

В. В. Рыжов, Н. Р. Машьянов, Н. А. Озерова

ПЕРВАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ВАРИАЦИЙ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ПРИРОДНОМ УГЛЕВОДОРОДНОМ ГАЗЕ

В начале 70-х годов по инициативе проф. Г. Б. Свешникова и проф. В. А. Комарова на кафедре геофизических методов геологического факультета и НИИ земной коры совместно с НИИ химии С.-Петербургского (тогда — Ленинградского) университета была начата разработка аппаратуры и методики прямых атомно-абсорбционных определений содержания ртути в воздухе для целей поисков рудных месторождений по газовым ореолам в приземной атмосфере. За сравнительно короткие сроки были разработаны оригинальные модификации однолучевой, двухлучевой, а затем — двухволновой зеемановской аппаратуры [1]. Принципиальной отличительной особенностью аппаратурного решения было использование длинной оптической базы между источником и приемником спектрального излучения, что позволило отказаться от традиционного подхода, заключающегося в предварительном накоплении ртути на сорбенте, и обеспечило возможность прямых определений содержания ртути в свободной атмосфере [2].

Новая методика полевых измерений исключила характерные для поисковой геохимии этапы отбора проб и их лабораторного анализа и стала фактически первой “геофизической” методикой исследования поля концентрации химического элемента *in situ* в реальном времени. Реализация оригинальной схемы зеемановской атомно-абсорбционной спектроскопии с высокочастотной модуляцией поляризации света [3] привела к созданию компактного многофункционального полевого прибора, позволяющего выполнять непрерывную съемку по атмосферному воздуху, в том числе с движущихся носителей (вертолета, автомашины и др.).

Систематические работы на различных типах ртутных, золоторудных, полиметаллических, редкометалльных и других месторождений позволили выявить наличие газовых ореолов ртути в приземной атмосфере на эндогенных рудных месторождениях, находящихся в различных ландшафтно-геохимических обстановках [1, 4–6].

Региональные исследования показали перспективность методики при картировании активных тектонических структур на континентах [7, 8] и в шельфовой зоне [9].

Работы на газонефтяных месторождениях выявили существование “галло-ореолов” вокруг залежей нефти и газа и линейных ореолов над некоторыми разломами, что дает возможность картирования газопроницаемых зон в пределах нефтегазоносных объектов. Использование методики экспрессных инструментальных определений позволили обнаружить неизвестные ранее периодические изменения содержания ртути в углеводородных газах.

Ртуть в газовых и нефтяных месторождениях

Интерес к изучению содержания ртути в нефтяных и газовых месторождениях появился после получения в 60-х годах первых данных о высоком содержании этого металла в ряде объектов [10–13]. Исследования, выполненные в последующие годы коллективом сотрудников ИГЕМ, МГУ и СПбГУ, позволили выяснить особенности распределения ртути в природных углеводородах и новые закономерности регионального размещения ртутьсодержащих газонефтяных месторождений [7, 8, 13, 14].

Ртуть в углеводородных газах газонефтяных и газовых месторождений присутствует во всех крупных тектонических структурах докембрийского, каледонского и герцинского возраста и молодых складчатых сооружениях. Газы с высоким содержанием ртути отмечаются в залежах практически всех стратиграфических горизонтов палеозоя, мезозоя и кайнозоя, в которых встречаются залежи газа, при самом разнообразном литологическом составе пород-коллекторов [7].

Содержание атомарной ртути в газах различных углеводородных месторождений находится в широких пределах — от 0,01 до 1000 нг/л, т. е. может приближаться к концентрации насыщенных паров [7, 8, 12, 13]. Первые измерения содержания ртути в природных углеводородных газах были выполнены при помощи методов, включающих длительные процедуры пробоотбора, концентрирования ртути и последующего лабораторного анализа [15]. С разработкой в С.-Петербургском университете зеemannовского ртутного атомно-абсорбционного спектрометра "ГРОЗА" [1], а затем его модернизированного варианта РА-915 [3] появилась возможность прямых непрерывных измерений содержания ртути в потоке газов. При этом низкий предел обнаружения (0,01 нг/л для чистых метановых газов) сочетается с высокой производительностью и селективностью определений. Прямой селективный инструментальный анализ существенно расширил возможности геохимических исследований на газонефтяных месторождениях. Он позволил проводить массовое оперативное опробование скважин с определением валового содержания ртути и ее термоформ [16, 17], экспрессный анализ ртути в нефтях и газоконденсатах [18], непрерывные наблюдения за вариациями содержания ртути в газовом потоке.

