжается в течение 20 мин и более. О наличии газогидратов в поднятом керне свидетельствует и образование все расширяющихся трещин, которые обязаны своим происхождением обильному выходу газов, в основном CH_4 (см. рис. 25).

Во всех перечисленных случаях кристаллы газогидратов не были обнаружены, а анализы газов из сильногазирующих кернов показывали относительно небольшое содержание CH_4 , так как он вышел из образцов еще до закупорки их в герметичные сосуды.

Широкое развитие газогидратов CH_4 во многих районах Мирового океана в настоящее время не вызывает сомнений у исследователей США и по вопросу об их распространении и геофизических методах определения районов их развития существует уже обширная литература. Геофизические методы обнаружения зоны гидратообразования основаны на том, что слои, содержащие газы в состоянии гидратов, при геофизических исследованиях выделяются как слои более жесткие по сравнению со слоями, содержащими газ в свободном состоянии.

При обсуждении вопроса об образовании зоны гидратообразования как советскими, так и американскими исследователями делается неправильное, по нашему мнению, допущение о том, что гидраты образуются за счет газов, диффундирующих снизу. У нас нет каких-либо оснований предполагать поступление снизу газов как глубинного происхождения, так и генерировавшихся в осадочной толще. По-видимому, гидраты газов могут образоваться только из газов, генерируемых в зоне гидратообразования или же поступающих в эту зону в результате миграции по плоскостям напластования вверх по восстанию пород из тех областей, в которых по тем или иным причинам невозможно гидратообразование. Поэтому нам представляется вполне понятным и закономерным, что зоны гидратообразования фиксируются только на относительно приподнятых участках dna Мирового океана.

При решении вопроса об областях развития газогидратов в конечном итоге возможен упрощенный подход. В самом деле, если газогидраты, например, в Каспийском море могут образовываться, начиная с глубины 400 м (см. рис. 21), примерно так же, как и в Черном море, то все осадки, расположенные глубже, должны содержать CH_4 в виде газогидратов, причем до глубины, где газогидраты, даже образовавшиеся ранее, в результате опускания распадаются вследствие высокой температуры, которая постепенно возрастает сверху вниз в соответствии с величиной температурного градиента в изучаемой области. Однако все это верно лишь при условии, что осадки на глубине ниже 400 м содержат такое количество газов, что они могут находиться в свободном, а не в растворенном состоянии. Возможно, что в осадках, расположенных ниже верхней границы зоны вероятного гидратообразования, генерируется в общем достаточное для образования газогидратов количество газов, но не нужно забывать о том, что все флюиды, в том числе и газы, по мере накопления осадков отжимаются вверх по восстанию пластов, в результате чего оставшееся их количество может оказаться недостаточным для образования газогидратов. Вероятно, именно этим можно объяснить очень малое количество газов в большинстве колонок осадков, поднятых со значительных глубин Каспийского моря. Что же касается колонок, в которых обнаружено большое содержание УВГ (см. табл. 15, станция № 4), то, возможно, оно связано с образованием поднятия грязевого вулкана: поступающие по плоскостям напластования в верхнюю его часть газы обогащают придонные слои осадков, где и возможно образование газогидратов. Таким же образом можно объяснить и вероятность образования газогидратов в районе станции № 15 (см. рис. 25). Факт обнаружения газогидратов, образующихся за счет газов, поступающих снизу в результате проявления грязевого вулканизма (см. рис. 30), не вызывает сомнения, но всегда нужно помнить, что составы газов и поровых вод в таком районе будут резко отличаться от составов газов и поровых вод в ненарушенных осадках.

Исходя из высказанных соображений, можно предположить, что гидраты должны образовываться в зоне гидратообразования, главным образом на склонах водоемов, где происходят не только значительная генерация УВ, но и увеличение их количества за счет боковой миграции по плоскостям напластования из нижерасположенных участков. Данным представлениям противоречит факт обнаружения газогидратов в котловине Черного моря в новозвексинских отложениях. Однако в этих отложениях встречены газогидраты особого типа: в виде инея, выстилающего полости газовых каверн. Поскольку новозвексинские отложения, залегающие ныне на глубине, иногда превышающей 2000 м, формировались в мелководных условиях и, вероятно, в зоне интенсивного газообразования, можно предположить, что после быстрого их опускания, глубже верхней границы зоны гидратообразования, газогидраты в них образовались только за счет того количества газов, которое они содержали.

