

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ISSN 1608-5043 (Print)
ISSN 1608-5078 (Online)

ГЕОРЕСУРСЫ

www.geors.ru

Т. 26. № 1. 2024

GEORESUSY GEORESOURCES. SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

Георесурсы России на фоне внешних и внутренних перемен

Первые три месяца 2024 года показали стабильность и предсказуемость развития событий: мы продолжаем наблюдать действие причинно-следственных связей – идет медленное, но неизменное «выдавливание» с мирового рынка как отечественного энергетического сырья, так и других полезных ископаемых, имеющих важное бюджетобразующее значение. Каждую тонну нефти и каждый кубометр природного газа становится все труднее и сложнее продавать, и, как следствие, экспортная выручка от продажи ресурсов сокращается. А заявление из «недружественных» США, например, касательно проекта «Ямал СПГ-2» – «Our objective is to kill that project» («Наша цель убить этот проект», помощника госсекретаря США по вопросам энергетики Пайетта на заседании комитета сената США по иностранным делам) можно распространять на весь российский нефтегаз.

Как и ожидалось, из-за расширения механизма вторичных санкций и «дружественные» страны стали менять свой «вектор дружелюбности» и начали отказываться от российской нефти, заменяя ее американской и саудовской. Причем платежи за отгруженный товар, вдобавок проданный с дисконтом, не всегда за конвертируемую валюту, стали еще и «застрывать» на несколько месяцев.

Потеря исторической российской доли мирового рынка энергетического сырья динамично замещается поставками из США (сланцевая нефть и газ), Канады (битуминозные пески), Катара (СПГ), Бразилии и Гайаны (шельфовая нефтедобыча), Туркмении (строительство новых газопроводов ТАПИ и в Китай).

Сходные события наблюдаются в снижающейся добыче угля. Причиной тому стал тот факт, что Китай, Япония, Южная Корея, Индия и Турция сократили закупки. Добыча якутских алмазов из-за эмбарго начала «работать на склад», с которого готовые алмазы, впервые за 15 лет, стали выкупаться за счет госбюджета. Т.е. у самих себя.

Труднопродаваемость извлеченных запасов полезных ископаемых и, как следствие, профицитность их добычи приводят к уменьшению монетизации георесурсов страны и в итоге к тому, что некогда национальные чемпионы, после публикации своих итогов работы за 2023 год, вынуждены показывать убыточность основного бизнеса, либо вообще не объявлять о результатах, ссылаясь на «чувствительность» информации.

Прошедший в ИМЭМО РАН в марте 2024 года семинар «Перспективы освоения нефтегазовых запасов российской Арктики» убедительно показал, что необходима экономическая оценка запасов УВС и ревизия документов стратегического планирования развития Арктической зоны Российской Федерации, разработанных в иных геополитических условиях. Подтверждение этому стало выступление вице-преьера РФ А.В. Новака, который впервые признал, что из-за срыва ввода системных проектов объемы перевозок грузов по Севморпути уменьшатся от изначального плана в два раза.

И, уже по традиции, о позитивных новостях.

Глава Роснедр сообщил премьер-министру РФ, что Россия уже в 2025 году полностью обеспечит себя литием. Надо иметь в виду, что страна занимает третье место по запасам в мире, но на сегодняшний день имеет тотальную зависимость от импорта этого металла. Стоит также отметить, что и опыта промышленной добычи лития в России еще нет.

Наш профессиональный праздник «День Геолога – 2024» нынче встречаешь в смутном сомнении, что, возможно, уже нет необходимости искать и находить новые месторождения нефти и газа, т.к. запасы, которые обеспечивают будущую добычу, могут стать невостребованным балластом. Впереди выбор – либо работать себе в убыток, в расчете выиграть гонки на «выживание» и сохранить свою долю рынка, либо отключать убыточные объекты разработки. Какое из двух зол меньше?

Сложно оставаться хорошим геологом в эпоху профицитной добычи. К сожалению, доля рентабельных запасов падает, т.к. удаляются горизонты экономической доступности отечественных запасов. Исчезли ожидания возможных предпочтений освоения далеких богатств за счет средств госбюджета. Но у нас нет другого выбора, как искать качественные и рентабельные запасы полезных ископаемых! Причем должны искать на расстоянии «вытянутой руки»! Искать запасы, которые уже «завтра» будут в добыче!

Уважаемые коллеги! В четвертом квартале 2024 г. исполняется 25 лет со дня основания научно-технического журнала «Георесурсы» и выхода в свет первого номера. В этой связи редакция журнала планирует проведение юбилейной конференции «ГЕОРЕСУРСЫ РОССИИ НА ФОНЕ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ ПЕРЕМЕН». Конференция пройдет 7-8 ноября 2024 г. в Сколковском институте науки и технологий (Сколтех), г. Москва. К участию в конференции приглашаются все желающие. Регистрационный взнос не предусмотрен. Ссылку для регистрации участия вы найдете на первой странице сайта нашего журнала.

*Искренне ваши,
к.г.-м.н., член-корреспондент РАН, директор по геологоразведке ООО «ПЕТРОГЕКО»,
главный редактор научно-технического журнала «Георесурсы»
Александр Владимирович Соколов*

Журнал «Георесурсы» – рецензируемое научно-техническое издание. Издается с 1999 года.

Журнал включен/индексируется в:

- Scopus
- Web of Science (ESCI)
- Ядро РИНЦ
- Второй квартиль Q2 по данным SCImago (SJR) (в 2023 г. по направлениям «Геология» и «Геофизика»)
- Журнал включен в **Перечень ВАК** (категория К1)

Главный редактор

А.В. Соколов, ООО «ПЕТРОГЕКО»
Нижневартовск, Россия

Редакционная коллегия

С.Г. Кузьменков, Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия
А.В. Лаломов, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия
А.А. Нежданов, Западно-Сибирский научно-исследовательский институт геологии и геофизики, Тюмень, Россия
Д.К. Нургалиев, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
В.В. Силантьев, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия
К.О. Соборнов, ООО «Северо-Запад», Москва, Россия
А.В. Ступакова, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
Р.Ф. Якупов, Уфимский государственный нефтяной технический университет в г. Октябрьском; ООО «Башнефть-Добыча» ПАО НК «Роснефть»
T. Koning, Independent Consultant, Calgary, Canada

Полнотекстовая электронная версия журнала в открытом доступе: www.geors.ru, elibrary.ru

Редакция

Заместитель Главного редактора – Ответственный секретарь:
Д.А. Христофорова
Технический редактор: А.В. Николаев; специалист по компьютерной верстке: И.С. Абросимова; специалист по переводу: А.В. Муравьев; веб-редактор: А.П. Сабиров

Адрес редакции и издателя

Россия, 420087, Казань, ул. Аметьевская магистраль, д. 18, корп. 2, к. 3. Тел: +7 927 0390530. E-mail: mail@geors.ru
Учредитель: Д.А. Христофорова
Издатель: ООО «Георесурсы»

Свидетельство о регистрации СМИ:
ПИ № ФС77-79665 от 27 ноября 2020 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Периодичность выпуска журнала: 4 раза в год

Дата выхода в свет 30.03.2024. Тираж 1000. Цена: бесплатно.
Отпечатано в АО «Издательский Дом «Казанская Недвижимость». Россия, 420029, Казань, ул. Сибирский тракт, д.34, корп. 4, оф. 324

При цитировании ссылка на журнал «Георесурсы» обязательна

© 2024 Научно-технический журнал «Георесурсы»
Под изданием ООО «Георесурсы»

Материалы журнала доступны под лицензией
Creative Commons Attribution 4.0 License
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Содержание

Слово Главного редактора

Георесурсы России на фоне внешних и внутренних перемен
А.В. Соколов

Статьи

Уран и редкоземельные элементы в диктионемовых сланцах Прибалтийского бассейна (Кайболово-Гостилицкая площадь) 3
В.И. Вялов, Т.А. Дю, Е.П. Шишов

Особенности сульфидной минерализации гидротермальной системы мыса Фиолент (юго-западный Крым) 20
Н.В. Лубнина, О.В. Крылов, А.Ю. Бычков, И.Н. Модин, А.Д. Скобелев, Е.В. Козлова, В.Л. Косоруков, М.В. Коснырева, Н.И. Косевич, А.Ю. Паленов

Аутигенный барит в техногенных отвалах: минералого-геохимические данные и результаты физико-химического моделирования 38
Н.В. Юркевич, А.Ш. Шавеева, О.Л. Гасьева, В.С. Артамонова, С.Б. Бортникова, С.С. Волынкин

Условия осадконакопления, вещественный состав и реконструкция пород питающих провинций отложений визейского яруса Башкирского свода (по результатам изучения керна скважины на юге Пермского края) 52
А.В. Плюснин, А.И. Сулима, Д.А. Староселец, Е.М. Томилина, Г.А. Исаева, И.В. Афонин, И.С. Федотов, Е.С. Рабцевич, Д.М. Бобров, М.С. Сергеев

Сравнительный анализ подходов к формированию институциональных рамок освоения меняющейся ресурсной базы добычи углеводородов (на примере высоковязких нефтей провинции Альберта (Канада) и Республики Татарстан (Россия)) .. 71
В.А. Крюков, Ю.А. Борисова

Идентификация компонентного состава твердой углеводородной фазы в пласте и оценка ее влияния на поведение подвижного флюида бажендовской свиты в процессе разработки залежи 78
Т.С. Ющенко, И.А. Санникова, М.Г. Кульков, А.И. Брусиловский, Г.Т. Салахидинова, А.Э. Алиев, А.Е. Гаврилов

Влияние микроструктуры коллектора на состояние остаточной нефти по данным релаксометрии ядерно-магнитного резонанса .. 100
Мо Цзяли, Н.Н. Михайлов, Ван Хэнян

Прогнозирование гидродинамических параметров состояния призабойной зоны скважин с помощью методов машинного обучения 109
А.В. Соромотин, Д.А. Мартюшев, А.А. Мелехин

Восстановление проницаемости горной породы, ухудшенной жидкостью глушения скважин, с помощью ультразвуковых колебаний: экспериментальные исследования 118
Е.П. Рябоконт, М.С. Турбаков, Е.А. Гладких, Е.В. Кожеевников, М.А. Гузев

Экспериментальная оценка эффективности вытеснения нефти дымовыми газами для объекта разработки в карбонатных отложениях Урало-Поволжского региона 127
И.И. Ибрагимов, И.М. Индрупский, Ч.А. Гарифуллина, Т.Ф. Халиуллин, И.В. Валуллин, А.А. Зялатдинов, Р.Х. Садреева, Е.А. Бурлуцкий, А.Н. Мингазутдинов, М.М. Ремеев, И.Х. Кашипов

Особенности формирования области газонасыщенности при создании ПХГ в истощенной газовой залежи в коллекторе трещиновато-порового типа с активным аквифером 136
А.Р. Гайсин, А.И. Шаяхметов, А.И. Пономарёв, В.Л. Малышев, Е.Ф. Мусеева

Экспериментальное исследование процессов синтеза водорода в условиях пластов месторождений природного газа 145
Е.Д. Мухина, П.А. Афанасьев, А.З. Мухаметдинова, А.Г. Аскарова, Е.Ю. Попов, А.Н. Черемисин

Георесурсы и филателия

Георесурсы и филателия: детали бурения 154
В.В. Соколов

Уран и редкоземельные элементы в диктионемовых сланцах Прибалтийского бассейна (Кайболово-Гостилицкая площадь)

В.И. Вялов^{1*}, Т.А. Дю², Е.П. Шишов¹

¹Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Санкт-Петербург, Россия

²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

В работе представлены результаты многолетних исследований диктионемовых сланцев (ДС) Прибалтийского бассейна (Ленинградская обл., Кайболово-Гостилицкая поисковая площадь) на уран и редкоземельные элементы (РЗЭ) – в качестве перспективного нетрадиционного источника дефицитного стратегического сырья для энергетики и целого ряда важнейших отраслей промышленности. Приведены новые данные по вещественно-петрографическому составу и металлоносности ДС, актуализированы и дополнены сведения по особенностям уранового оруденения ДС. Детализированы особенности распространения урана в пласте ДС по площади и в разрезе по профилям скважин. Впервые представлены данные по концентрациям РЗЭ в ДС, полученные на большом аналитическом материале (672 проб). Отмечены особенности распределения РЗЭ по площади поискового участка и в разрезе осадочной толщи по профилям скважин. Проведено дополнительное изучение минеральных примесей ДС по новой методике площадного сканирования препаратов электронно-зондовым микроанализатором с применением программного модуля Feature. Уточнены корреляционные связи между концентрациями урана и РЗЭ с другими микро- и макроэлементами, в том числе изучены связи урана и РЗЭ с $C_{орг}$, описаны разнообразные формы нахождения урана и РЗЭ в ДС, показана роль органического вещества в их концентрации, детализированы условия формирования уранового и редкоземельного оруденения в черных сланцах. Оценено содержание урана в ДС в пределах отдельных участков Кайболово-Гостилицкой площади, уточнена стоимостная оценка возможных извлекаемых промышленных запасов потенциального рудного сырья изученных остродефицитных металлов. Обосновано положение о том, что минерально-сырьевая база урана и РЗЭ в России может быть значительно увеличена за счет их наличия в ДС Прибалтийского осадочного палеобассейна в условиях развитой инфраструктуры средней полосы Российской Федерации.

