УДК 553.981:546.17

ГЕОХИМИЯ

А. Н. ГУСЕВА, Л. А. ФАЙНГЕРШ

ОБ УСЛОВИЯХ НАКОПЛЕНИЯ АЗОТА В ПРИРОДНЫХ ГАЗАХ (НА ПРИМЕРЕ ЦЕНТРАЛЬНО-ЕВРОПЕЙСКОГО И ЧУ-САРЫСУЙСКОГО НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ БАССЕЙНОВ)

(Представлено академиком А. А. Трофимуком 12 І 1972)

Прогнозирование качественного состава нефтей и газов играет значительную роль в общем комплексе исследований, связанных с оценкой перспектив нефтегазоносности. Особый интерес представляет изучение условий накопления негорючих компонентов в природных углеводородных газах, особенно азота, который резко снижает промышленную ценность природных газов и широкие масштабы накопления которого в педрах делают иногда нерентабельными поиски газовых залежей. Залежи газа с высоким содержанием азота (свыше 90%) известны в Центрально-Европейском, Чу-Сарысуйском и других нефтегазоносных бассейнах.

В разрезе Центрально-Европейского нефтегазоносного бассейна газовые залежи выявлены в отложениях верхнекаменноугольного, нижнеи верхепермского и нижнетриасового возраста. Скопления газа отмечаются лишь там, где продуктивные горизонты перекрываются достаточно мощной (не менее 500 м) толщей соленосных осадков. Для залежей в палеозойских отложениях в качестве покрышки выступают эвапориты верхнепермского (цехштейнового) возраста, для нижнетриасовых газовых залежей - это соленосные осадки в кровле бунтзандштейна. Глубины залегания скоплений меняются от 1800 до 3000 м и более. Пластовые давления в пределах всех рассматриваемых залежей характеризуются аномально высокими, по сравнению с гидростатическими, величинами (5, 6) и изменяются от 200 до 420 ат. Пластовые температуры меняются от 66 до 110°. Характерной особенностью описываемых отложений является высокая, вплоть до насыщения (по NaCl), минерализация пластовых вод. Наиболее высокоминерализованными являются воды цехштейновых отложений (300 г/л). Для состава газов, как правило, характерно высокое содержание метана (75-90%). Содержание гомологов не превышает 7-8%, углекислого газа — до 15%. Максимальными количествами азота отличаются газы залежей вижнетриасовых и вижнепермских красноцветных отложений. Скважины, пробуренные в акватории Северного моря (сектор ФРГ) и вскрывшие нижнепермские отложения на глубинах свыше 4000 м, дали притоки газа с содержанием азота от 50 до 95% (4).

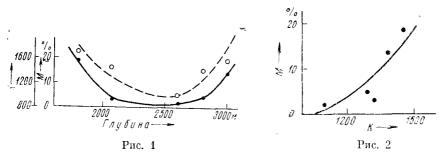
Для изучения условий накопления азота авторами были рассчитаны константы фазового равновесия азота (K) по методике, предложенной в $(^2)$, для пяти газовых залежей из разновозрастных отложений (табл. 1).

Анализ изменения содержания азота в газах в зависимости от глубины залегания скоплений показывает, что распределение азота соответствует изменению констант фазового равновесия при данных условиях (рис. 1). Графический и математический анализы зависимости между содержанием азота в газе и константами фазового равновесия свидетельствуют о наличии довольно четкой связи (рис. 2). Коэффициент

ранговой координации Спирмена о равен 1 при о допустимом 0,98 (рас-

считано по 5 парам данных).

Благоприятными для пакопления азота, как видно из рис. 1, являются глубины до 2000 и свыше 3000 м. На этих глубинах, благоприятных для выделения азота из водорастворенного состояния в свободную фазу, залегают нижнепермские и пижнетриасовые красноцветные отложения.



Дополнительное повообразование азота в красноцветах может обеспечиваться реакцией окислов железа с молекулами органических азотсодержащих соединений:

$$Fe_2O_3 + C_nH_mN_p \rightarrow FeO + CO_2 + H_2O + N_2$$
.