Газогидратообразование, безусловно, имеет большое значение в формировании газовых залежей. В самом деле, если бы УВГ, генерируемые на склонах водоемов, по мере накопления осадков беспрепятственно

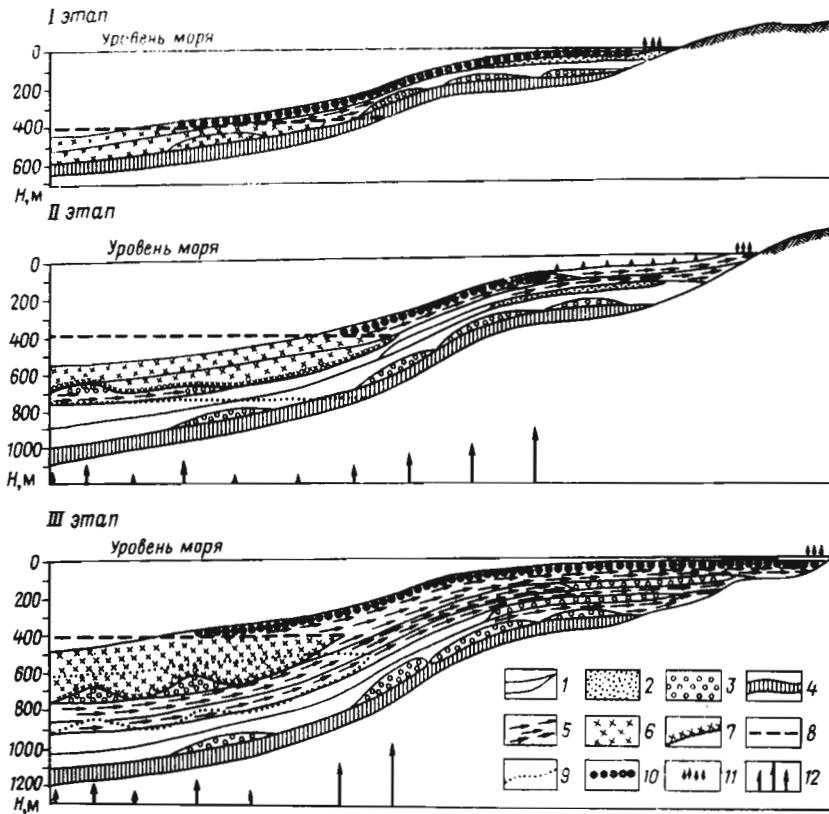


Рис. 33. Принципиальная схема генерации, миграции и аккумуляции УВГ в газоизделяющих отложениях.

1 – глины; 2 – пески; 3 – пески газоносные; 4 – негазопроизводящие осадки; 5 – направление миграции газов по плоскостям напластования вверх по восстанию пластов; 6 – газогидраты; границы зоны гидратообразования: 7 – нижняя, 8 – верхняя, 9 – в предшествующее время; 10 – зона образования биохимических газов; 11 – выход биохимических газов в придонную воду и в атмосферу; 12 – интенсивность теплового потока

мигрировали вверх по восстанию, не встречая каких-либо ловушек, они выходили бы в придонную воду и безвозвратно терялись. Если же на их пути встречается зона гидратообразования, то они накапливаются в ней (рис. 33). Когда эта зона по мере накопления осадков опускается вниз и входит в область высоких температур, где газогидраты распадаются, то вновь образовавшиеся газы опять начинают миграцию по плоскостям напластования вверх по восстанию пород. Однако к этому времени в отно-

сительно мелководной зоне уже могли сформироваться ловушки различных типов, а именно стратиграфические, фациальные и даже тектонические, которые будут заполняться газами, мигрирующими из более погруженных участков. Газовые залежи могут формироваться также и ниже зоны газогидратообразования, поскольку нижняя поверхность ее не во всех районах залегает на одной глубине (см. рис. 33), поэтому в повышенных участках этой зоны могут образовываться скопления газов, для которых нижняя ее поверхность будет служить покрышкой.