Ключевые слова: диктионемовые сланцы, черные сланцы, металлоносность, оруденение в черных сланцах, уран, редкоземельные элементы, прогнозные ресурсы

Для цитирования: Вялов В.И., Дю Т.А., Шишов Е.П. (2024). Уран и редкоземельные элементы в диктионемовых сланцах Прибалтийского бассейна (Кайболово-Гостилицкая площадь). *Георесурсы*, 26(1), с. 3–19. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.3>

Введение

Углеродистые водно-осадочные горные породы, так называемые черные сланцы, на протяжении долгого времени представляют огромный интерес для геологов. Черные сланцы – углеродсодержащие глинистые, карбонатно-терригенные, кремнистые, обычно рассланцованные породы, часто обогащенные рудными элементами. Черносланцевые образования залегают в отложениях разных осадочных фаций (озерных, дельтовых, литоральных, лагунных, мелководно- и депрессионно-шельфовых, континентального склона и подножия и, возможно, даже батинальных). Черные сланцы формировались в гумидных и в аридных климатических обстановках (Юдович, Кетрис, 1988). Черные сланцы могут являться стратонами, позволяющими маркировать некоторые эпохи в истории

стратисферы, по ним довольно часто удается скоррелировать разрезы удаленных регионов, с ними нередко связаны резкие изменения численности и таксономического разнообразия ископаемой флоры и фауны (Zheng et al., 2020; Ofili et al., 2022). Важнейшей особенностью черных сланцев является факт наличия в этих осадочных образованиях мощных геохимических аномалий U, Mo, V, Re, Se, Zn, Cu, Hg и ряда других редких и ценных элементов. В черносланцевых формациях мира известны также и промышленные скопления урана, благородных и цветных металлов (Беленицкая и др., 2015 и др.). Поэтому в последнее время в связи с возрастающими потребностями ряда отраслей промышленности и развитием новых технологий черные сланцы активно рассматриваются в качестве нового перспективного нетрадиционного источника руд остродефицитных (критических) металлов. При этом особое значение имеют элементы, наиболее востребованные в «зеленой» энергетике: уран и редкоземельные элементы (РЗЭ) – для атомных электростанций, генераторов ветряных турбин, гибридных автомобилей, перезаряжаемых батарей. Незаменимы РЗЭ в современных военных

* Ответственный автор: Владимир Ильич Вялов
e-mail: vi_vialov@mail.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

технологиях, приборах ночного видения, высокоточном вооружении, навигационном оборудовании, мобильных телефонах, телевизорах и др. К редкоземельным металлам относятся лантаноиды, иттрий и скандий. Традиционно лантаноиды подразделяются на две группы: цериевую и иттриевую, которые по-разному распространены в горных породах и рудах месторождений.

Однако вопросы условий формирования черносланцевых рудоносных толщ, генезиса развитого в них оруденения, в т.ч. уранового, и редкоземельной минерализации, относятся к числу недостаточно изученных (Неручев, 2007 и др.).

Образованные от среднего кембрия до позднего ордовика черносланцевые осадочные образования, богатые органическими веществами, известны на обширной территории Северной Европы под разными названиями (рис. 1).

В Швеции – это квасцовый сланец (Andersson et al., 1985) в районе Осло (Henningsmoen, 1960) и Борнхольма (Poulsen, 1966). В Эстонии его называют граптолитовым аргиллитом, «диктионемовым сланцем» (Мяньиль, 1966), в Польше (Szymanski, 1973) и Северо-Западной России (Вялов и др., 2010 и др.) – кукурситом как собственно горючим сланцем.

Этот огромный осадочный бассейн известен как Прибалтийский бассейн диктионемовых и горючих сланцев, он простирается из Норвегии, Дании, Швеции и Эстонии в Ленинградскую обл., где в широтном направлении прослеживается примерно на 300 км от р. Нарва на западе до р. Сясь на востоке. Дальше на восток диктионемовые сланцы (ДС) скрываются под отложениями верхнего девона. Диктионемовые сланцы обладают большой площадью распространения и, соответственно, огромными ресурсами. Так, прогнозные ресурсы ДС при средней мощности пласта 2 м (до глубины 100 м) только на Ижорском участке составляют 5,7 млрд т (Киселев и др., 2002).

Происхождение балто-скандинавских черных сланцев и характер распределения высокометалльных концентраций в них остаются мало изученными, несмотря на их долгую историю разведки и эксплуатации (исторически в СССР, в Эстонии велись добыча урана и его обогащение).

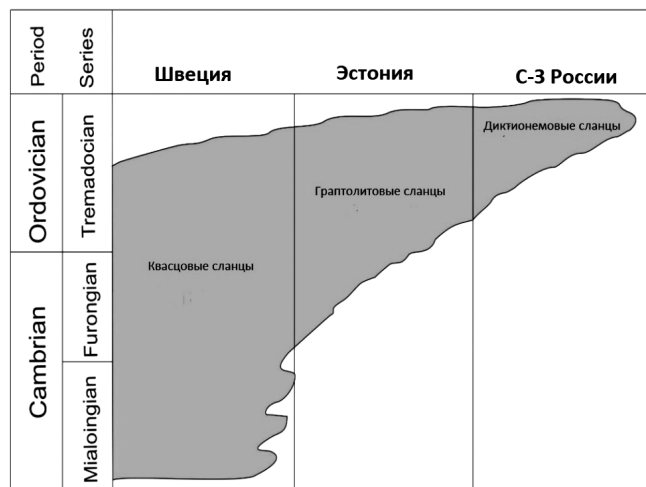


Рис. 1. Стратиграфия и распространение черных сланцев Балтийского палеобассейна по (Ofili et al., 2022)

Цель настоящей статьи – это расширенная и уточненная по сравнению с нашими предыдущими работами характеристика уранового и редкоземельного оруденения в ДС на территории Ленинградской обл. в пределах Кайболово-Гостилицкой поисковой площади (рис. 2). Для этого были выполнены следующие работы: анализ особенностей распространения оруденения по площади и в разрезе пласта, а также распределения урана и РЗЭ в ДС; уточнение потенциально промышленных концентраций U и РЗЭ, форм их нахождения и условий их формирования; детализация оценки прогнозных ресурсов металлов по участкам поисковой площади; уточнение начальной стоимостной оценки потенциального уранового сырья.

Материалы и методы

Использована оригинальная собственная аналитическая информация (база данных), полученная при проведении нами поисковых работ 2012–2014 гг. на Кайболово-Гостилицкой площади Ленинградской обл.¹, а также новые результаты исследований, полученные при выполнении проекта РНФ № 23-27-00427, <https://rscf.ru/project/23-27-00427/>.

Аналитические определения концентраций урана и РЗЭ проводили в Центральной лаборатории Всероссийского научно-исследовательского геологического института им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ) (аналитики В.Л. Кудряшов и В.А. Шишов) с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) по методикам предприятия. Применены, как это применялось при исследовании металлов в углях, оптимальные способы разложения исходной пробы (Олейникова и др., 2015): кислотное разложение для U, сплавление с флюсом с последующим растворением в кислотах для РЗЭ. Всего было выполнено более 670 анализов. Производили также рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Структуру и вещественно-петрографический состав ДС изучали на микроскопе Leica DM LP в проходящем и отраженном свете, а также на растровом электронном микроскопе Tescan VEGA II LMU с системами энергодисперсионного и волнодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (Oxford Instruments Analytical, Великобритания) в Центре исследований минерального сырья и состояния окружающей среды Южного федерального университета. В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ в 2023 г. произведено дополнительное изучение минеральных примесей ДС на РЗЭ по новой методике – площадное сканирование препаратов электронно-зондовым микроанализатором с применением программного модуля Feature. Содержания общего углерода определяли на приборе SC-144DR (LECO Corporation, США) с использованием метода инфракрасной спектрометрии. Для определения карбонатного углерода ($C_{карб}$) применяли кулонометрический метод. Анализ проводили на анализаторе на углерод АН-7529 (ООО НПФ «АНАЛИТПРОМПРИБОР», Россия). Органический углерод ($C_{орг}$) определяли по разности между общим содержанием углерода ($C_{общ}$) и карбонатным

¹ Отчет ВСЕГЕИ (отв. исп. В.И. Вялов) «Поисковые работы на реней в диктионемовых сланцах и фосфоритах Прибалтийского бассейна на Кайболово-Гостилицкой площади с оценкой прогнозных ресурсов реней по категориям Р2 – Р1» (Государственный регистрационный № 41-12-289 Росгеолфонда, 2014. Т. 1-4, 1 графическое приложение).

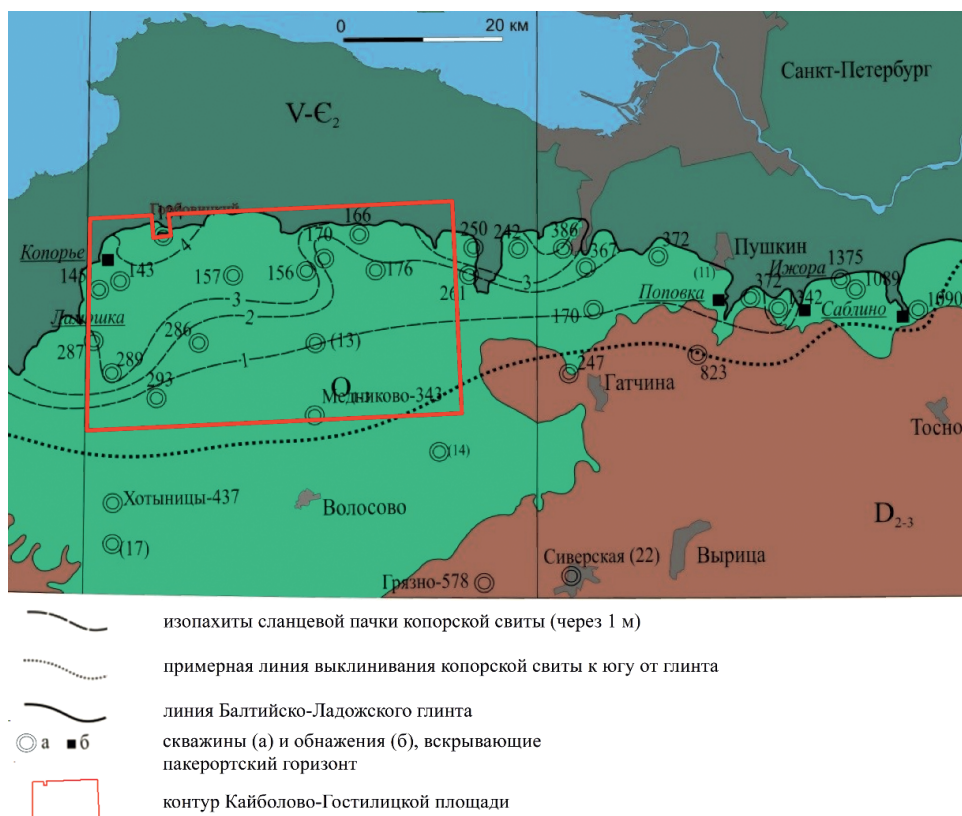


Рис. 2. Карта распространения и мощности пласта диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна (Ленинградская обл.) по материалам ВСЕГЕИ

($C_{\text{карб}}$). Для установления урана и РЗЭ в ОВ черных сланцев из одного образца выделяли гуминовые кислоты (их содержание составило 15 вес. %), карбоновые кислоты, в т.ч. фульвокислоты, и другие экстрагенты различными растворителями (перекисью водорода, бензолом, HNO_3) (аналитика и авторская методика А.А. Гонцова, ВНИГРИуголь). Обработку полученной аналитической информации производили с помощью корреляционного анализа (ранговой корреляции Спирмена) содержаний элементов. Выполнены геолого-минералогические, петрографические, геохимические исследования диктионемовых сланцев.

Краткая геологическая характеристика объекта исследований

Диктионемовые сланцы входят в состав нижнеордовикских отложений Русской платформы, перекрывающих южный склон кристаллических пород Балтийского щита. Они являются составной частью отложений пакерортского стратиграфического горизонта, осадки которого с plano-структурным несогласием залегают на размытой поверхности пород нижнего и среднего кембрия. Северная граница распространения ДС проходит по ордовикскому глинту, протягивающемуся вдоль южного берега Финского залива Балтийского моря и далее до Ладожского озера. В районе ордовикского глинта сланцы выходят на поверхность, а в 22–25 км южнее они зафиксированы в скважинах на глубине около 100 м, еще южнее выклиниваются. Пласт ДС перекрывается глауконитовыми песчаниками нижнеордовикской волховской свиты. Он имеет пологое залегание, падая с северо-запада на юго-восток. Глубина

залегания кровли сланцев колеблется от 0 в приглинтовой зоне до 107 м на юге. На рис. 3 представлена карта мощностей пласта ДС (с нижней пачкой переслаивания темно-коричневых глинистых сланцев, серых, иногда бурых алевролитов и песчаников) Кайболово-Гостилицкой площади – объекта поисковых работ ВСЕГЕИ 2012–2014 гг.

Диктионемовые сланцы – это сравнительно однородная порода по минеральному составу и содержанию органического вещества (ОВ) (до 8–15%), которое представлено остатками диктионем и низших водорослей. Средний минеральный состав (%): кварц (60–74), калиевый полевой шпат (санидин) (8–15), редко присутствуют микроклин, мусковит (2–8), хлорит (2–4), а также глинистые минералы в смеси с ОВ, тонкодисперсные пирит (3–8), марказит (3) в прослоях и конкрециях (в нижней и средней частях пласта ДС); акцессории – апатит, циркон, рутил, монацит и др. Имеются конкреции антракосолита, рудные минералы (галенит, сфалерит, молибденит, настуран и др. в незначительном количестве) (Вялов и др., 2017).