Долговременные изменения содержания ртути в углеводородных газах

На основании выполненных в разные годы измерений была выявлена изменчивость содержания атомарной ртути в газах эксплуатируемых залежей. Наблюдения на конкретных скважинах показали, что содержания ртути в одних и тех же точках опробования в разные годы могут различаться в десятки раз, причем может иметь место как увеличение, так и уменьшение концентрации по сравнению с предыдущими наблюдениями. Известно, что в процессе разработки нефтяных и газоконденсатных месторождений может меняться состав как углеводородных [19, 20], так и неорганических компонент попутного газа [21, 22]. Однако на основании имеющихся у нас сравнительно немногочисленных данных пока нельзя составить определенных выводов в отношении тенденций долговременного поведения ртути в процессе эксплуатации залежей. В ряде случаев отмечалось отчетливое снижение среднего по месторождению уровня содержания ртути в газах (месторождения Мирненское, Соколова Гора), в ряде случаев — примерная стабильность этого параметра (месторождения Опошня, Оренбургское, Астраханское). Тем не менее, возможность существенных изменений содержания ртути в газах следует учитывать при оценке запасов ртути в месторождениях и при извлечении металла из газа в процессе его очистки и переработки.

Короткопериодные вариации содержания ртути в углеводородных газах

Короткопериодные вариации содержания ртути были впервые выявлены нами в 1990 г. в результате непрерывных измерений содержания ртути в природном углеводородном газе месторождения Опошня (Украина, Полтавская область). Данное месторождение находится в пределах Днепровско-Донецкой впадины в месте пересечения зон разломов северо-западного и субширотного простирания. Продуктивные горизонты находятся в пластах каменноугольных песчаников на глубине около