Проблема использования громадных количеств CH_4 , содержащегося в газогидратных зонах, настолько сложна, что пока не видно даже путей ее решения. В самом деле, извлечение непосредственно газогидратов из зоны гидратообразования невозможно. В процессе извлечения газогидрат будет переходить в обычной газ, причем количество добываемого газа будет ничтожным в связи с тем, что переводить в газ гидраты в газогидратной зоне можно только в пределах очень небольшого участка, причем при бурении скважин в этой зоне они будут забиваться осадками, которые скреплялись газогидратами. В этом отношении следует учесть опыт эксплуатации пластов с газогидратами на Мессояхском месторождении в Западной Сибири, где при закачке ингибитора, разрушающего гидраты, в скважину поступало такое количество пород, что она быстро выходила из строя. В результате было признано целесообразным при разработке указанного месторождения пласти с газогидратами перекрывать и эксплуатировать только те пласти, в которых газогидраты отсутствуют.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

На основании изучения УВГ в современных осадках было установлено, что даже на первых этапах литогенеза генерируется большое их количество, которое захороняется в осадках, причем не только в растворенном, но и в свободном состоянии. Это позволяет утверждать, что газовые залежи могут образовываться даже в неглубоко погруженных слоях. Наиболее благоприятными для открытия газовых залежей в неглубоко погруженных осадках, по нашему мнению, являются ныне растущие структуры антиклинального типа и при этом недренированные, к которым относится большинство структур в современных акваториях, например в северо-западной части Черного моря, в Азовском море, в Бакинском архипелаге Каспия и в других морях. Обнаружение таких залежей затрудняется из-за небольшого давления в них, вследствие чего они не проявляются при бурении, а также нередко из-за приуроченности их к слоям, которые плохо выделяются на электрокаротажных диаграммах (например, чередующиеся алевриты и глины), особенно когда продуктивные пласти содержат большое количество глауконитов, как, в частности, среднезоценовые отложения, широко развитые в Предкавказье. Так, на электрокаротажных

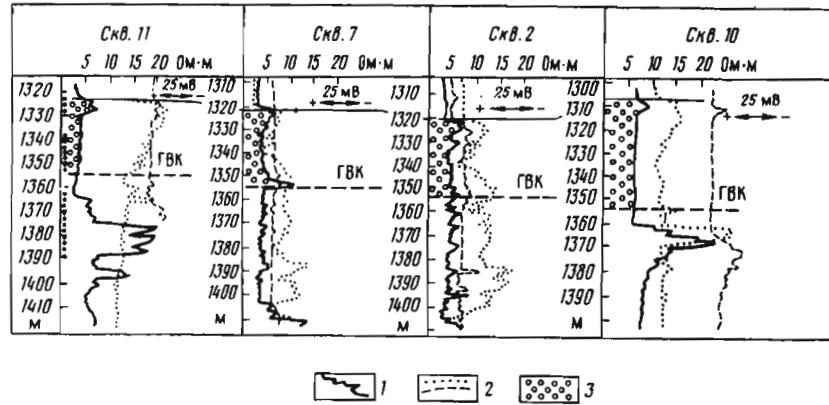


Рис. 34. Газоносность эоценовых отложений на Бейсугском месторождении.

Кривые: 1 – КС, 2 – ПС; 3 – газовая залежь

диаграммах некоторых скважин Бейсугского месторождения эоценовая газовая залежь совершенно не выражена (рис. 34). Еще более показательны залежи УВГ на Бейсугской структуре, приуроченные к караганским и сарматским отложениям. На электрокаротажных диаграммах они также не отражались, а поэтому никогда не опробовались. После проведения газометрии глинистого раствора в скв. 15 четко выявилась караганская и была намечена сарматская газовые залежи (рис. 35).

В дальнейшем по рекомендации ВНИИГаза была специально пробурена Бейсугская скв. 45, которая дала промышленный приток газа из караганских отложений дебитом 16 тыс. м³/сут через штуцер диаметром 4 мм при давлениях на устье: $p_{\text{тр}} = 5,5$ МПа, $p_{\text{затр}} = 6,8$ МПа. Таким образом, была открыта новая газовая залежь в неогеновых отложениях, которые ранее считались малоперспективными.

При опробовании по рекомендации ВНИИГаза вышележащих сарматских отложений в Западно-Бейсугской скв. 3 в Азовском море был получен промышленный приток газа дебитом 28 тыс. м³/сут через 6-мм штуцер при давлениях на устье: $p_{\text{тр}} = 4,4$ МПа, $p_{\text{затр}} = 5,3$ МПа.