История изучения ураноносности диктионемовых сланцев

Изучение металлоносности ДС Прибалтийского бассейна началось с исследования их радиоактивности в начале 30-х годов прошлого века. Эти сланцы изучались как возможное сырье для извлечения радия, а с середины 40-х годов были организованы прогнозно-поисковые работы, направленные на выяснение перспектив их ураноносности: после Второй мировой войны, из-за конкуренции за атомную бомбу, Советский Союз вел интенсивные поиски урановых месторождений. В результате работ,

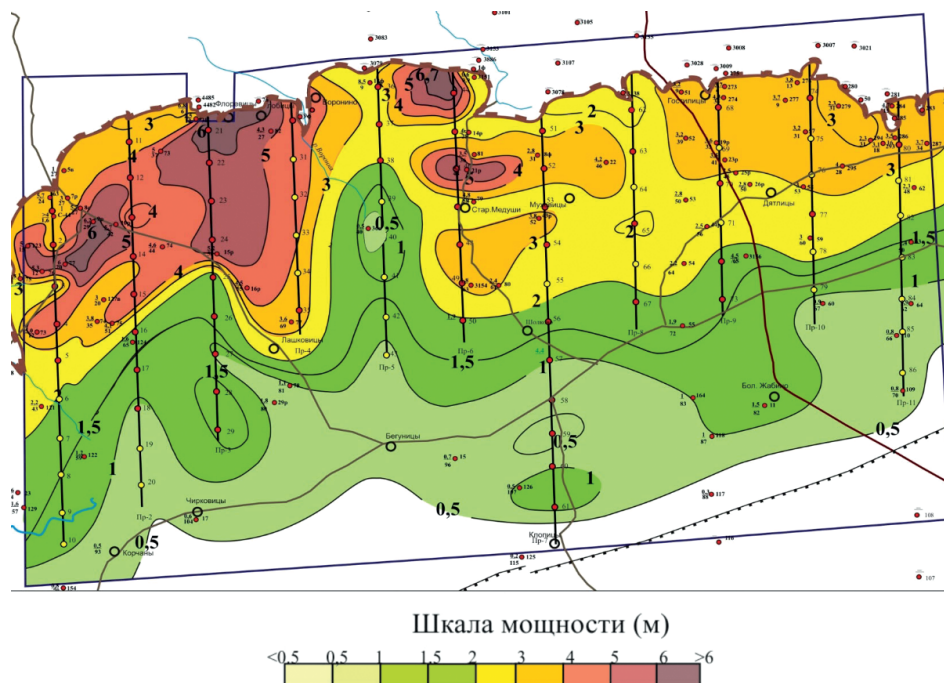


Рис. 3. Карта мощностей пласта диктионемовых сланцев Кайболово-Гостилицкой площади

проведенных Северной экспедицией Первого главного геологического управления МинГео СССР, были открыты крупнейшие ресурсы бедных урановых руд. Было установлено, что в эстонском граптолитовом аргиллите – метаморфизованном черном сланце – содержится аномально высокое содержание урана. В г. Силламяэ, на северо-востоке Эстонии, в 1948 г. был построен и запущен в эксплуатацию завод по обогащению урановой руды. В общей сложности 22500 т элементарного урана было получено из 271575 т граптолитового аргиллита, добытого из шахты близ г. Силламяэ. Из-за низкой концентрации и сложной малорентабельной технологии большая часть урана оставалась в виде твердых отходов (Soesoo et al., 2020). В 1952 г. добыча эстонского граптолитового аргиллита прекратилась, и в период с 1950 по 1977 г. более 4 млн т урановой руды было импортировано на завод из Средней Азии и Восточной Европы, в основном из Чехословакии и Восточной Германии. Расчетное количество элементарного урана, произведенного из этого ресурса, составило 25000 т (Soesoo et al., 2020). Завод действовал как советский сверхсекретный объект до 1991 г. После обретения Эстонией независимости, в 1997 г., он был приватизирован и переименован в AS Silmet. В настоящее время завод производит редкие металлы, редкоземельные металлы и их соединения и является одним из основных производителей РЗЭ в Европейском союзе.

В России изучение урана в ДС проводилось при геолого-съёмочных работах масштаба 1:200 000 (в 1946–1947 гг. на Красносельском участке площадью 30 кв. км, координаты $59^{\circ}42'00''$ – $59^{\circ}45'20''$ с.ш. и $29^{\circ}58'00''$ – $30^{\circ}06'00''$ в.д.), при поисково-разведочных исследованиях в 1959 г. на фосфатное сырьё в оболочках песчаниках, залегающих под ДС (участок Котлы-Копорье, где осуществлялись попутные поиски урана, а позднее – ревизионные работы (1962 г., там же)). В результате работ было оконтурировано 5 участков в ранге месторождений непромышленных руд с запасами урана (тыс. т): Котловское – 6,2; Ранноловское – 2;

Кайболовское – 5,7; Куммолловское – 58; Красносельское – 13 (Вялов и др., 2017). Эти поисковые и разведочные работы сопровождались детальными литологическими и минералогическими исследованиями, которые проводили сотрудники Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского (Альтгаузен и др., 1967 и др.). В итоге было изучено строение пласта диктионемовых сланцев, установлены распределение в нем урана и его формы нахождения, а также содержания сопутствующих компонентов. В их числе наиболее часто в повышенных концентрациях были отмечены Mo, V, Ni, P, реже Zn, РЗЭ, Sc, Re и др.

Несмотря на то что в ДС были установлены значительные ресурсы урановых руд, ввиду невысоких содержаний (в среднем 0,016%) работы на уран были прекращены.

Во ВСЕГЕИ также проводились региональные металлогенические исследования на уран. Было установлено, что область развития ураноносных нижнеордовикских пород находится в зоне влияния мантийных и коровых разломов, проникающих из фундамента в осадочный чехол. Было сделано предположение о возможности эпигенетического перераспределения урана в зонах влияния разломов с возникновением более высоких концентраций по отношению к сингенетическим накоплениям.

С 2009 г. во ВСЕГЕИ проводятся исследования диктионемовых сланцев на остроредкие (критические) металлы. В 2012–2014 гг. в Ленинградской обл. в районе Кайболово-Гостилицы сотрудниками института производились поисковые работы на рений, которые сопровождались массовым отбором проб из керна пробуренных скважин с последующими аналитическими исследованиями проб диктионемовых сланцев на целый ряд рудных металлов, включая уран. На основе точных количественных методов, таких как масс-спектрометрия, подтверждена высокая концентрация урана, на уровне забалансовых и промышленных руд. Диктионемовые сланцы характеризуются повышенными содержаниями

У и других стратегически важных металлов (Вялов и др., 2010; Вялов и др., 2013а, Вялов и др., 2013б). Впервые на уровне промышленных были установлены концентрации редких и рассеянных элементов: Sc, Rb, РЗЭ, Cs, Re и др. (Вялов и др., 2010; Вялов и др., 2013а; Вялов и др., 2013б; Вялов и др., 2017).

Разработка сланцев в качестве рудного сырья может являться рентабельной при извлечении урана попутно с другими ценными металлами. Государственным балансом учтен ряд месторождений со схожими содержаниями урана: Улуг-Танзекское в Тыве, Долматовское и Хохловское в Курганской обл. (Государственный баланс..., 2019а).

Рудным компонентом, доступным для промышленного извлечения из черных сланцев, являются остродефицитные РЗЭ. Большинство месторождений редкоземельных металлов, учитываемых Государственным балансом запасов полезных ископаемых Российской Федерации (Государственный баланс..., 2019б), являются комплексными, в которых РЗЭ являются попутными компонентами. При выщелачивании урана из дикионемовых сланцев в раствор могут параллельно извлекаться и редкоземельные металлы (Патент РФ..., 2013). Методика, описанная в указанном патенте, относится к способу комплексной переработки углерод-кремнеземистых черносланцевых руд, содержащих ванадий, уран, молибден и РЗЭ. Способ включает измельчение руды до крупности частиц не более 0,2 мм и две стадии выщелачивания. Сернокислотное окислительное выщелачивание проводят при атмосферном давлении. Автоклавное окислительное сернокислотное выщелачивание проводят при температуре 130–150°C в присутствии кислородсодержащего газа и вещества, образующего оксид азота, в качестве катализатора кислородного окисления. Из полученного продуктивного раствора ведут ионообменную сорбцию урана, молибдена, ванадия и РЗЭ. Техническим результатом является повышение степени извлечения ванадия до 95%, урана, молибдена до 90%, повышение комплексности использования руды за счет попутного 80%-ного извлечения РЗЭ.

Все вышесказанное обуславливает необходимость продолжения исследований ДС в качестве источника ценного комплексного дефицитного сырья.

Результаты исследований

Дополнительные разноплановые исследования 2023 г. показали, что петрографический состав ДС (рис. 4) имеет относительно выдержанный характер по площади, но постепенно меняется по разрезу.

Структура – алевритовая, текстура – волнисто-линзовидно-слоистая, микрослоистая. Минеральная часть ДС составляет 85–90%, состоит на 20–30% из гидрослюдистых глинистых частиц и на 70–80% из алевритового материала, главным образом кварца и полевых шпатов. Кварц (иногда в количестве до 60%) с разной степенью окатанности зерен, калиевые полевые шпаты – санидин, редко – микроклин. Включения кислых плагиоклазов, хлорита, глауконита, апатита и опала, сульфидов, а также карбонатных и фосфатных конкреций редки. Из акцессорных минералов встречаются циркон, сфен, эпидот, рутил, монацит.

Органическое вещество состоит из остатков граптолитов и низших водорослей (до 15%). Основная масса ОБ

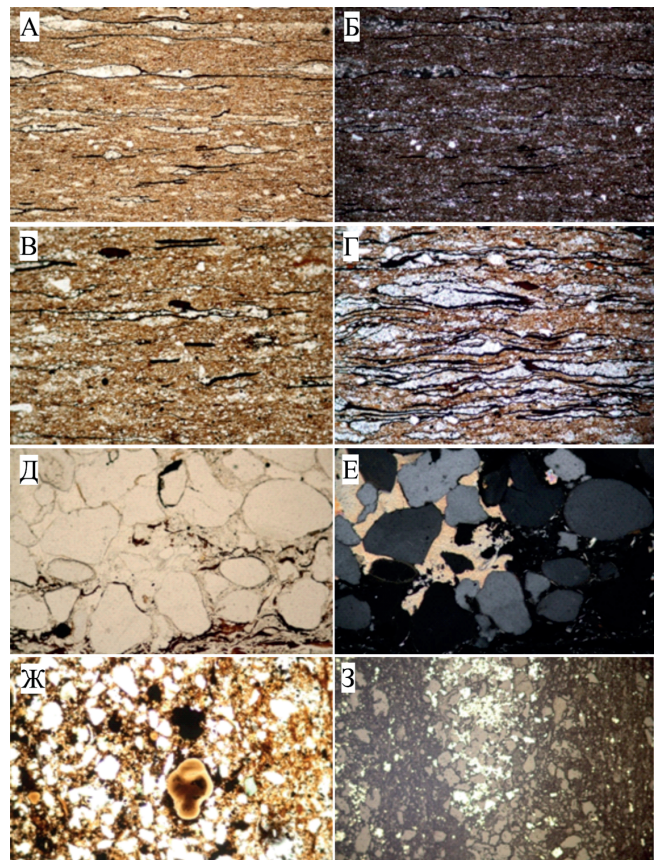


Рис. 4. Петрографический состав дикионемовых сланцев: А – коллоальгинит с глинистым веществом (николи ||, ув. $\times 50$), Б – то же (николи +, ув. $\times 50$); В – теки граптолитов в более глинистой части сланца (николи ||, ув. $\times 100$); Г – алевритовые гнезда (николи ||, ув. $\times 200$); Д – алевритовый прослой. Кварц, кальцит (николи ||, ув. $\times 200$); Е – то же (николи +, ув. $\times 200$); Ж – фосфатные конкреции (в центре, николи ||, ув. $\times 200$); З – вкрапленность сульфидов, глауконит (в центре, отраженный свет, ув. $\times 200$)

сложена коллоальгинитом сине-зеленых водорослей (от светло-желтого до буроватого цвета) в дисперсной смеси с глинистым веществом сланцев – гидрослюдами (иллит и др.), серицитом, мусковитом и биотитом, рассеянными по всему шлифу. Остатки граптолитов в виде вытянутых обрывков скелета (тек) отчетливо выделяются своим цветом (от темно-бурого до черного) и яркими очертаниями на более светлом фоне основной массы (рис. 4). В основном теки представлены остатками очень мелких размеров (от 0,01 до 0,06 мм), приуроченных к алевритистым прослоям шириной около 0,02 мм, реже крупными остатками до 1 мм. Теки граптолитов встречаются по всему разрезу пласта. Реже встречаются овальные тела (от темно-желтого до бурого цветов) – обрывки псевдовитринита неясной природы.

По петрографическому типу горючих сланцев, по А.И. Гинзбургу (Гинзбург, 1991), ДС относятся к алеврито-глинистому коллоальгинитовому типу, по составу керогенообразующего вещества – к классу собственно сапропелитов.

Уран. Содержания урана в ДС достигает минимально-промышленного уровня (300 г/т) с максимальной концентрацией в среднем по скважине 880 г/т при среднем

содержании по скважинам 188 г/т (это уточненные данные по 97 скважинам поискового бурения по пласту ДС со средней мощностью 3,4 м с учетом нижней пачки переслаивания). Содержание урана по бороздовым пробам поискового бурения – от 7 до 1130 г/т.

На рис. 5 показано распределение урана в пласте ДС без нижней пачки переслаивания, в так называемом продуктивном горизонте пласта ДС со средней мощностью 1,8 м в пределах Кайболово-Гостилицкой площади. Среднее содержание урана оказалось выше – 216 г/т.

Распределение урана по площади распространения пласта ДС неоднородно, имеются локальные участки повышенных концентраций. Установлено, что концентрация урана имеет обратную зависимость от мощности пласта сланцев. Чем меньше мощность пласта ДС, тем выше концентрация элемента. При сокращении мощности пласта ДС до 1 м и менее (рис. 3) происходит увеличение концентрации урана до > 250–350 г/т, в скважине 59 – > 436 г/т (среднее по скважине) (Вялов и др., 2017).

В разрезе пласта наиболее ураноносный слой располагается примерно в середине пласта (рис. 6, 7), в его продуктивном горизонте.

На рис. 6 и 7 видно некоторое обогащение ураном оболочек песчаников в виде шлейфов, полос или зоны под его высокими концентрациями в диктионемовых сланцах – вероятно, из-за выноса элемента из ДС грунтовыми водами, его перераспределением в эпигенезе.

В нижележащих оболочках песчаниках (фосфоритах) содержание урана значительно ниже (от 10–15 г/т, в среднем около 60 г/т).

Редкоземельные элементы. Содержание суммы лантаноидов и иттрия в ДС колеблется от 95 до 724 г/т,

т.е. иногда в 2 и более раза выше оценочных кондиций (340 г/т по (Вялов, Наставкин, 2019)). Среднее суммарное содержание РЗЭ в диктионемовых сланцах – 288,6 г/т. Распределение РЗЭ по площади развития пласта сланцев представлено на рис. 8, а в разрезе пласта – на рис. 9, 10.

Распределяются РЗЭ на площади развития пласта относительно равномерно, лишь изредка наблюдаются участки с содержанием выше 250 г/т. Локальные участки с повышенными концентрациями имеют линзовидную форму.

В нижележащих оболочках песчаниках концентрации РЗЭ выше.

Формы нахождения и условия образования урана и РЗЭ в ДС

Уран. Ранее считалось, что формы нахождения урана в виде настурана составляют до 10% от общего количества в ДС, в составе ОВ – до 30%. Уран предполагался в существенном количестве (30–40%) даже в силикатном и фосфатном веществах ДС (Альтгаузен и др., 1967; Давыдова, Гольдштейн, 1967; Альтгаузен, 1992; Михайлов и др., 2006).