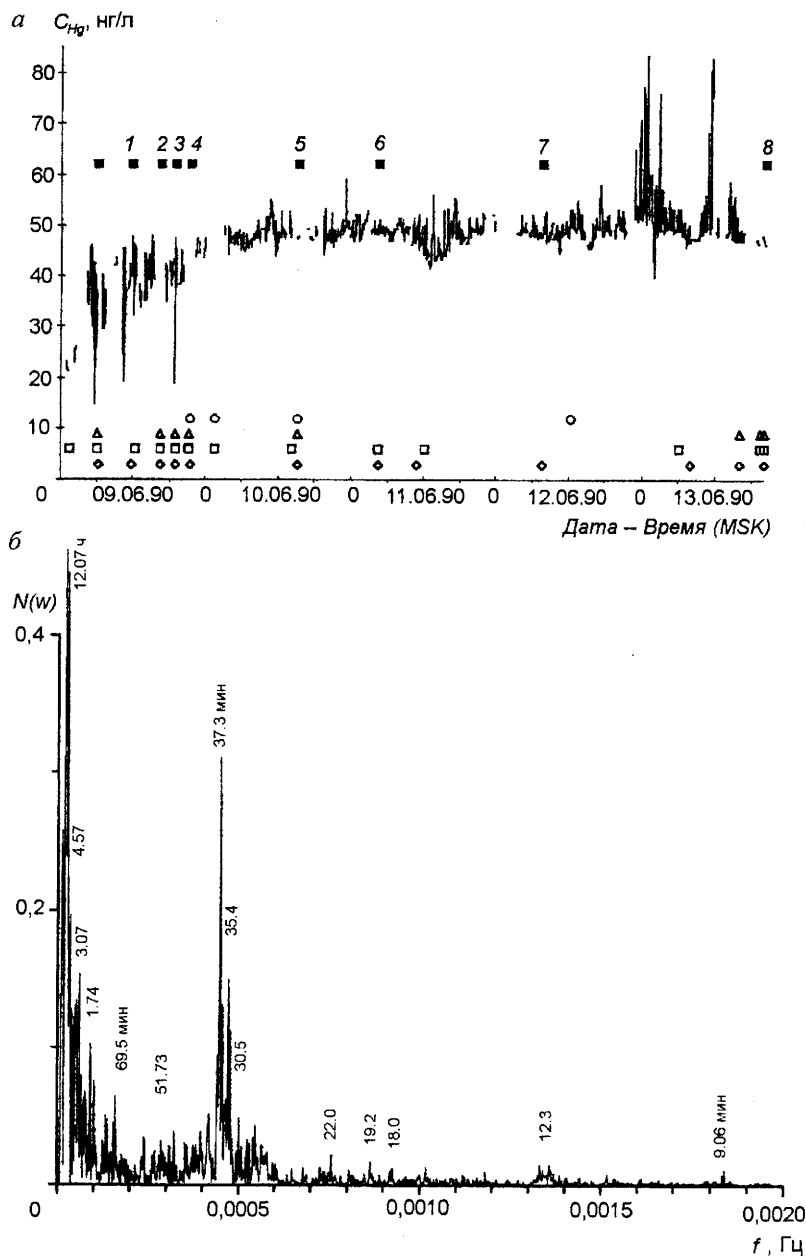


Рис. 1. Ртуть в природном газе месторождения Опошня.

a — результаты режимных наблюдений 9–13.06.1990 г. Данные о землетрясениях (■), зарегистрированных на Кипшеневской (◇), Обнинской (□), Львовской (△) и Анапской (○) сейсмостанциях, приведены по информации, предоставленной Обнинским центром сейсмических исследований; цифрами обозначены землетрясения, приведенные в каталоге National System of USA; *б* — фурье-спектр мощности колебаний содержания ртути, соответствующий полному массиву данных пятисуточных наблюдений; цифрами обозначены выделенные периоды.

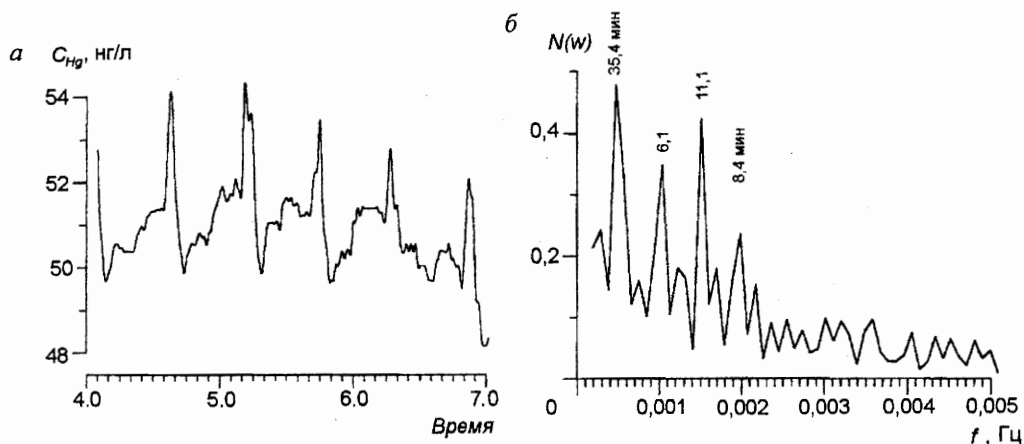


Рис. 2. Вариации содержания ртути с периодами 8,4–35,4 мин.

a — фрагмент результатов непрерывных наблюдений 11.06.90 г. с 4:00 до 7:00 по московскому времени; *b* — фурье-спектр мощности колебаний содержания ртути, соответствующий этому фрагменту данных; пифрами обозначены выделенные периоды.