Возможно, восстановление азота доходит до стадии возникновения аммиака, на что указывает наличие иона аммония в водах соответствующих отложений. Двуокись углерода, образующаяся по этой реакции, частично накапливается в газах, а в основном, обладая хорошей растворимостью (при данных условиях константы фазового равновесия углекислого газа составляют величины от 101,5 до 270), выносится пластовыми водами. Почти полное отсутствие в составе газов других углеводородных соединений кроме метана может быть объяснено малым содержанием и нелинидным составом органического вещества в красноцветах.

Таблица 1 Константы фазового равновесия азота в залежах палеозойских и нижнетриасовых отложений Центрально-Европейского пефтегазоносного бассейна

Возраст отложе- ний	Глубина за- легания, м	К в чистой воде	Ко≏ффиц. Сеченова	К при данных условиях
T_1 P_2	1800 2070	650 400	$0,105 \\ 0,112$	1709 1452
$\begin{array}{c} \mathrm{P}_2 \\ \mathrm{P}_1 \\ \mathrm{C}_3 \end{array}$	2800 3000 2600	350 400 450	$0,129 \\ 0,132 \\ 0,225$	1466 1568 996

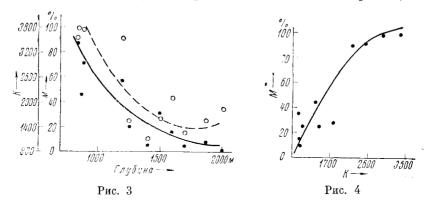
Подобная установленной связь между содержанием азота в газах и константами равновесия отмечается и для налеозойских отложений Чу-Сарысуйского нефтегазоносного бассейна (рис. 3 и 4). Коэффициент Спирмена (по 11 парам данных) о равен 0,80 при о допустимом 0,62.

Необходимо отметить, что содержание воздушного азота (по соотношению с аргоном) для газов обоих бассейнов не превышает 3% (1 , 3).

Условия залегания газосодержащих отложений в Чу-Сарысуйском бассейне определяются значительно более низкими, чем в рассмотренном выше случае, пластовыми давлениями (85—205 ат.) и пластовыми

температурами (38—70°). Пластовые воды также очень высоко минерализованы (до 267 г/л). Максимальные содержания азота (до 99%) присущи также подсолевым красноцветным отложениям, возраст которых определяется как средний—верхний карбон—нижняя пермь. Кривая изменения содержания и констант равновесия азота в зависимости от глубины почти полностью подобна левой ветви кривой на рис. 1, соответствующей глубинам до 2000 м.

Таким образом, в пределах двух рассмотренных нефтегазоносных бассейнов максимальные концентрации азота связаны с краснопветными



отложениями, перекрытыми соленосными осадками. Накопление азота в подобных условиях может быть объяснено совпадением в пространстве (наложением) благоприятных условий генерации, аккумуляции и консервации азота. Первое связано с возможностью образования азота за счет восстановления окислов железа, второе—с резким снижением растворимости газов в насыщенных растворах (высаливающий эффект Сеченова). Азот, как обладающий наименьшей растворимостью в ряду ингредиентов природных газов, одним из первых выпадает из водного раствора в свободную фазу. Сохранение азота возможно благодаря наличию непроницаемой соленосной покрышки, обеспечивающей надежные условия консервации. Последнее важно, поскольку азот обладает сравнительно высокими скоростями диффузии (при высоких давлениях скорость диффузии газа обратно пропорциональна квадрату его молекулярного веса).

Поступило 7 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

⁴ М. Н. Афонский, Л. А. Файнгерш, Нефтегаз. геол. и геофиз., № 4 (1971).
² А. Ю. Намиот, М. М. Бондарева, Растворимость газов в воде под давлением, 1963.
³ С. Вокноvен, Н. Л. Тheeuwen, Nature (London), № 5052 (1966).
⁴ Р. Е. Кепt, Р. J. Walmsley, Bull. Am. Assoc. of Petrol. Geol., № 1 (1970).
⁵ H. Rischmuller, Erdöl, Erdgas Zs., № 9 (1968).

⁶ J. Thomeer, Erdöl u. Kohle, № 5 (1961).