На основании полученных положительных данных по выявлению залежей газа диагенетического типа в неогеновых отложениях в Бейсугском районе Азовского моря принято решение: при благоприятных геолого-тектонических условиях и особенно в акваториях Азовского и Черного морей производить газометрию глинистого раствора и опробование молодых отложений, которые рекомендованы ВНИИГазом для исследования.

Конечно, поиски газовых залежей следует вести не только в акваториях Черного и Азовского морей, но и в других областях широкого развития неглубоко погруженных отложений, в частности в плиоценовых и четвертичных отложениях Азербайджана, Северного Прикаспия, Затеречной равнины и т.п. При этом следует обращать внимание не только на

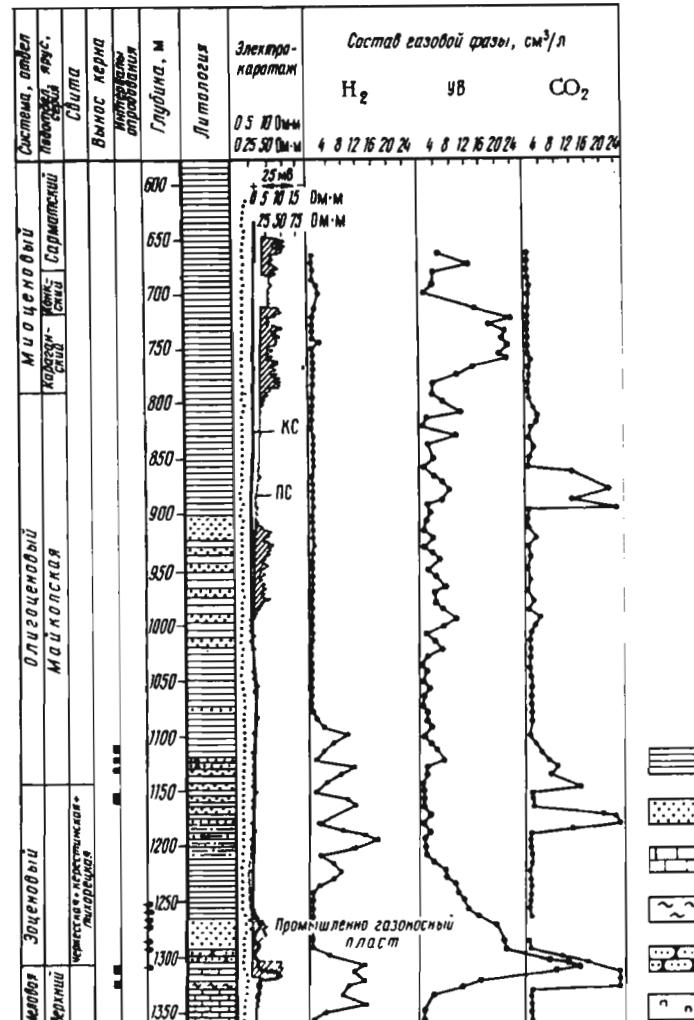


Рис. 35. Газометрия глинистого раствора в Бейсугской скв. 15. Составил Н.Р. Шорхов.

1 – бескарбонатные глины; 2 – пески; 3 – известняки; 4 – доломиты; 5 – песчаники; 6 – пирит

молодые неглубоко погруженные отложения, но и на относительно древние, например на неглубоко погруженные отложения палеогена в северной части Предкавказья.