Уран в виде закисно-окисной формы – настуран – визуально обнаружен при микрозондировании концентрически-зонального пирита диктионемовых сланцев в виде редких мелких (несколько мк) минеральных зерен. По данным микроанализа, U крайне неравномерно, от 15,8 до 2780 г/т (Вялов и др., 2013б), присутствует в сульфидах железа. По данным профессора С.И. Арбузова (личное сообщение), уран в сульфидах железа не может присутствовать в форме изоморфной примеси из-за высокого заряда и ионного радиуса. Следовательно, он присутствует

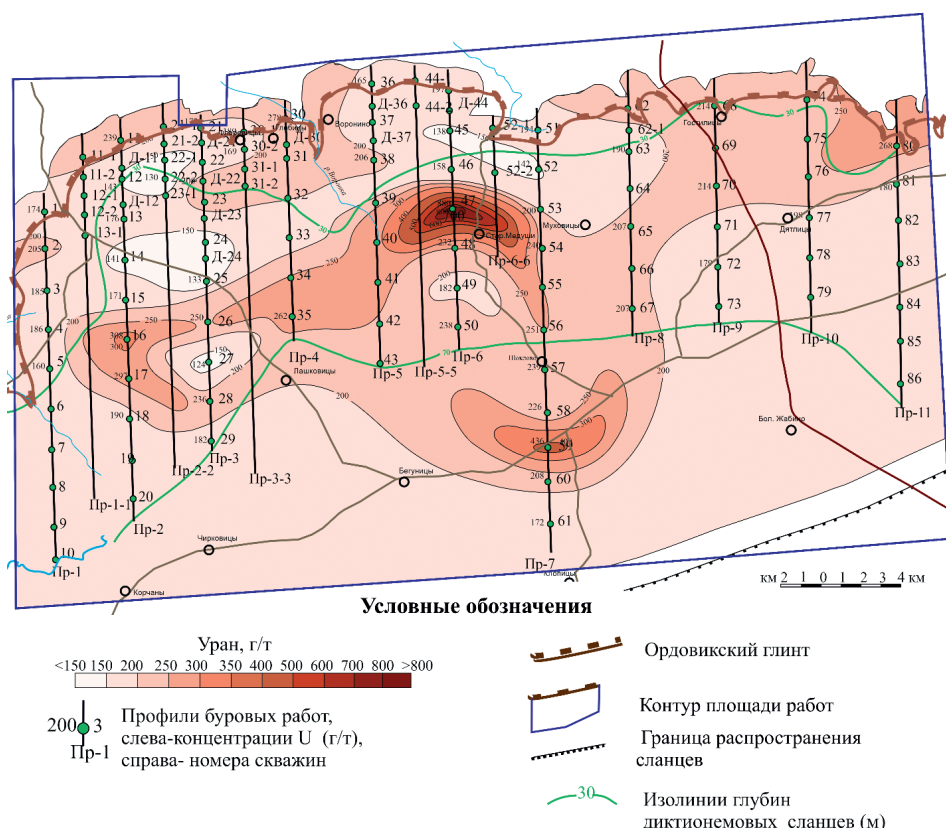


Рис. 5. Распределение средних концентраций урана по скважинам в продуктивном горизонте пласта диктионемовых сланцев в пределах Кайболово-Гостилицкой площади по (Вялов и др., 2017)

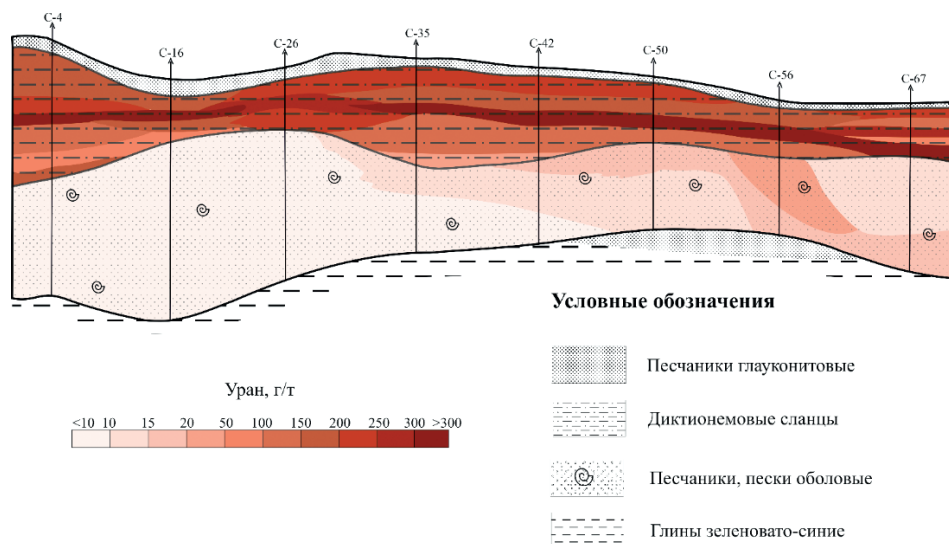


Рис. 6. Распределение урана в разрезе пласта диктионемовых сланцев и оболовых песчаников по профилю скважин С-4 – С-67 по (Вялов и др., 2017). Масштаб горизонтальный 1:100 000, вертикальный для сланцев и песчаников 1:100, для надсланцевой толщи 1:1 000

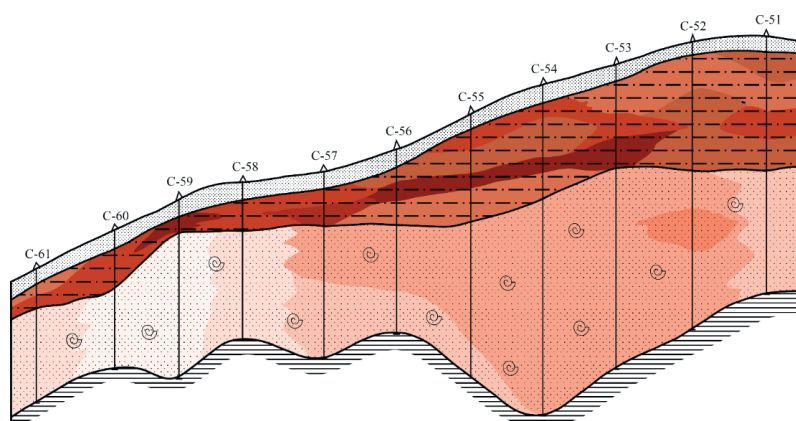


Рис. 7. Распределение урана в разрезе пласта диктионемовых сланцев и оболовых песчаников по профилю скважин С-61 – С-51. Условные обозначения см. на рис. 6. Масштаб горизонтальный 1:100 000, вертикальный для сланцев и песчаников 1:100, для надсланцевой толщи 1:1 000

только в форме микроминеральных включений. Уран (обычно в форме настурана – уранинита) образует минеральные фазы на поверхности пирита либо мелкозернистый настуран-пиритовый агрегат, что указывает на роль процессов диагенеза и эпигенеза в распределении урана.

Уран зафиксирован нами, по результатам исследований 2023 г., в апатите и монаците диктионемовых сланцев в виде изоморфной примеси (рис. 11, табл. 1).

Из табл. 1 видно, что урана больше в апатите (0,47%), чем в монаците (0,17% и, судя по данным таблицы, это куларит – безториевая гипергенная разновидность монацита).

По результатам ранговой корреляции уран коррелирует с рядом сопутствующих металлов (Вялов и др., 2017). Средние содержания целого ряда микроэлементов в ДС, установленные с помощью масс-спектрометрии, проведенной в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ, представлены в табл. 2 (Вялов, Дю, 2021).

При большом объеме выборки $n = 672$ коэффициенты корреляции (в порядке убывания значений r): V (0,78), Rb (0,78), Ga (0,7), Cs (0,69), Sc (0,6), Ag (0,6), Mo (0,55), Cr (0,51), Sb (0,5), Cu (0,4), Ni (0,3) (Вялов, Дю, 2021).

Представляют также интерес корреляционные связи содержания урана, РЗЭ не только с другими микроэлементами ДС, но и с количеством $C_{\text{орг}}$, $C_{\text{общ}}$, $C_{\text{карб}}$ и S. Корреляция была проведена по 72 образцам ДС (бороздовым пробам) с учетом количества произведенных анализов по углероду и сере, результаты представлены в табл. 3.

Как видно, указанные выше связи урана с другими элементами хорошо проявлены и на значительно меньшей (почти на порядок) выборке, что говорит об их устойчивости.

М.Н. Альтгаузенем было замечено, что источником урана в ДС является морская вода, в которую он попал из области сноса (Альтгаузен, 1992).

Разнообразие положительных корреляционных связей между ураном и рядом ценных металлов, видимо, обусловлено общностью их источника поступления в осадок – морской воды, в которой растворены многие элементы.

О связи урана с органическим веществом ДС. Известно, что все виды водных организмов имеют свойство накапливать растворенный в воде уран, при этом повышая его концентрацию по отношению к водной среде в десятки и сотни раз (Неручев, 2007).

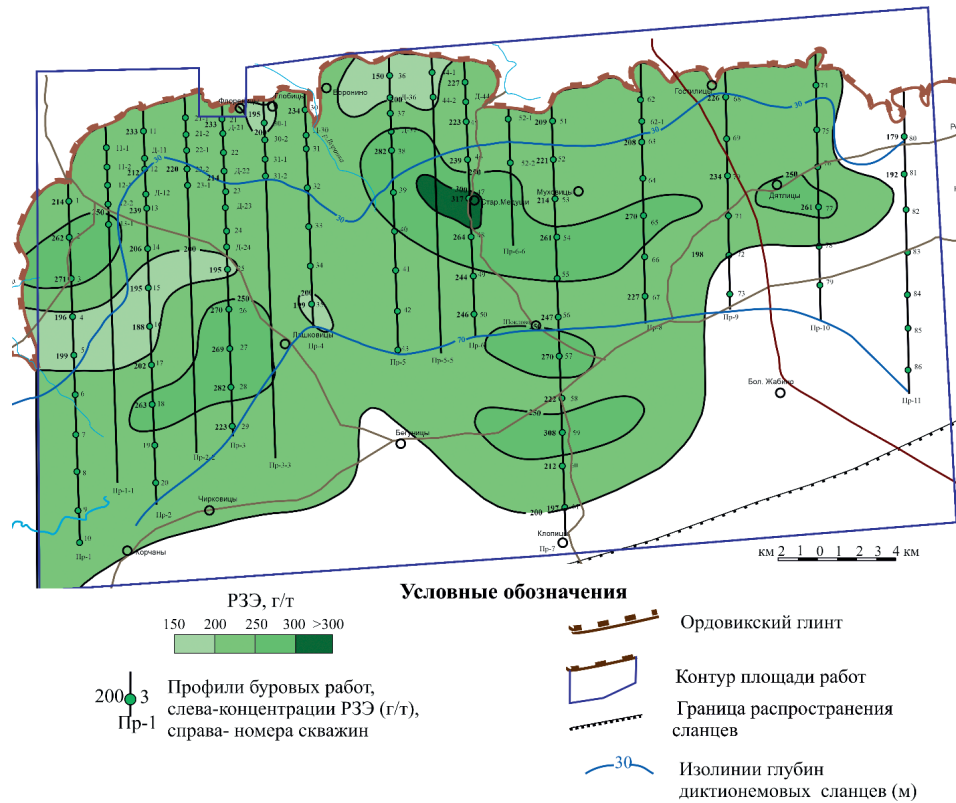


Рис. 8. Распределение средних концентраций Р3Э по скважинам в пласте диктионемовых сланцев в пределах Кайболово-Гостилицкой площади

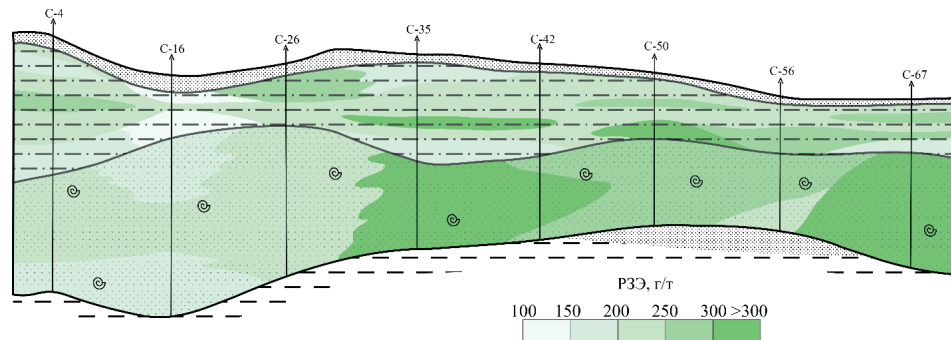


Рис. 9. Распределение Р3Э в разрезе пласта диктионемовых сланцев и оболовых песчаников по профилю скважин С-4 – С-67. Условные обозначения см. на рис. 7. Масштаб горизонтальный 1:100 000, вертикальный для сланцев и песчаников 1:100, для надсланцевой толщи 1:1 000

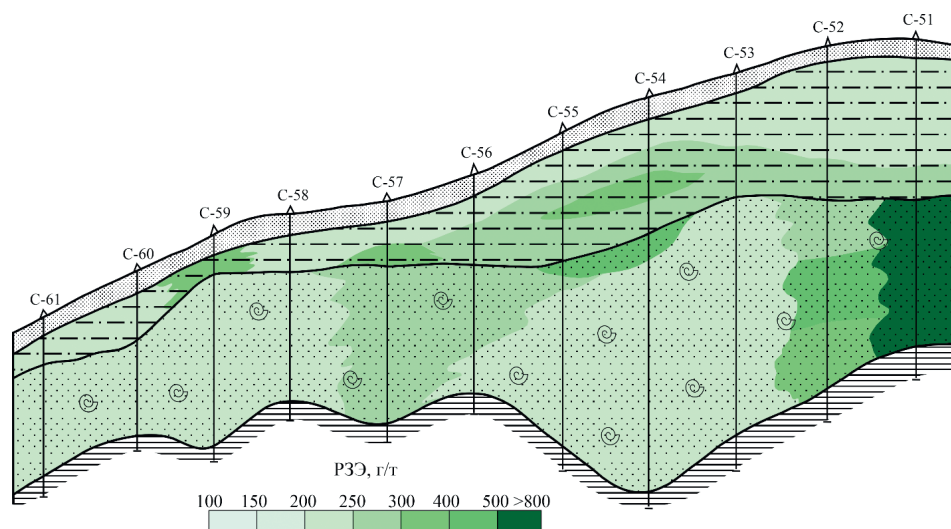


Рис. 10. Распределение Р3Э в разрезе пласта диктионемовых сланцев и оболовых песчаников по профилю скважин С-61 – С-51. Масштаб горизонтальный 1:100 000, вертикальный для сланцев и песчаников 1:100, для надсланцевой толщи 1:1 000