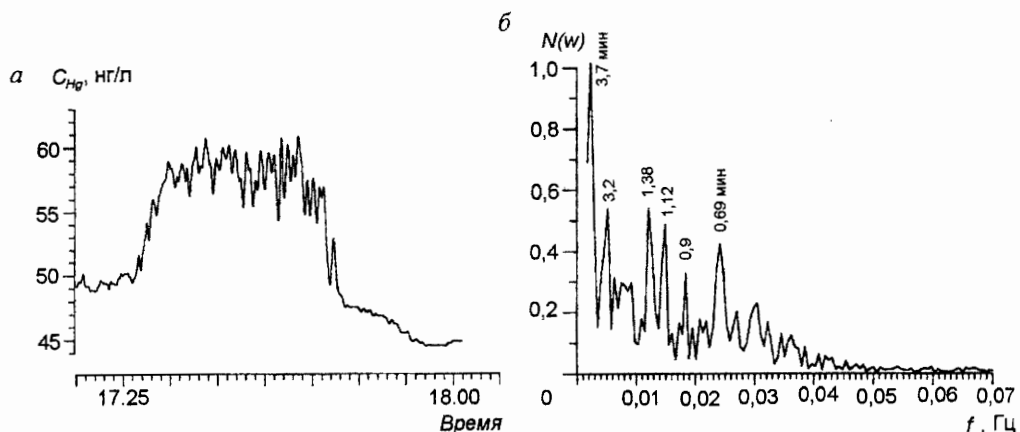


Рис. 3. Короткопериодные вариации содержания ртути на участках пиковых значений.

a — фрагмент результатов непрерывных наблюдений 11.06.90 г. с 17:20 до 18:00 по московскому времени; *b* — фурье-спектр мощности колебаний содержания ртути, соответствующий этому фрагменту данных; пифрами обозначены выделенные периоды.

3500 м. Газ состоит на 98 % из углеводородов, главным образом метана. Приуроченность данного месторождения к узлам пересечения регионально-тектонических структур глубинного заложения, активизация этих разломов в альпийскую эпоху, когда формировались газовые месторождения региона, предопределило благоприятную ситуацию для аномально высокого накопления ртути в этом месторождении [7]. Здесь была установлена максимальная концентрация ртути в природном газе среди изученных нами месторождений бывшего СССР — до 80 нг/л (для сравнения ПДК ртути в атмосферном воздухе составляет 0,3 нг/л). Измерения, проведенные на всех

скважинах месторождения в 1988 и 1990 г., показали, что содержание ртути в одних и тех же точках могут изменяться от единиц до десятков нг/л. Однако средняя концентрация по месторождению оставалась постоянной и составила соответственно 37 ± 8 и 38 ± 7 нг/л.

Непрерывные измерения концентрации ртути в природном газе проводились в течение пяти суток на действующей эксплуатационной скважине С-101 (глубина перфорации 3400–3540 м, давление на головке 75 атм, средний дебет 30000 м³/сут). Поток газа отводился непосредственно с головки скважины в аналитическую кювету зеемановского спектрометра, где и детектировалась атомарная ртуть с постоянной времени 5 с. Скорость потока газа 15 л/мин была выбрана с учетом минимизации потерь ртути на переходном вентиле и газовых коммуникациях и поддерживалась постоянной в течение эксперимента. Подробно схема установки рассмотрена в работе [17].

Результаты полного цикла наблюдений приведены на рис. 1, а. Пропуски в наблюдениях связаны с настройкой аппаратуры, ее градуировкой и рядом методических экспериментов. На рис. 2, а и 3, а приведены два характерных фрагмента общего массива данных разной временной протяженности. Концентрация ртути в газе данной скважины изменяется в широких пределах — от 15 до 82 нг/л при средней величине за время наблюдений 46 нг/л, причем отчетливо выделяются участки регулярных вариаций. В среднем амплитуда колебаний концентраций составляет около 10 % от среднего содержания ртути в газе за время наблюдений, а на отдельных временных интервалах она достигает 80 %. Величина вариаций существенно превышает возможные ошибки измерений, следовательно, они связаны с периодическими процессами, протекающими в системе углеводородная залежь — эксплуатационная скважина. Во время проведения наблюдений изменений дебета газа и давления на головке не отмечалось.