Открытие газовых залежей, не выявляемых на обычных электрокаро-

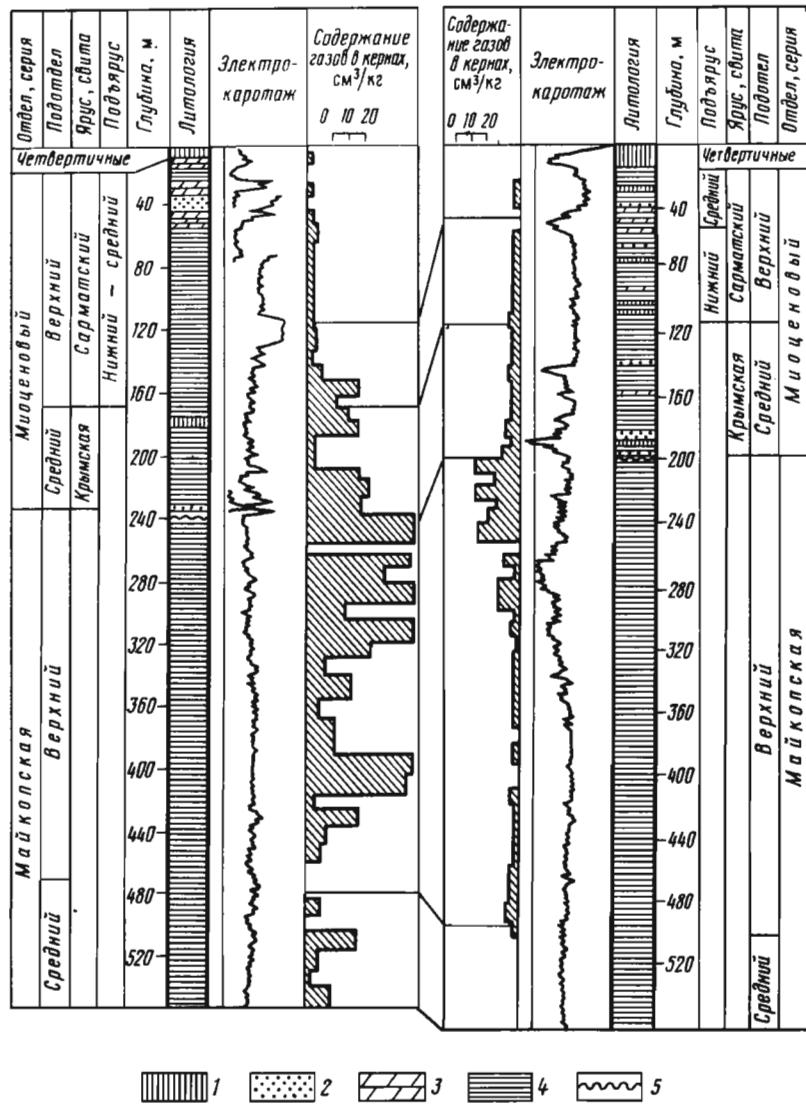


Рис. 36. Содержание УВГ в кернах Северо-Ставропольского газового месторождения.

a – Русская скв. 5; *b* – Рыздвянинская скв. 4.
1 – суглинки; *2* – пески; *3* – мергели; *4* – глины; *5* – несогласное залегание