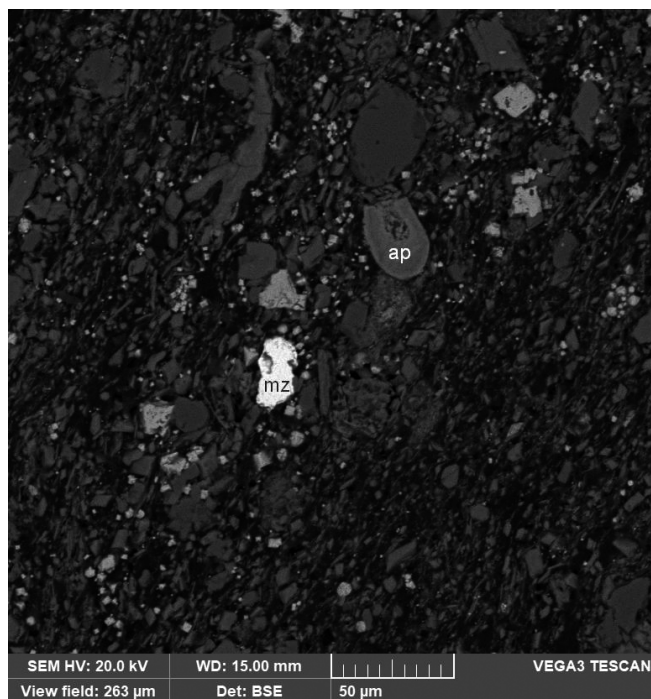


Рис. 11. Апатит (ap) и монацит (mz) в составе диктионемовых сланцев

Монацит	Мас. %	Апатит	Мас. %
O	27,59	O	37,95
Al	0,3	F	3,86
P	13,41	Na	0,84
La	13,83	P	15,5
Ce	31,1	S	1,08
Pr	2,9	Ca	39,44
Nd	9,94	Fe	0,32
Gd	0,75	Ce	0,53
U	0,17	U	0,47
Всего	100	Всего	100

Табл. 1. Содержания РЗЭ и U в аксессуориях диктионемовых сланцев по данным микрозондирования

Сорбционные свойства ОБ проявлялись как в результате прижизненного накопления металла (и многих других микроэлементов) граптолитами и сине-зелеными водорослями, так и при последующей сорбции урана (и многих других металлов) отмершим ОБ в донных осадках (Ключарев, Соесоо, 2018).

В табл. 3 также приведена значимая корреляционная связь урана с $C_{орг}$, т.е. фактически с ОБ. Между $C_{орг}$ и $C_{общ}$ существует сильная связь (рис. 12), поэтому и $C_{общ}$ также значимо коррелирует с ураном.

Следовательно, количество общего углерода в ДС определяется преимущественно органическим углеродом, т.е. ОБ.

В гуминовых кислотах (ГК), выделенных из образца ДС с содержанием урана 156 г/т, концентрация элемента составила 64,5 г/т (Вялов и др., 2013а). Выход ГК равен 15%, следовательно, уран составляет в них только 6,2% от общего количества. Но ГК являются не всем ОБ, имеются еще фульвокислоты, поэтому урана в ОБ будет несколько выше (около 10%) для изученной пробы ДС. Т.е. определенная часть урана однозначно находится в ОБ.

Особенности распределения урана (и РЗЭ) в минеральном веществе ДС могут быть изучены на основании корреляционных связей с породообразующими оксидами.

Средние содержания оксидов макроэлементов в золе ДС приведены в табл. 4.

По результатам корреляционного анализа (выборка 90 проб, значимый коэффициент корреляции $r = 0,23$) уран взаимосвязан со следующими макроэлементами: Mg (0,59), Al (0,57), K (0,52), Fe (0,45), Na (0,37) (Вялов, Дю, 2021).

В табл. 5 представлены новые данные по корреляции урана, РЗЭ с оксидами макроэлементов (при выборке $n = 55$ (определяемой количеством произведенных анализов (РСФА) на макроэлементы).

Набор оксидов породообразующих элементов, положительно взаимодействующих с ураном, остался прежним даже при уменьшении выборки с 90 до 55.

Вероятно, что уран сорбирован на глинистых минералах, входящих в состав ДС. Чем объяснить связь урана с TiO_2 ? Может быть это связано с тем, что гидратированный рутил (в осадках) проявлял высокую адсорбционную активность по отношению к водорастворимой форме урана (UO_2^{+2}) и может выступать в качестве ее сорбента, как это показано в работе (Разворотнева, Маркович, 2012).

Содержание урана имеет значительную отрицательную корреляцию не только с SiO_2 , но и с зольностью ДС (табл. 5), поскольку кремнезем является основным золаобразующим компонентом (табл. 4).

В табл. 6 показана корреляция между оксидами макроэлементов, зольностью ДС, разновидностями углерода и серой.

С возрастанием содержания кремнезема и зольности содержания общего углерода, органического углерода и даже карбонатного углерода уменьшаются (табл. 6, рис. 13).

Увеличение содержания кремнезема (кварца) ведет к росту зольности ДС и уменьшению количества ОБ, концентрирующего уран, что является косвенной причиной отрицательной связи урана с SiO_2 .

Корреляция содержания урана отрицательна также с CaO. Следовательно, щелочные условия среды не способствовали осаждению урана. Таким образом, как силикатное (кремнезем), так и карбонатное вещество ДС не может содержать уран в заметном количестве. Это не отвергает предположение, что уран до 30–40% может содержаться в силикатном и фосфатном веществах ДС (Альтгаузен и др., 1967; Давыдова, Гольдштейн, 1967; Альтгаузен, 1992; Михайлов и др., 2006): как выше предполагалось, он может быть сорбирован на глинах; в фосфатах ДС уран был экспериментально установлен в апатите и аксессуориях из области сноса (монацит).

Железо (по его значениям в окисной форме, по данным РСФА), имеет высокую корреляционную связь с серой (табл. 6, рис. 14), что указывает на преимущественную локализацию железа в сульфидах, это и отмечалось при петрографических исследованиях.

Корреляционная связь урана с железом имеется (при выборке $n = 90$ $r = 0,45$ (Вялов, Дю, 2021)), а при выборке $n = 55$ $r = 0,22$ получилась слабая связь (табл. 5). Это предполагает тесную ассоциацию урана с сульфидами, установлено, что уран крайне неравномерно, от 15,8

Элемент	X_{cp}	σ	min	max	Элемент	X_{cp}	σ	min	max
Li	15,4	4,9	3,0	34,2	Rb	79,3	21,6	9,0	127,0
Sc	8,0	2,5	0,3	28,3	Sr	70,6	31,5	38,6	414,0
Co	12,3	5,8	1,1	56,9	Zr	115,9	83,5	32,0	366,0
Ni	128,5	62,2	6,0	512,0	Nb	10,6	2,6	0,3	16,5
Cu	68,6	50,3	12,0	263,0	Mo	153,0	108,0	1,7	562,0
Ge	1,7	1,3	0,7	19,2	Cs	2,0	1,1	0,2	17,1
Ag	1,5	0,7	< 0,01	6,8	Ba	3,3	1,2	0,02	7,4
Sb	6,6	3,5	0,1	23,5	Ta	0,8	0,2	0,02	1,6
Te	0,3	0,3	< 0,01	1,53	W	12,2	66,4	0,5	1400
Re	0,11	0,1	0,01	1,3	Th	10,7	2,4	3,0	17,7
Be	1,8	0,8	0,12	7,3	U	166,3	63,0	7,0	829,0
V	718,8	356,5	14,0	1600	РЗЭ	265,1	59,9	95,0	724,3
Cr	49,6	18,3	14,2	137,0	МПГ	0,02	0,02	< 0,002	0,1
Ga	11,6	3,4	1,5	20,4	TiO ₂	0,6	0,07	0,4	0,8

Табл. 2. Микроэлементный состав диктионемовых сланцев по данным масс-спектрометрии в g/t ($n = 672$) (Вялов, Дю, 2021). X_{cp} – среднее значение; σ – стандартное отклонение; min – минимальное значение; max – максимальное значение; МПГ – металлы платиновой группы

	S	$C_{общ}$	$C_{карб}$	$C_{орг}$	Li	Sc	Co	Ni	Zn	Ge
U	0,05	0,24	-0,14	0,28	0,65	0,62	0,13	0,37	-0,01	0,32
РЗЭ	-0,12	-0,3	-0,25	-0,23	-0,16	0,11	-0,01	-0,07	-0,21	0,21
	Ag	Sb	Re	Be	TiO ₂ %	V	Ga	Rb	Sr	Y
U	0,66	0,37	0,31	0,45	0,55	0,67	0,56	0,53	-0,17	0,24
РЗЭ	0,27	0,13	0,08	0,16	0,24	0,24	0,04	0,03	0,21	0,89
	Zr	Nb	Mo	Cs	Ba	Ta	Th	U	РЗЭ	МПГ
U	0,2	0,59	0,59	0,48	0,46	0,31	0,7	1,00	0,2	0,24
РЗЭ	0,53	0,17	0,08	-0,07	0,12	0,34	0,44	0,2	1,0	-0,19

Табл. 3. Корреляция U и РЗЭ с разновидностями углерода, серой и другими элементами. Примечание: $n = 72$, $r = 0,22$ – критический коэффициент корреляции – корреляционная связь положительная начиная с 0,22, отрицательная – с -0,22, $p = 0,95$. Зеленый цвет – связь от 0,22 до 0,29, желтый цвет – связь от 0,30 до 0,69, оранжевый цвет – связь от 0,70 до 0,99

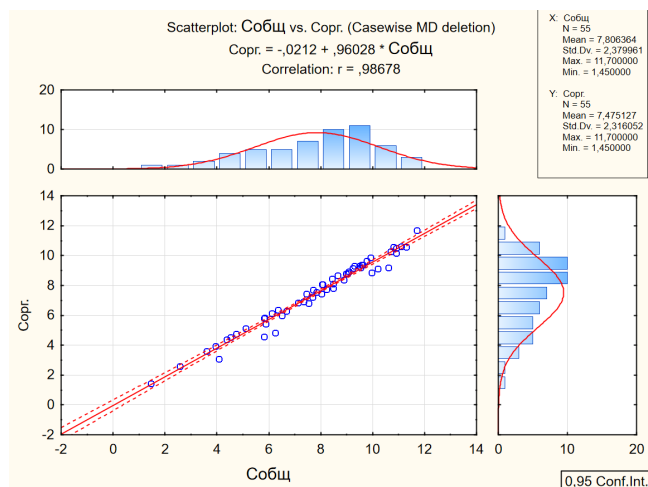


Рис. 12. Корреляция между $C_{орг}$ и $C_{общ}$

до 2780 г/т, диагностируется при микроанализе пирита (Вялов и др., 2013б).

Для аккумуляции из придонных вод U, а также V, Mo и других ценных металлов благоприятна восстановительная среда. Большое количество органики в осадке позволяет развиваться бактериям, которые восстанавливают сульфаты морской воды и выделяют сероводород, реагирующий с железом, с образованием пирита. Отметим, что содержание общей серы в ДС Прибалтийского бассейна определялось в количестве 2,26–3,81%, пиритной

серы – 1,46–2,98%, сульфатной – 0,26–0,48%, органической серы – 0,22–0,6% (Кивимяги, Лоог, 1973).

Представляется, что уран более всего связан с ОБ сланца, поскольку его содержание в залегающем стратиграфически ниже пласте оболочных песчаников (фосфоритов) значительно меньше в несколько раз – до порядка и более, обычно всего 10–15 г/т, очевидно, вследствие практического отсутствия в них ОБ (а ОБ является концентратором U, как было показано выше). Однако, в оболочных песчаниках и среда осадконакопления была щелочной или слабощелочной, что также не способствовало осаждению урана.

Редкоземельные элементы. Нахождение РЗЭ в минеральной части ДС аналогично урану: могут находиться в виде примесей в апатите или в собственном минерале – монаците (табл. 2, рис. 11), что отмечалось и раньше (Вялов и др., 2014 и др.). Однако в апатите из РЗЭ устанавливается только Се (0,53%), а в монаците спектр РЗЭ значительно шире – это не только преобладающий Се (31,1%), но и La, Pr, Nd, Gd. Это связано с образованием апатита при осадконакоплении и диагенезе, с растворимостью и подвижностью Се в воде, монацит же является аксессуарным, привнесенным из области сноса выветрившихся магматических пород.

Условия формирования редкоземельной минерализации (применимые и к урану) в ДС были реконструированы по расчетам геохимических индикаторов (Вялов и др., 2014), значения которых позднее на большом фактическом

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ППП
58,3	0,55	8,41	5,89	0,03	0,99	2,3	0,11	5,03	0,42	18,1

Табл. 4. Содержания в диктионемовых сланцах основных петрогенных оксидов и потери при прокаливании (ППП) в % (Вялов, Дю, 2021)

Оксиды	U	PЗЭ
Зола	-0,46	0,26
SiO ₂	-0,43	0,16
Al ₂ O ₃	0,49	-0,13
TiO ₂	0,64	0,06
Fe ₂ O ₃ общ	0,22	0,24
MnO	-0,37	-0,04
MgO	0,29	-0,19
CaO	-0,36	-0,06
Na ₂ O	0,27	-0,29
K ₂ O	0,44	-0,19
P ₂ O ₅	-0,1	0,19
ППП	0,49	-0,22

Табл. 5. Корреляции урана, PЗЭ с оксидами макроэлементов. Примечание. ППП – потери при прокаливании. Значимый $r = 0,27, n = 55, p = 0,95$. Зеленый цвет – связь от 0,27 до 0,29, желтый цвет – связь от 0,30 до 0,69

материале были уточнены (Вялов, Дю, 2021): $Ce/Y = 1,8$; $Ce/Ce^* = 3,7$; $La/Yb = 9,8$. Соотношение Ce/Y позволяет различать континентальные и морские осадки, что обусловлено фракционированием PЗЭ в процессе седиментации. Как известно (Юдович, Кетрис, 2011), с глубиной содержание Ce снижается вследствие его окисления и осаднения с Mn-Fe-гидроксидными фазами, в то же время содержание остальных PЗЭ возрастает. Легкого лантаноида (Ce) в ДС почти в 2 раза больше, чем тяжелого (Y), что предполагает условия накопления вблизи континента. Цериевая аномалия Ce/Ce^* (3,7) указывает на осадконакопление в пассивной окраинно-континентальной обстановке. По значению отношения La/Yb , равному 9,8, можно сделать вывод о преобладании в областях питания кислых магматических образований – источников урана и других металлов области сноса (гранитоидов Балтийского кристаллического щита).