Сопоставление зарегистрированных периодов колебаний содержания ртути в углеводородном газе месторождения Опшняя с периодами собственных колебаний Земли [23]

Период колебаний содержания ртути в газе, мин	Собственные колебания Земли	
	Период, мин	Индекс
35,4	35,56	$0S_3$
16,1	16,06	$0S_6$
11,1	10,56	$0S_9$
8,4	8,4	$0S_{12}$

Для получения спектра частот выявленных колебаний данные были обработаны с помощью преобразования Фурье. Рассматривали как весь массив данных, так и отдельные характерные участки записи. Результаты спектрального анализа приведены на рис. 1, б, 2, б и 3, б. На спектре, соответствующем полному циклу наблюдений, наиболее четко выявляются низкочастотные составляющие с периодами 9–720 мин., а на участках пиковых концентраций ртути в газе отмечаются более высокочастотные колебания с периодами 0,5–5 мин. Принципиально новым фактом является совпадение некоторых зарегистрированных частот (см. рис. 2) с частотами собственных колебаний Земли (таблица).

Данные спектрально-временного анализа показывают, что наибольшей стабильностью за все время наблюдений обладают колебания с периодом 35,4–37,3 мин.

Возможные механизмы регулярных вариаций

Зарегистрированные нами данные и полученные частотные спектры свидетельствуют о наличии как низкочастотных (с периодами 9–720 мин), так и относительно высокочастотных (с периодами менее 5 мин) составляющих регулярных вариаций содержания ртути в природном газе.

Механизм возникновения периодических колебаний концентрации ртути окончательно не ясен. Обсуждая периодические вариации содержания гелия в геохимической системе, авторы работы [24] отмечают, что "... механизм автоколебательных реакций может быть различным, но в его основе лежат закономерности образования упорядоченных структур в результате нелинейных кинетических реакций в открытых неравновесных системах". Мы полагаем, что зарегистрированная периодичность изменения содержания ртути в природном газе отражает физико-химические процессы, протекающие в результате непрерывной эксплуатации месторождения и обусловленные автоколебательными процессами адсорбции-десорбции газов в окоскважинном пространстве. Такой механизм объясняет поразительную устойчивость основных периодов флуктуаций и факт возникновения высокочастотной составляющей спектра исключительно в интервалах пиковых содержаний ртути в газе.

Совпадения выделенных частот с некоторыми частотами собственных колебаний Земли [23] (см. рис. 2), а также известная способность ртути легко переходить из сорбированного состояния в газообразное при механическом возмущении горной породы позволяют предположить, что на характер колебаний концентрации оказывают влияние распространяющиеся в земной коре упругие волны. Соответствующая волне деформация может приводить к изменению скорости поступления ртути из порового пространства коллектора в поток природного газа, выходящего через эксплуатационную скважину. В пользу этого свидетельствуют данные, приведенные на рис. 1. Как видно из этого рисунка, "аномальное" поведение содержания ртути в природном газе, наблюдавшееся 8 и 13 июня, в значительной степени коррелирует по времени с группой землетрясений, зарегистрированных четырьмя сейсмостанциями, расположенными по периметру объекта наблюдений. Отметим, что в спектре частот всего массива данных нет однозначно зарегистрированных периодов, соответствующих упругим деформациям, вызванным лунными и солнечными приливами, однако длительность наблюдений недостаточна для надежного выделения приливных эффектов.

Как известно, в результате многолетних наблюдений геофизических и геохимических полей на различных полигонах выявлена колебательная структура ряда параметров и показана возможность использования особенностей их изменения во времени для исследований динамики процессов, происходящих в литосфере, и, в частности, для прогноза землетрясений [20, 24–26]. Многие исследователи подчеркивают наличие изменений в колебательном характере ряда геофизических и геохимических параметров накануне сейсмического события, например сейсмоакустического шума [20, 27]; соотношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ [28]; изменений содержания радона [29], сероводорода [30]; вариаций естественных электромагнитных полей [26] и др.