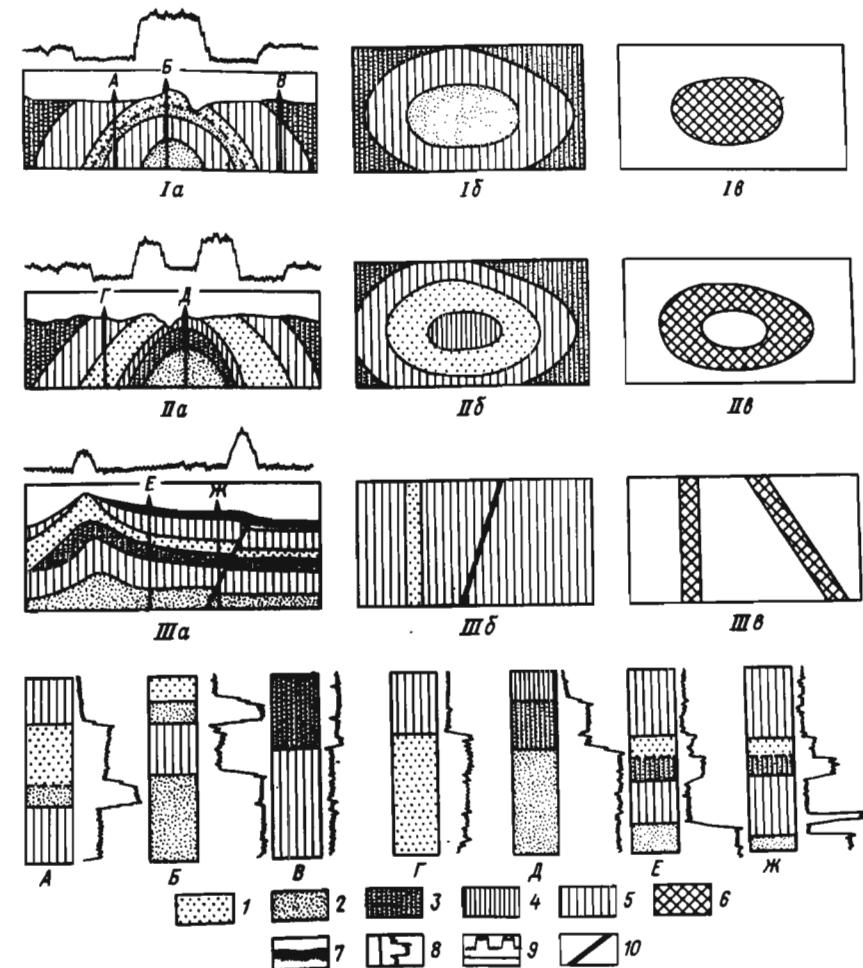


Рис. 37. Типы газовых аномалий по газовой съемке и газокерновым исследованиям.
Ia, IIa, IIIa — геологические разрезы; **Iб, IIб, IIIб**, — схематизированные карты газовой съемки; **Iв, IIв, IIIв** — типы газовых аномалий по газовой съемке. Слои с содержанием УВГ: 1 — большим (дренированные), 2 — очень большим, 3 — небольшим, 4 — малым (дренированные), 5 — ничтожным; 6 — контуры газовой аномалии; 7 — почвенный покров; кривые относительного содержания УВГ: 8 — в кернах, 9 — в почвенном слое; 10 — разрыв сплошности слоев; **A — Ж** — разрезы в скважинах

тажных диаграммах, возможно при проведении не только газового каротажа, но и акустического. Например, с помощью акустического каротажа в апшерон-акчагыльской толще на площади Эрдекли (Западная Туркмения) были открыты (по данным Э.Н. Дергунова) две газовые залежи в интервалах 2200 – 2210 и 2225 – 2230 м. Суточные дебиты при диаметре штуцера 8 мм составляли 7,3 м³ конденсата и 118 тыс. м³ газа в верхней залёжи и 7,2 м³ конденсата и 29,5 тыс. м³ газа в нижней залежи.

Несомненно, большое значение имеет факт установления миграции флюидов по плоскостям напластования вверх по восстанию пород в глинистых толщах, для которых характерны поровые, а не пластовые воды. Здесь открываются широкие возможности для тектонических построений на основе геохимических исследований. В этом отношении очень показательны результаты изучения газов в двух скважинах, пробуренных на Северо-Ставропольском месторождении, из которых одна была заложена на куполе этого поднятия (Рыдзянная скв. 4), а другая на крыле (Русская скв. 5). На основании данных о газонасыщенности пластов (рис. 36), которая гораздо выше в скважине, пробуренной на куполе, оказалось возможным провести сопоставление пачек в майкопской однородной глинистой толще.

Как уже отмечалось, даже литологически однородные пласты формируются в заметно разных биогеохимических условиях, поэтому различной будет и их газовая характеристика. Отсюда представляется возможным широко использовать данные поверхностной газовой и газокерновой съемки для решения различных, иногда даже сложных вопросов о развитии структур на площадях, где проведена поверхностная газовая и газокерновая съемка (рис. 37).

Установление факта отжима флюидов, причем дифференцированного – вверх по восстанию пород, свидетельствует о невозможности судить о солености вод бассейна седimentации на основании солености поровых вод даже из осадков, погруженных на несколько десятков метров, как и на основании палеоэкологических исследований глубоко (свыше 100 м) погруженных осадков. Для решения этого вопроса необходимо совместное использование результатов палеоэкологических исследований и изучения поглощенных оснований (см. рис. 28). Что касается установления сульфатности бассейна седиментации, то здесь также следует проводить комплекс работ – палеоэкологические исследования и изучение солености поровых вод (см. рис. 18).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время предполагается, что основным фактором, влияющим на преобразование захороняющегося ОВ и генерацию УВ различных типов, являются термобарические условия. Некоторые исследователи придают большое значение времени воздействия давления и температуры. Поэтому проводится широкий комплекс различных исследований измене-

ния в отдельных разрезах ОВ, состава УВ, изотопного состава С и других показателей, которые должны характеризовать различные отрезки осадочной толщи, выделяемые в качестве зон, идентифицируемых с марками ископаемых углей, хотя углей в этих толщах и не обнаруживается.