Поведение PЗЭ в ДС отличается от урана: имеется связь PЗЭ с зольностью ДС, а корреляционные связи с $C_{орг}$, $C_{общ}$, $C_{карб}$ и S отрицательные (с разновидностями углерода – значимые, с серой – ниже критического значения). PЗЭ сильно коррелируют с другими немногочисленными микроэлементами (Y, Zr), чем уран, имеется

невысокая связь с Ta, Th и слабая – с V, Ti, Ag (табл. 3). Непосредственно с ураном PЗЭ имеют слабую положительную корреляционную связь, немного ниже критических значений, объясняемую совместным нахождением в виде примесей в фосфатах.

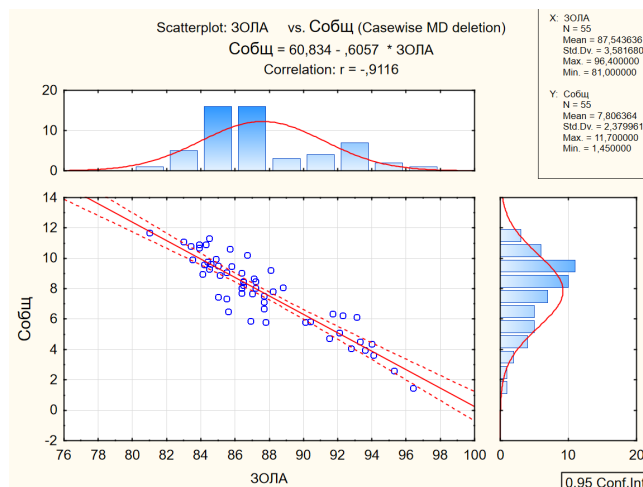


Рис. 13. Корреляция $C_{общ}$ – зольность диктионемовых сланцев

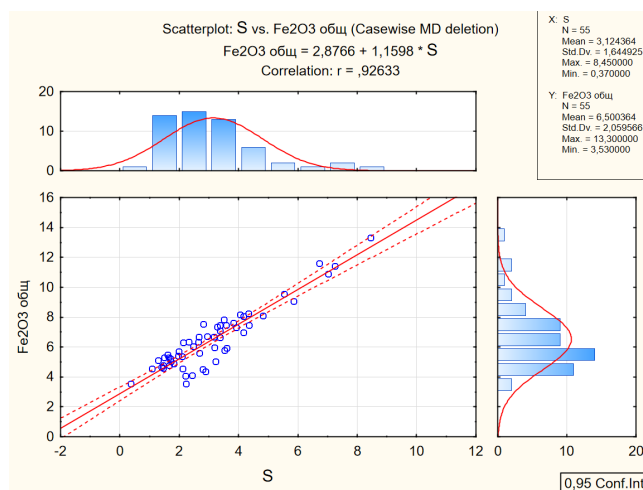


Рис. 14. Корреляция S и Fe₂O₃

Оксиды	Зола	S	C _{общ}	C _{карб}	C _{орг}
SiO ₂	0,88	-0,42	-0,86	-0,38	-0,82
Al ₂ O ₃	-0,84	-0,08	0,83	0,12	0,84
TiO ₂	-0,66	-0,1	0,56	-0,01	0,58
Fe ₂ O ₃ общ	-0,19	0,93	-0,07	0,13	-0,09
MnO	0,43	-0,03	-0,20	0,36	-0,27
MgO	-0,52	0,11	0,61	0,46	0,55
CaO	0,35	0,01	-0,1	0,4	-0,17
Na ₂ O	-0,48	0,3	0,49	0,29	0,46
K ₂ O	-0,84	-0,07	0,85	0,14	0,86
P ₂ O ₅	0,21	0,24	-0,29	-0,21	-0,26

Табл. 6. Корреляция между оксидами макроэлементов, зольностью диктионемовых сланцев, разновидностями углерода и серой. Примечание. Значимый $r = 0,27, n = 55, p = 0,95$. Зеленый цвет – связь от 0,27 до 0,29, желтый цвет – связь от 0,30 до 0,69, оранжевый цвет – связь от 0,70 до 0,99

Редкоземельные элементы в ДС имеют положительную корреляционную связь с фосфором ($r = 0,19$ при $n = 55$, табл. 6), ($r = 0,45$ при $n = 40$ в (Вялов и др., 2014)), что указывает на локализацию РЗЭ в разновидностях фосфорита двух типов: карбонат-фтор-апатит обломков раковин (Са, F, P) и апатит в виде мелких кристаллов, диагностируемый при электронно-микроскопических исследованиях (Вялов и др., 2014). Корреляционная связь РЗЭ с марганцем и железом, вероятно, имеется, потому, что преобладающий в составе РЗЭ Се (и не только он) осаждался с Mn-Fe-гидроксидными фазами.

Ответ на вопрос, входят ли РЗЭ в органическое вещество ДС, установлен экспериментальным путем. Было произведено экстрагирование ДС различными растворителями (см. выше). Экстрагенты были проанализированы с помощью масс-спектрометрии. Результаты представлены в табл. 7.

Таким образом, в гуминовых кислотах, а также в карбоновых кислотах, в т.ч. фульвокислотах, выделенных из ДС, установлено невысокое (по сравнению с общей концентрацией в пробе) содержание РЗЭ, что говорит о незначительном влиянии ОВ на их концентрации. (По этим предварительным данным, не менее 5% количества РЗЭ может содержаться в ОВ диктионемовых сланцев, для изученной пробы с общим низким содержанием РЗЭ менее 65 г/т без иттрия. Предполагаем, что в сланцах с более высоким содержанием РЗЭ их относительная доля в ОВ может быть несколько выше).

Следует отметить, что в ДС относительное количество тяжелых, или иттриевых, лантаноидов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в суммарной концентрации всех лантаноидов (легких, или цериевых, – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и указанных тяжелых) составляет 15,6% (по данным табл. 1 (Вялов и др., 2014)). Таким образом, можно заключить, что в ДС доля тяжелых (и наиболее ценных) лантаноидов значительно выше, чем в мировых подтвержденных запасах РЗЭ, где на долю тяжелых РЗЭ приходится всего около 7% (Обзор рынка..., 2018).

Ресурсы урана и РЗЭ в ДС. В табл. 8 представлена металлоносность характеризуемых пород, приведены концентрации и ресурсы U и РЗЭ Кайболово-Гостилицкой площади, в т.ч. по участкам (рис. 15).

Как видно из табл. 8, на изученной поисковой площади и ее участках, в т.ч. перспективных для первоочередного освоения (карьер), сосредоточены колоссальные ресурсы урана и РЗЭ, сопоставимые с ранними оценками (Вялов и др., 2013; Вялов и др., 2017). По их потенциально промышленным извлекаемым запасам Кайболово-Гостилицкая площадь может считаться уникальным месторождением этих дефицитных металлов, бедных по отдельности, но потенциально промышленных комплексных руд.

Уточненные прогнозные ресурсы урана в продуктивном горизонте ДС в пределах данной площади по категориям P_2 и P_1 оцениваются в 630,9 тыс. т. При коэффициенте перевода прогнозных ресурсов урана в промышленные запасы $K_{II} = 0,2$ и коэффициенте извлечения урана $K_{III} = 0,8$ они составят 109,94 тыс. т. Стоимостная оценка промышленных запасов урана (по мировой спотовой цене на 22 марта 2022 г. 59,75 долл./фунт (https://www.tadviser.ru/index.php/Статья:Уран_рынок)) составляет 14,5 млрд долл.

Прогнозные ресурсы РЗЭ в ДС в пределах рассматриваемой площади по категории P_3 составляют 777 тыс. т. При $K_{II} = 0,2$ и $K_{III} = 0,6$ промышленные запасы составляют 93,24 тыс. т. Потенциальная стоимость извлекаемых промышленных запасов РЗЭ оценивалась около 470 млрд руб. (Балахонова и др., 2013).

Обсуждение и выводы

По результатам анализа с помощью метода масс-спектрометрии проб ДС из скважин на Кайболово-Гостилицкой площади установлено, что в сланцах развита потенциально промышленная минерализация урана и РЗЭ, перспективная для разработки при их совместном комплексном извлечении. Содержания урана и РЗЭ в ДС на территории Ленинградской обл. могут достигать

Фракции	La (19)	Ce (25,4)	Pr (2,58)	Nd (8,74)	Sm (1,4)	Eu (0,44)	Gd (1,08)
В-1	6,42	8,38	0,80	2,64	0,46	0,11	0,43
В-2	13,65	22,60	2,42	8,70	1,51	0,32	1,48
В-3	18,55	24,95	2,44	8,15	1,32	0,34	1,23
В-4	20,95	27,50	2,72	9,60	1,57	0,41	1,58
В-5	23,40	30,65	3,05	10,12	1,79	0,42	1,63
В-6	4,67	9,28	1,04	4,02	0,73	0,16	0,80
Предел обнаружения	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01
Фракции	Tb (0,17)	Dy (0,87)	Ho (0,18)	Er (0,61)	Tm (0,11)	Yb (1,03)	Lu (0,16)
В-1	0,05	0,30	0,06	0,20	0,04	0,32	0,05
В-2	0,19	1,16	0,24	0,76	0,12	0,93	0,15
В-3	0,15	0,80	0,19	0,53	0,10	0,95	0,14
В-4	0,19	0,90	0,18	0,57	0,10	0,94	0,15
В-5	0,19	1,00	0,21	0,59	0,11	0,98	0,15
В-6	0,10	0,50	0,09	0,23	0,03	0,21	0,03
Предел обнаружения	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	0,002

Табл. 7. Содержания элементов во фракциях диктионемовых сланцев, г/т (рядом с индексом элемента в скобках указано его содержание в рядовой пробе сланца, подвергнутой экстракции). Примечание. В-1 – гуминовые кислоты, В-2 – остаток после обработки HNO_3 , В-3 – остаток после обработки перекисью водорода, В-4 – остаток после экстракции бензолом, В-5 – остаток после удаления гуминовых веществ, В-6 – водорастворимые карбоновые кислоты, в т.ч. фульвокислоты (собраны на активированном угле)

	Вся площадь, без участка детализации	Участок Западный, без участка детализации	Участок детализации	Карьерный участок	Участок Восточный
Показатели					
S, км ²	593,4	159,4	46,6	10,8	270
Мощность пласта ДС, м	1,8	1,67	3,60	4,69	2,08
Уд. вес ДС, г/см ³	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403
Средние содержания, г/т					
U	219,3	197,2	168,7	179,7	226,3
PЗЭ	264,4	260,4	243,9	253,0	265,7
Прогнозные ресурсы, т					
Металлы	Вся площадь (без участка детализации) по категории P ₂	Участок Западный (без участка детализации) по категории P ₂	Участок детализации по категории P ₁	Карьерный участок по категории P ₁	Участок Восточный, по категории P ₂
U	562875	126144	68008	21873	305397
PЗЭ (наTR ₂ O ₃)	678633	168874	98323	30794	358569

Табл. 8. Содержания урана и PЗЭ и их прогнозные ресурсы в продуктивном горизонте пласта диктионемовых сланцев Кайболово-Гостилицкой площади

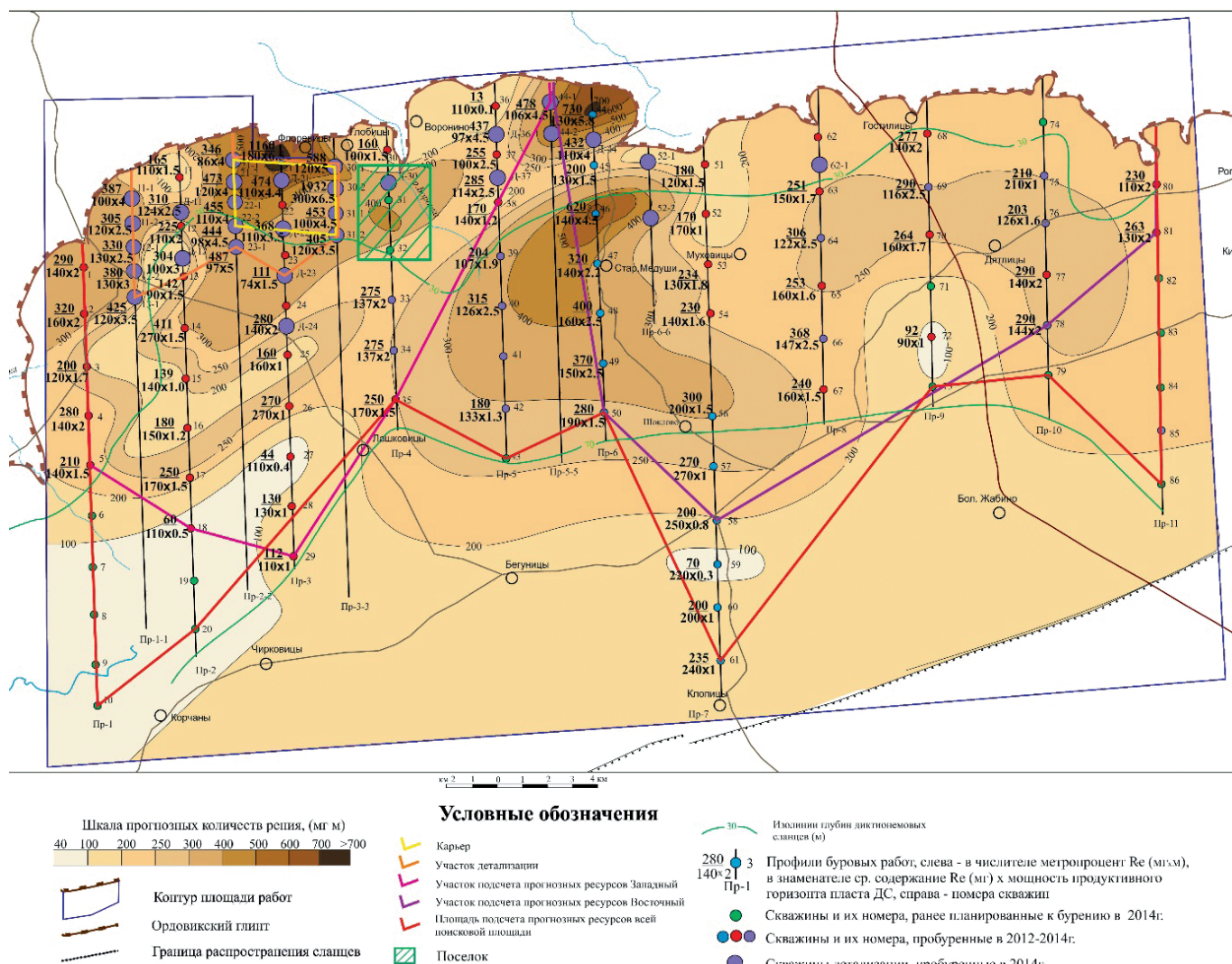


Рис. 15. Участки для подсчета прогнозных ресурсов U и PЗЭ

минимально-промышленных концентраций, указанных в Государственном балансе запасов полезных ископаемых Российской Федерации для промышленных типов руд на уран и редкие земли (Государственный баланс..., 2019а, 2019б).