Исследование колебательных явлений гидрогеохимических показателей позволили создать модель процессов подготовки землетрясений и обнаружить определенную типизацию сейсмических событий по характеру изменения содержания гелия в режимных скважинах [24]. Полученные нами данные не противоречат модели возникновения прогнозного сигнала, связанного с эффектом резонанса между генератором упругих колебаний возрастающей частоты, которым является очаг землетрясения и

наблюдаемой геохимической системой с устойчивым спектром собственных колебаний. В нашем случае наиболее вероятным периодом собственных колебаний системы скважина — месторождение является период 35–37 мин. Исходя из принципов вышеупомянутой модели [24] выделенный период “собственных” колебаний подобной системы позволит ожидать возникновение прогнозного сигнала (увеличение его амплитуды и, следовательно, дисперсии) на значительно более поздних этапах подготовки землетрясений, по сравнению с прогнозируемым сигналом водно-гелиевой съемки. При этом чувствительность данной системы к внешним воздействиям может оказаться значительно выше за счет более высокой подвижности газовых компонент.

Таким образом, можно предположить, что выявленные колебания содержания ртути в природных газах могут оказаться информативными при изучении динамики процессов, происходящих в литосфере. Особый интерес представляет выяснение возможности использования этого параметра в качестве одного из краткосрочных предвестников землетрясений и вулканических извержений. В пользу данного подхода свидетельствуют отдельные наблюдения изменения аномального содержания ртути в грунтовых водах, подпочвенном воздухе, например [7, 31, 32] и в приземной атмосфере (собственные данные) над разломами в предшествующий и последующий землетрясению периоды.

Авторы выражают признательность за помощь в исследованиях и заинтересованное обсуждение результатов А. А. Ганееву, Л. А. Добрянскому, Т. В. Древаль, В. А. Комарову, Ю. И. Пиковскому, С. Е. Погареву, Г. Б. Свешникову, А. Е. Черновой и С. Е. Шолупову.

Указатель литературы

1. Свешников Г. Б., Туркин Ю. И., Альтман Э. Л. и др. Аппаратура для дистанционного атомно-абсорбционного спектрального анализа паров ртути в атмосфере // Геохимические методы поисков глубокозалегающих месторождений. Новосибирск: Наука, 1980. С. 195–199.
2. А.С. № 457956. Свешников Г. Б., Туркин Ю. И., Свистов П. Ф., Виноградов Б. П. Способ поисков месторождений полезных ископаемых. 1975.
3. Ганеев А. А., Сляднев М. Н., Шолупов С. Е. Зеэмановская модуляционная поляризация спектроскопия как вариант атомно-абсорбционного анализа. Возможности, ограничения // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 8. С. 855–864.
4. Машьянов Н. Р. Опыт экспериментальной разработки метода поисков месторождений полезных ископаемых по газовым ореолам ртути в атмосфере // Вестн. Ленингр. ун-та. 1980. № 12. С. 47–55.
5. Свешников Г. Б., Машьянов Н. Р. Применение газортутной съемки при поисках рудных месторождений в северных районах Сибири // Геохимические методы поисков в северных районах Сибири. Новосибирск: Наука, 1984. С. 150–153.
6. Машьянов Н. Р. Атмохимические методы в геохимии и экологии. Методы анализа неорганических газов / Под ред. В. М. Немпа. СПб.: Химия, 1993. С. 340–401.
7. Озерова Н. А. Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука, 1986. 232 с.
8. Озерова Н. А., Машьянов Н. Р., Рыжов В. В. и др. Линеамент Карпинского — сквозная ртутьконцентрирующая структура // Сквозные рудоконцентрирующие структуры. М.: Наука, 1989. С. 52–58.
9. Ганеев А. А., Машьянов Н. Р., Свешников Г. Б., Шолупов С. Е. О возможности картирования активных тектонических структур по газовым ореолам ртути над морской поверхностью // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 5. С. 1162–1164.
10. Bailey E. H., Snavely P. D., White D. E. Chemical analysis of brines and oil, Cymrik field, Kern County, California // Geol. Surv. Profess. Pap. D. 1961. N 424. P. 306–309.