Проведенный анализ материалов о генерации УВГ показал, что залежи УВ различных типов не связаны с глубиной погружения содержащих их отложений и соответственно с температурой. Всю осадочную толщу представляется возможным подразделить на две зоны: биогеохимическую и катагенетическую. Первая характеризуется широким развитием микроорганизмов различных групп, в результате жизнедеятельности которых происходят сложные превращения ОВ и различные химические реакции, приводящие к образованию УВ различных типов. Оставшееся после переработки микроорганизмами ОВ представляет собой шлак. Возможно, при повышенных температурах (свыше 100 °С), характерных для зоны катагенеза, из таких остатков ОВ могут генерироваться в небольшом количестве УВ, но это уже будут техногенные УВ, сходные с получающимися при возгонке ОВ из зоны катагенеза.

УВ, генерированные в биогеохимической зоне, по-видимому, могут преобразовываться в зоне катагенеза, однако предположение об образовании УВГ из нефтей, залегающих на больших глубинах, представляется нам маловероятным. Нужно помнить, что все отложения, ныне залегающие в зоне катагенеза, формировались в биогеохимической зоне и, следовательно, могут содержать УВ любых типов, генерированные в этой зоне.

Дать какие-то надежные критерии для распознавания нефте- и газопроизводящих отложений и даже для установления последовательности генерации нефтей, газоконденсатов и чисто метановых газов в настоящее время невозможно. Можно сказать лишь одно. Каждый пласт отлагается в определенной биогеохимической обстановке и отличается от смежных по содержанию CH₄ и примеси в нем тяжелых УВГ, по содержанию сульфатов в иловой воде и нередко по общей ее солености, по содержанию ОВ и, возможно, также по степени преобразованности ОВ, содержанию различных групп микроорганизмов, геохимической характеристике и т.п. При выявлении масштабов генерации УВ различных типов необходимо особое внимание обратить на вероятность миграции основной их части по пластам вверх по восстанию пород, которая может приводить в конечном итоге к уходу УВ, в первую очередь CH₄, в атмосферу. Поэтому наряду с широким комплексом биогеохимических исследований необходимо проводить весьма тщательный и детальный анализ фациальных изменений отдельных пластов и также детальные палеотектонические построения.