Уран и PЗЭ в ДС находятся в аксессуарных минералах – апатите и монаците – в заметных количествах (по данным микроанализа, уран соответственно до 0,47% и 0,17% (табл. 4). Однако в петрографическом составе ДС аксессуарии монацита редки (менее 1%). Апатит составляет

первые проценты. Вклад урана из акцессорного монацита или апатита в общую концентрацию его в сланцах представляется невысоким. Уран частично сорбирован на глинах, так как коррелирует с рядом макроэлементов глинистого вещества. По данным микроанализа, U крайне неравномерно, от 15,8 до 2780 г/т (Вялов и др., 2013б), ассоциирует с сульфидами железа, что указывает на большую роль процессов диагенеза и эпигенеза в его концентрации и распределении в ДС. Отрицательная корреляция урана с зольностью ДС, кремнеземом, положительная корреляционная связь урана с $C_{\text{орг}}$, его заметные концентрации в выделенных из сланца фракциях гуминовых, карбоновых кислот, в т.ч. фульвокислотах, однозначно свидетельствует о существенной роли ОВ в его накоплении.

Высокое содержание урана в карбонат-фтор-апатите обломков раковин (0,47%) свидетельствует о процессах его захвата из морских вод при замещении карбонатного детритового материала фосфором. Генезис фосфоритов в Прибалтийском осадочном палеобассейне был связан с явлением прибрежного апвеллинга, обеспечивающего высокую биологическую продуктивность фитопланктона (Вялов и др., 2014).

Для сравнения отметим, что в черных сланцах Буреинского массива (графитовых и графитистых сланцах) минеральными носителями РЗЭ являются монацит и, вероятно, ксенотим (Черепанов, Гостищев, 2017). Но в ДС Прибалтийского бассейна РЗЭ единичного монацита вряд ли могут вносить заметную долю в их общую концентрацию. Связь РЗЭ с фосфором однозначно указывает на локализацию РЗЭ в фосфоритах (в преобразованных в фосфорит обломках раковин оболочковых и в мелкокристаллическом апатите). Этих фосфоритов в ДС содержится первые проценты. Таким образом, вклад РЗЭ в апатитах в ДС более весомый, чем в монаците, но в апатите обнаруживается преимущественно Се.

Сорбция РЗЭ глинистым веществом, согласно отрицательной корреляции РЗЭ с Al, не происходила, а положительная корреляционная связь РЗЭ с кальцием, натрием, магнием свидетельствует о накоплении РЗЭ в щелочной обстановке.

В гуминовых кислотах, а также в карбоновых кислотах, в т.ч. фульвокислотах, выделенных из ДС, устанавливается низкое по сравнению с общей концентрацией в пробе сланца содержание РЗЭ. При невысоком количестве ОВ с диктионемовых сланцах (8–15%) и содержании гуминовых кислот из экстрагированной пробы (15%) это указывает на незначительную роль ОВ в концентрации РЗЭ.

Замечено (Вялов и др., 2014) фосфатное замещение и раскристаллизация склерозии с образованием мелких кристаллов апатита в ДС, явно происходившее в процессе диагенеза. Все это показывает большую сложность процессов накопления урана и РЗЭ при образовании ДС.

Изученные металлы накапливались в осадках будущих ДС в раннеордовикское время в условиях заливо-проливового мелководного морского бассейна с нормальной соленостью. Областью сноса были кислые магматические образования Балтийского щита – источники урана и РЗЭ, многих других металлов при выветривании этих пород. Большое количество органического материала

и существовавшие в то время восстановительные сероводородные обстановки создавали благоприятные условия для сорбции урана из придонных вод. Однако он мог концентрироваться при диагенезе и образовании апатита в виде примеси в этот минерал.

В диктионемовые осадки, которые формировались в условиях мелководного моря в восстановительной сероводородной среде, РЗЭ – содержащие фосфатизированные обломки раковин брахиопод рода *Obolus*, попадали, по всей видимости, при размыве и переотложении залегающих стратиграфически ниже диктионемовых сланцев и оболочковых песчаников.

Проведенные исследования показали, что диктионемовые сланцы Прибалтийского осадочного палеобассейна являются потенциально ценным комплексным рудным минеральным сырьем на дефицитные стратегические металлы (U и РЗЭ) и представляют собой крупную потенциальную нетрадиционную минерально-сырьевую базу урана и РЗЭ даже в пределах изученной Кайболово-Гостилицкой площади. Источник этого сырья (Прибалтийский осадочный бассейн) расположен в благоприятных инфраструктурных условиях (Ленинградская обл.). Причем ресурсы урана и РЗЭ в перспективе могут быть многократно увеличены за счет других районов данного палеобассейна по сравнению с уже оцененными на изученной поисковой площади.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00427, <https://rscf.ru/project/23-27-00427/>.

Литература

- Альтгаузен М.Н. (1992). Металлоносные черные сланцы венд-нижнепалеозойского возраста. *Горючие сланцы*, 9(3), с. 194–207.
- Альтгаузен М.Н., Гольдштейн Ц.Л., Давыдова Т.Н. (1967). Урановое оруденение Прибалтики. *Месторождения урана СССР*, Т. 2, Вып. 1: *Осадочные месторождения*. М., с. 278–319.
- Балахонова А.С., Вялов В.И., Неженский И.А., Семенов Е.В., Мирхалевская Н.В. (2013). Геолого-экономическая оценка металлоносности диктионемовых сланцев и оболочковых песчаников Прибалтийского бассейна. *Региональная геология и металлогения*, (56), с. 88–93.
- Беленицкая Г.А., Петров О.В., Соболев Н.Н. (2015). Рифовые, соленосные и черносланцевые формации России. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 624 с. *Труды ВСЕГЕИ*. Новая серия, Т. 355.
- Вялов В.И., Балахонова А.С., Гамов М.И., Попов Ю.В., Наставкин А.В. (2013а). Минералого-геохимические особенности черных сланцев Прибалтики в связи с их комплексной металлоносностью. *Руды и металлы*, (6), с. 14–18.
- Вялов В.И., Богомолов А.Х., Михайлов В.А., Семенов Е.В. (2017). Ураноносность диктионемовых сланцев Кайболово-Гостилицкой площади Прибалтийского бассейна (Ленинградская область). *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (4), с. 25–30. <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2017-4-25-30>
- Вялов В.И., Дю Т.А. (2021). Уран в диктионемовых сланцах Прибалтийского бассейна (Ленинградская область). *Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы VI Междунар. конф.* Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, Т. 1, с. 127–131.
- Вялов В.И., Ларичев А.И., Балахонова А.С. (2013б). Рудогенез диктионемовых сланцев и оболочковых песчаников Прибалтийского бассейна. *Региональная геология и металлогения*, (55), с. 87–98.
- Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А. (2010). О металлоносности диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна. *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*, (5), с. 19–23.
- Вялов В.И., Наставкин А.В. (2019). Уровни содержаний промышленно ценных микроэлементов в углях. *Химия твердого топлива*, (5), с. 63–67. <https://doi.org/10.1134/S0023117719050116>

Вялов В.И., Панова Е.Г., Семенов Е.В., Гамов М.И., Попов Ю.В., Ключарев Д.С. (2014). Редкоземельные металлы в диктионемовых сланцах и оболовых песчаниках Прибалтийского бассейна. *Руды и металлы*, (1), с. 30–35.

Гинзбург А.И. (1991). Атлас петрографических типов горючих сланцев. Л.: Недра, 116 с.

Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. (2019а). Вып. 33: Уран. М.: Рос. фед. геол. фонд.

Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. (2019б). Вып. 26: Редкоземельные металлы. М.: Рос. фед. геол. фонд.

Давыдова Т.Н., Гольдштейн Ц.Л. (1967). Основные закономерности распределения урана в диктионемовых сланцах Прибалтики. *Месторождения урана СССР, Т. 2, Вып. 1: Осадочные месторождения*. М., с. 316–335.

Кивиняги Э.К., Лоог А.Р. (1973). Диктионемовые сланцы Эстонской ССР. *Формации горючих сланцев*. Таллин: Валгус, с. 11–17.

Киселев И.И., Проскуряков В.В., Саванин В.В. (2002). Геология и полезные ископаемые Ленинградской области. СПб.: Петерб. комплекс. геол. экспедиция, 236 с.

Ключарев Д.С., Соесоо А. (2018). Рудное будущее горючих сланцев. *Разведка и охрана недр*, (1), с. 57–62.

Михайлов В.А., Чернов В.Я., Кушнеренко В.К. (2006). Диктионемовые сланцы Прибалтийского бассейна – перспективный объект промышленного освоения на уран и другие полезные ископаемые. *Материалы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов: Инф. сб. Вып. 149*. М.: ВИМС, с. 92–98.

Мянниль Р.М. (1966). История развития Балтийского бассейна в ордовике. Таллин: Валгус, 200 с.

Неручев С.Г. (2007). Уран и жизнь в истории Земли. СПб.: ВНИГРИ, 326 с.

Обзор рынка редкоземельных элементов (металлов) в СНГ и мире (2018). М.: ООО «ИГ «ИНФОМАЙН», 166 с. <http://www.infomine.ru/research/38/48>

Олейникова Г.А., Кудряшов В.Л., Вялов В.И., Фадин Я.Ю. (2015). Особенности анализа микроэлементов в бурых углях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Химия твердого топлива*, 2, с.51–58.

Патент 2477327 РФ (2013). Способ комплексной переработки углерод-кремнеземистых черносланцевых руд. Г.А. Сарычев, А.П. Денисенко, М.С. Зацепина, С.Ю. Деньгинова, А.С. Татаринцов, К.М. Смирнов, В.А. Пеганов; заявл. 05.09.2011; опубл. 10.03.2013, Бюл. № 7, 13 с.

Разворотнева Л.И., Маркович Т.И. (2012). Физико-химические особенности аккумуляции уранил-иона на рутиле. *Вестник Отделения наук о Земле РАН*, 4(Спец. вып.). https://doi.org/10.2205/2012NZ_ASEMPG

Черепанов А.А., Гостищев В.В. (2017). Углеродистые сланцы Буренского массива как возможный источник редкоземельных металлов. *Руды и металлы*, (3), с. 68–76.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (1988). Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 272 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011). Геохимические индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 742 с.

Andersson A., Dahlman B., Gee D.G., Snäll S. (1985). The Scandinavian Alum Shales. *Sveriges Geologiska Undersökning*, (56), pp. 1–54.

Henningsmoen G. (1960). Cambro-Silurian deposits of the Oslo Region. Holtedahl O. (ed.). *Geology of Norway*. Norges geologiske undersøkelse, 208, pp. 130–150.

Ofili S., Soesoo A., Panova E.G., Hints R., Hade S., Ainsaar L. (2022). Geochemical Reconstruction of the Provenance, Tectonic Setting and Paleoweathering of Lower Paleozoic Black Shales from Northern Europe. *Minerals*, 12, 602.

Poulsen V. (1966). Cambro-Silurian Stratigraphy of Bornholm. *Medd. fra Dansk Geol. Forening*, (16), pp. 117–137.