11. Dickenstein G. Ch., Glushko W. W., Goldbecher K. e. a. Zum Auftreten von Quecksilber in Erdgasen am Beispiel der Rotliegenden Gaslagerstätten // Zeitschr. Angew. Geol. 1973. Bd. 19. H. 10. P. 492-494.
12. Озерова Н. А., Пиковский Ю. И., Шикина Н. Д. О ртути в нефтяных и газовых месторождениях СССР // Геология рудных месторождений. 1974. № 4. С. 85-91.
13. Озерова Н. А., Пиковский Ю. И. и др. Ртуть в углеводородных газах // Геохимия процессов рудообразования. М.: Наука, 1982. С. 102-136.
14. Ozerova N. A., Chernova A. E., Mashyanov N. R. e. a. Mercury in gas and oil deposits // Proc. 4th Intern. Conf. "Mercury as a Global Pollutant". Hamburg, 1996. P. 336.
15. Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А. Очерки геохимии ртути. М.: Наука, 1972. 336 с.
16. Ganeev A. A., Sholupov S. E. Zeeman atomic-absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization // Spectrochim. Acta. 1995. Vol. 50B. P. 1227-1236.
17. Ганеев А. А., Майдуров А. Д., Машьянов Н. Р. и др. Прямое определение ртутьорганических соединений в природном газе и воздухе с использованием пиролиза и фотолиза // Вестн. С.-Петербург. ун-та. 1996. Сер. 4. Вып. 1 (4). С. 78-85.
18. Ганеев А. А., Рыжов В. В., Шолупов С. Е. и др. Новый метод прямого и оперативного определения ртути в нефтях, газоконденсате и биопробах // Экологическая химия. 1995. № 4(2). С. 123-128.
19. Гаджи-Касумов А. С., Карцев А. А. Нефтепромысловая геохимия. М.: Недра, 1984. 150 с.
20. Гамбурцев А. Г., Александров С. И., Беляков А. С. и др. Атлас временных вариаций природных процессов // Порядок и хаос в литосфере и других сферах. М.: ОФИЗ РАН, 1994. 176 с.
21. Аширов К. Б., Данилов В. М., Данилова Н. И., Сурудин В. М. Неравномерность распределения гелия в отдельных нефтяных и газонефтяных залежах // Тр. Гипровостокнефти. Вып. 19. Куйбышев, 1973. С. 140-148.
22. Басниев К. С., Журов Ю. А. Использование карт изоконцентрат для контроля разработки месторождений // Газовая промышленность. 1978. № 7. С. 18-22.
23. Линьков В. М. Сейсмические явления. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1987. 248 с.
24. Барсуков Е. Л., Беляев А. А., Бакалдин Ю. А. и др. Геохимические методы прогноза землетрясений. М.: Наука, 1992. 213 с.
25. Аксенович Г. И., Сидорин А. Я. Изучение природы микросейсм. Изучение природы вариаций геофизических полей. М.: ОФИЗ РАН, 1994. С. 90-96.
26. Сидорин А. Я. Квазипериодические флуктуации геофизических полей при переходе среды в неустойчивое состояние // Там же. С. 79-89.
27. Рыкунов Л. Н., Хаврошкин О. Б., Цыплаков В. В. Временные вариации высокочастотных сейсмических шумов // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1979. № 11. С. 72-77.
28. Сардаров С. С. О поисках газовых предвестников землетрясений // Тр. Ин-та геологии ДагФАН СССР. 1978. № 2(17). С. 132-143.
29. Мусин Я. А., Идрисова С., Кабо В. А. и др. К вопросу о механизме аномалий радона в период подготовки землетрясений // Гидрогеохимические предвестники землетрясений. М.: Наука, 1985. С. 62-70.
30. Варшал Г. М., Замокина И. С., Тимакова Е. П. и др. Исследование вариаций галогенид- и сульфид-ионов в подземных водах в целях прогноза землетрясений // Там же. С. 21-23.
31. Фурсов В. З. Газортутный метод поисков месторождений полезных ископаемых. М.: Наука, 1983. 205 с.
32. Статеев Ю. И., Бакалдин Ю. А., Ибраев Т., Тацый Ю. Г. Возможность предсказания землетрясений по изменению потока ртутных паров "земная кора — атмосфера" // Тез. докл. Междунар. симпозиума по прикладной геохимии стран СНГ. М.: ИМГРЭ, 1977. С. 310-311.

Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП "Интеграция", грант № K0135.