Постановка исследований с целью выявления критериев для распознавания нефте- и газопроизводящих отложений очень сложна и возможна лишь при участии ряда специализированных исследовательских и производственных институтов, которые должны сосредоточить свои работы на одних и тех же объектах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бордовский О.К.** Органическое вещество морских и океанских осадков в стадию раннего диагенеза. М., Наука, 1974, с. 41 – 57.
- Васюевич Н.Б., Козлов А.Л., Лопатин Н.П.** Генерация углеводородных газов на различных этапах литогенеза. – Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол., 1979, №1, с. 5-8.
- Вебер В.В.** Нефтеносные свиты и их современные аналоги. – Труды ВНИИГНИ. М., вып. 128, 1973.
- Вебер В.В.** Диагенетическая стадия образования нефти и газа. М., Недра, 1978.
- Вебер В.В., Максимов С.П.** Диагенетическая стадия образования углеводородных газов и их генетические различия в зависимости от состава исходного органического материала. – Реф. сб. ВНИИЭгазпром. Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений, 1975, вып. 2, с. 3-14.
- Возможности образования газоконденсатных залежей природных газов в придонной зоне морей и океанов /Ю.Ф. Макогон, А.А. Трофимук, В.П. Царев и др.** – Геология и геофизика, 1973, №4, с. 3-5.
- Газоносность глубоких недр СССР /И.П. Жабрев, В.И. Ермаков, В.Л. Соколов и др.** – Междунар. геол. конгр. ХХУ сессия. Докл. сов. геол. В кн.: Горючие ископаемые. М., 1976, с. 88-99.
- Газы в современных осадках /А.А. Геодекян, В.Я. Троцюк, З.И. Верховская, В.И. Авилов.** – Океанология. Химия океана. Т.2. М., Наука, 1979, с. 291-311.
- Ермаков В.И.** Особенности образования и накопления природного газа в угленосных формациях. М., ВИЭМС, 1972.
- Ефремова А.Г., Жижченко Б.П.** Об обнаружении кристаллогидратов газов в современных отложениях. – Докл. АН СССР, т. 214, №5, 1974, с. 1179-1181.
- Ефремова А.Г., Гритчина Н.Д., Сычева Т.И.** Газовый режим озерных сапропелей. – Реф. сб. ВНИИЭгазпром. Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений, 1980, вып. 10, с. 18-24.
- Ефремова А.Г., Гритчина Н.Д.** Газогидраты в морских осадках и проблема их практического использования. – Геология нефти и газа, 1981, №2, с. 32-34.
- Жижченко Б.П.** Газопроизводящие отложения диагенетического типа. – Экспресс-информация. ВНИИЭгазпром, 1972, №24, с. 9-11.
- Жижченко Б.П.** Методы палеогеографических исследований в нефтегазоносных областях. М., Недра, 1974.
- Жижченко Б.П.** Генерация углеводородных газов в современных осадках. – Советская геология, 1978, №4, с. 67-76.
- Жижченко Б.П., Ефремова А.Г.** Изучение газового режима вод и осадков современных акваторий. – Экспресс-информация. ВНИИЭгазпром, 1972, № 18, с. 3-10.
- Зорькин Л.М.** Геохимия газов пластовых вод нефтегазовых бассейнов. М., Недра, 1973.
- Зорькин Л.М., Стадник Е.В.** Особенности газонасыщения пластовых вод нефтегазоносных бассейнов в связи с генезисом углеводородов и оформление их залежей. Изв. вузов. Сер. геол. и разведка, 1975, №6, с. 85-99.
- Иванов М.В.** Распространение и геохимическая деятельность бактерий в осадках океана. – В кн.: Океанология. Химия океана. Т.2 М., 1979, с. 312-349.
- Конторович А.Э., Изосимова О.Н., Тушков П.А.** Масштабы и особенности процессов нефтегазообразования и нефтегазонакопления в зоне катагенеза. – Труды СНИИГГИМС. М., 1974, вып. 193, с. 5-11.
- Конторович А.Э., Трофимук А.А.** Литогенез и нефтегазообразование. – В кн.: Горючие ископаемые. Междунар. геол. конгр. ХХУ сессия. Докл. сов. геол. М., 1976, с. 19-36.
- Макогон Ю.Ф.** Природные газы океанов и проблема их гидратов. – Экспресс-информация. ВНИИЭгазпром, 1972, №11, с. 11-15.
- Микробиологическое образование H_2S и CH_4 в современных и четвертичных отложениях Каспийского моря /М.В. Иванов, С.С. Беляев, К.С. Лауриновичус, А.Я. Образцова.** – Геохимия, 1980, №3, с. 416-421.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Гипотезы образования углеводородных газов	4
Термокаталитическая гипотеза	4
Биогеохимическая гипотеза	16
Биогеохимическая – термокаталитическая гипотеза	18
Глубинная гипотеза	23
Проблема битуминозных отложений и ископаемых углей как газо-нефтепроизводящие отложения	24
Изучение газов современных осадков	36
Генерация основных газов	36
Мировой океан и широко сообщающиеся с ним моря	42
Внутренние бассейны с нарушенным солевым режимом	51
Пресноводные водоемы	82
Анализ рассмотренных материалов	88
Масштабы генерации метана	88
Изотопный состав углерода метана	92
Состав углеводородных газов, генерируемых в осадках	93
Изучение органического вещества	96
Первичная миграция метана	100
Газогидраты	100
Практическое значение исследований углеводородных газов	105
Заключение	110
Список литературы	112

Борис Прокофьевич Жижченко

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Редактор издательства Н.В. Чистякова
Обложка художника А.Я. Толмачева
Художественный редактор В.В. Шутко
Технический редактор О.А. Колотвина
Корректор А.А. Передерникова
Оператор И.В. Севалкина

ИБ № 5118

Подписано в печать 17.11.83. Т-21915. Формат 60 x 90 1/16.
Бумага офсетная № 1. Набор выполнен на наборно-пишущей машине типа ИБМ
"Композер". Печать офсетная. Усл.печл. 7,0. Усл.кр.-отт. 7,375.
Уч.-издл. 8,95. Тираж 1400 экз. Заказ 331 /8960. Цена 55 коп.

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра", 103633, Москва, К-12, Третьяковский
проезд, 1/19

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома при Государственном комитете
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва Ж-33, Волочаевская, 40.