Soesoo A., Vind J., Hade S. (2020). Uranium and Thorium Resources of Estonia. *Minerals*, 10(9), 798. <https://doi.org/10.3390/min10090798>

Szymanski B. (1973). The Tremadoc and Arenig sediments in the Bialowieza area. *Pr. Inst. Geol.*, 69, pp. 1–92. (in Polish)

Zheng S.C., Feng Q., Tribouillard N., Servais Th., Zhang Y., Gao B. (2020). New Insight into Factors Controlling Organic Matter Distribution in Lower Cambrian Source Rocks: A Study from the Qiongzhusi Formation in South China. *Journal of Earth Science*, 31(1), pp. 181–194. <https://doi.org/10.1007/s12583-019-1240-y>

Сведения об авторах

Владимир Ильич Вялов – доктор геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского

Россия, 199106, Санкт-Петербург, Средний пр. В.О., д. 74

e-mail: vi_vialov@mail.ru

Тимур Александрович Дю – аспирант, кафедра месторождений полезных ископаемых, Южный федеральный университет

Россия, 344006, Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, д. 105/42

e-mail: Dyu.timur94@gmail.com

Евгений Павлович Шишов – ведущий инженер, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского

Россия, 199106, Санкт-Петербург, Средний пр. В.О., д. 74

e-mail: Evgeny_Shishov@vsegei.ru

Статья поступила в редакцию 06.10.2023;

Принята к публикации 31.01.2024;

Опубликована 30.03.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Uranium and Rare-Earth Elements in Dictyonema Shale of the Baltic Sedimentary Basin (Kaibolovo-Gostilitsy Area)

V.I. Vyalov^{1*}, T.A. Dy², E.P. Shishov¹

¹A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute, Saint-Petersburg, Russian Federation

²Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation

*Corresponding author: Vladimir I. Vyalov, e-mail: vi_vialov@mail.ru

Abstract. The article presents the results of the study of dictyonema shales of the Baltic basin (Leningrad Oblast, Kaibolovo-Gostilitsy prospecting area) for uranium (updated data on uranium mineralization of dictyonema shales) and rare earth elements (for the first time – as a new promising

raw material source). At the same time, updated author's data on the total metalliferous content of dictyonema shales was made. In relation to uranium, its average content in dictyonema shales has been clarified, the distribution of uranium in the section of sedimentary strata according to new well profiles

has been given, and the features of its distribution have been clarified, in comparison with earlier authors' publications on this object of research. For rare earth elements in dictyonema shales, the results on their concentrations on a much larger analytical material are presented (670 samples, instead of 88, data on which were published earlier). For the first time, the features of the distribution of rare earth elements over the prospecting area and in the section of sedimentary strata along the profiles of wells are illustrated. New data on the petrographic composition of dictyonema shales are presented. An additional study of mineral impurities of dictyonema shales was carried out using a new method of areal scanning of preparations with an electron probe microanalyzer using the "Feature" software module. The correlations between the concentrations of uranium and rare earths with other micro- and macroelements, the forms of uranium and rare earth elements in dictyonema shales, geochemical indicators, conditions and genesis of the formation of uranium and rare earth mineralization developed in them was clarified. Based on an earlier assessment of the resource potential of uranium and rare earths, a modern assessment of their prognostic mineral resources and possible recoverable industrial reserves and the cost of potential ore raw materials of the studied acute-deficient metals for energy and a number of important industries has been made. The authors express the opinion that the mineral resource base of uranium and rare earth elements in Russia can be significantly increased due to the presence of these critical metals in the dictyonema shales of the Baltic sedimentary basin, since only within the studied Kaibolovo-Gostilitsy prospecting area the largest uranium resources and large resources of rare earths have been discovered, which may increase even more with further geological research in the conditions of a developed infrastructure of the middle zone of the Russian Federation.

Keywords: dictyonema shales, black shales, metalliferous, mineralization in black shales, uranium, rare earth metals, prognostic mineral resources

Recommended citation: Vyalov V.I., Dyu T.A., Shishov E.P. (2024). Uranium and Rare-Earth Elements in Dictyonema Shale of the Baltic Sedimentary Basin (Kaibolovo-Gostilitsy Area). *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 3–19. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.3>

Acknowledgements

This study was supported by the Russian Science Foundation project No. 23-27-00427, <https://rscf.ru/project/23-27-00427/>

References

Altgauzen M.N. (1992). Metalliferous black shales of the Vendian-Lower Paleozoic age. *Goryuchie slantsy [Oil Shale]*, Is. 9/3, pp. 194–207 (In Russ.)
 Altgauzen M.N., Goldshteyn Ts.L., Davydova T.N. (1967). Uranium mineralization of the Baltic Region. *Coll. papers: Uranium deposits of the USSR*, Vol. 2, Is. 1, *Sedimentary deposits*. Moscow: pp. 278–319 (In Russ.)
 Andersson A., Dahlman B., Gee D.G., Snäll S. (1985). The Scandinavian Alum Shales. *Sveriges Geologiska Undersökning*, (56), pp. 1–54.
 Balakhonova A.S., Vyalov V.I., Nezhenskiy I.A., Semenov E.V., Mirkhalevskaya N.V. (2013). Geological and economic assessment of metal content of dictyonema shales and obolus sandstones of the Baltic basin. *Regional'naya geologiya i metallogeniya = Regional Geology and Metallogeny*, 56, pp. 88–93. (In Russ.)

Belenitskaya G.A., Sobolev N.N., Petrov O.V., Karpunin A.M. (2015). Reef, salt-bearing and black shale formations of Russia. St.Petersburg: VSEGEI, 624 p. *Trudy VSEGEI. Novaya seriya*, Vol. 355. (In Russ.)
 Ginzburg A.I. (1991). Atlas of petrographic types of oil shales. Leningrad: Nedra, 116 p. (In Russ.)
 Henningsmoen G. (1960). Cambro-Silurian deposits of the Oslo Region. Holtedahl O. (ed.). *Geology of Norway*. Norges geologiske undersøkelse, 208, pp. 130–150.
 Kiselev I.I., Proskuryakov V.V., Savanin V.V. (2002) Geology and minerals of the Leningrad Oblast. St. Petersburg: TEKST, pp. 122–123 (In Russ.)
 Kivimägi E.K., Loog A.R. (1973). The Dictyonema Shale of the Estonian SSR. Formation of oil shale (Methods of investigating and genetic classification). Tallinn: Valgus, pp. 11–17. (In Russ.)
 Klyucharev D.S., Soesoo A. (2019). Ore future of combustible shales. *Razvedka i okhrana nedr*, (1), pp. 57–62. (In Russ.)
 Männil R. (1966). Evolution of the Baltic Basin during the Ordovician. Tallinn: Valgus, 200 p. (In Russ.)
 Mikhaylov V.A., Chernov V.Ya., Kushnerenko V.K. (2006). Dictyonema shales of the Baltic basin are a promising object of industrial development for uranium and other minerals. *Materials on the geology of deposits of uranium, rare and rare earth metals*, Vol. 149, pp. 92–98. (In Russ.)
 Neruchev S.G. (2007). Uranium and life in the history of the Earth. St.Petersburg: VNIGRI, 328 p. (In Russ.)
 Ofili S., Soesoo A., Panova E.G., Hints R., Hade S., Ainsaar L. (2022). Geochemical Reconstruction of the Provenance, Tectonic Setting and Paleoweathering of Lower Paleozoic Black Shales from Northern Europe. *Minerals*, 12, 602. <https://doi.org/10.3390/min12050602>
 Oleinikova, G.A., Kudryashov, V.L., Vyalov, V.I. et al. (2015). Determination of trace elements in brown coals by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Solid Fuel Chem.*, 49, 109–116. <https://doi.org/10.3103/S0361521915020093>
 Patent RF No. 2477327 (2013). Complex processing method of carbon-silicic black-shale ores. Sarychev G.A., Denisenko A.P., Zatsypina M.S., Den'ginova S.Yu., Tatarinov A.S., Smirnov K.M., Peganov V.A. 13 p.
 Poulsen V. (1966). Cambro-Silurian Stratigraphy of Bornholm. *Medd. fra Dansk Geol. Forening*, (16), pp. 117–137.
 Razvorotneva L.I., Markovich T.I. (2012). Physicochemical features of the accumulation of uranyl ion on rutile. *Vestnik Otdeleniya nauk o Zemle RAN*, (4). https://doi.org/10.2205/2012NZ_ASEMPG
 Review of the rare earth elements (metals) market in the CIS and the world (2018). Moscow: LLC "INFOMINE", 166 p. <http://www.infomine.ru/research/38/48>
 Soesoo A., Vind J., Hade S. (2020). Uranium and Thorium Resources of Estonia. *Minerals*, 10(9), 798. <https://doi.org/10.3390/min10090798>
 State balance of mineral reserves of the Russian Federation for 2019. Uranium (2019a). Russian Federal Geological Fund. (In Russ.)
 State balance of mineral reserves of the Russian Federation for 2019. Rare-Earth elements (2019b). Russian Federal Geological Fund. (In Russ.)
 Szymanski B. (1973). The Tremadoc and Arenig sediments in the Bialowieza area. *Pr. Inst. Geol.*, 69, pp. 1–92. (in Polish)
 Vyalov V.I., Balakhonova A.S., Gamov M.I., Popov Yu. V., Nastavkin A.V. (2013a). Mineralogical and geochemical features of the Baltic states sterile coals in connection with their complex metal content. *Rudy i metally = Ores and Metals*, (1), pp. 30–35. (In Russ.)
 Vyalov V.I., Bogomolov A.H., Mihailov V.A., Semenov E.V. (2017). Uranium of dictyonema shale of Kajbolovo-Gostilitsky area of Baltic basin (Leningrad region). *Moscow University Bulletin. Series 4. Geology*, pp. 25–30. (In Russ.). <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2017-4-25-30>
 Vyalov V.I., Dyu T.A. (2021). Uranium in the dictyonema shale of the Baltic Basin (Leningrad Region). Radioactivity and radioactive elements in environment. *Proceedings of VI international conference*. Vol. 1. Tomsk. Izd-vo Tomskogo politeknicheskogo universiteta, pp. 127–131. (In Russ.)
 Vyalov V.I., Larichev A.I., Balakhonova A.S. (2013b). Ore genesis of dictyonema shales and obolus sandstones of the Baltic basin. *Regional'naya geologiya i metallogeniya = Regional Geology and Metallogeny*, 55, pp. 87–98. (In Russ.)
 Vyalov V.I., Mironov Yu.B., Nezhenskiy I.A. (2010). On the metal content of dictyonema shale in the Baltic basin. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie*, 5, pp. 19–23. (In Russ.)
 Vyalov, V.I., Nastavkin, A.V. (2019). Concentration Levels of Industrially Valuable Trace Elements in Coals. *Solid Fuel Chem.*, 53, pp. 314–318. <https://doi.org/10.3103/S0361521919050112>
 Vyalov V.I., Panova E.G., Semenov E.V., Gamov M.I., Popov Yu.V., Klyucharev D.S. (2014). Rare earth metals in dictyonema shale and obolus

sandstone in Baltic basin. *Rudy i metally = Ores and Metals*, (1), pp. 30–35. (In Russ.)

Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (1988). Geochemistry of black shales. Leningrad: Nauka, 272 p. (In Russ.)

Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2011). Geochemical Indicators of Lithogenesis. Syktyvkar: Geoprint, 742 p. (In Russ.)

Zheng S.C., Feng Q., Tribovillard N., Servais Th., Zhang Y., Gao B. (2020). New Insight into Factors Controlling Organic Matter Distribution in Lower Cambrian Source Rocks: A Study from the Qiongzhusi Formation in South China. *Journal of Earth Science*, 31(1), pp. 181–194. <https://doi.org/10.1007/s12583-019-1240-y>

Manuscript received 6 October 2023;

Accepted 31 January 2024;

Published 30 March 2024

About the Authors

Vladimir I. Vyalov – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Chief Researcher, A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute

74, Sredny pr., Saint Petersburg, 199106, Russian Federation
e-mail: vi_vialov@mail.ru

Timur A. Dyu – Postgraduate Student, Southern Federal University

105/42, B. Sadovaya str., Rostov-on-Don, 344006, Russian Federation.

e-mail: Dyu.timur94@gmail.com

Evgeny P. Shishov – Leading Engineer, A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute

74, Sredny pr., Saint Petersburg, 199106, Russian Federation
e-mail: Evgeny_Shishov@vsegei.ru

Особенности сульфидной минерализации гидротермальной системы мыса Фиолент (юго-западный Крым)

Н.В. Лубнина^{1*}, О.В. Крылов^{1,2}, А.Ю. Бычков², И.Н. Модин², А.Д. Скобелев², Е.В. Козлова³,
В.Л. Косоруков², М.В. Коснырева², Н.И. Косевич^{1,2}, А.Ю. Паленов²

¹Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Обобщены результаты геофизических исследований, петро- и палеомагнитного и структурно-геоморфологического анализов, позволивших выявить некоторые особенности рудообразования в гидротермальной системе мыса Фиолент (юго-западный Крым) в условиях островной дуги. Установлено, что основные преобразования пород среднеюрского магматического комплекса мыса Фиолент произошли под влиянием гидротермальных флюидов при внедрении интрузивов кислого состава в интервале 168–140 млн лет. Зоны содержат сульфидную минерализацию, основными составляющими которой являются пирит, сфалерит, пирротин, галенит, халькопирит и мышьяковистый пирит. В центральных частях зоны гидротермальных изменений массивные сульфиды сильно выветрены и содержат много вторичных сульфатов. В краевых частях в гипергенном лимоните в зоне окисления преобладает желто-коричневый гётит, в центре – желтый ярозит, что обусловлено, скорее всего, большим количеством пирита в центре штокверка, при окислении которого выделялось больше серной кислоты. Нахождение в разрезе самородной серы свидетельствует о смешении гидротермального раствора с морской водой. Комплексные петро- и палеомагнитные и магнитометрические исследования позволили установить, что контактовые изменения и преобразование контрастной базальт-риолитовой формации происходили по разломам ССЗ-простираения.

Ключевые слова: гидротермальная система, сульфидная минерализация, петро- и палеомагнетизм, электро-томография, магнитометрия, разломные зоны, островная дуга

Для цитирования: Лубнина Н.В., Крылов О.В., Бычков А.Ю., Модин И.Н., Скобелев А.Д., Козлова Е.В., Косоруков В.Л., Коснырева М.В., Косевич Н.И., Паленов А.Ю. (2024). Особенности сульфидной минерализации гидротермальной системы мыса Фиолент (юго-западный Крым). *Георесурсы*, 26(1), с. 20–37. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.2>

Введение

В последнее время исследования подводных гидротерм становятся востребованными как с практической, так и с научной точки зрения. Особое внимание уделяется изучению гидротермальных систем островных дуг, поскольку образование большинства древних колчеданных объектов связано именно с островодужным режимом (de Ronde et al., 2011; Fouquet et al., 2018; Keith et al., 2021; Stoffers et al., 2006). Показано, что гидротермальная деятельность широко распространена на активных подводных вулканах островных дуг и, как правило, приурочена к прибортовым частям кальдер подводных вулканов (Stix et al., 2003). Рудообразование происходит за счет резкого падения температуры при смешении гидротермального раствора с холодной придонной водой, при этом решающим фактором рудообразования является состав субстрата коры, а также участие магматических флюидов в питании гидротермальных систем (Grichuk, 2012).

Происхождение глубоководного бассейна Черного моря связывается с формированием задугового бассейна с корой океанического типа в тылу меловой вулканической дуги Понтид (Афанасенков и др., 2007; Okay et al., 1994; Nikishin et al., 2015 и др.).

Предложенная В.В. Юдиным новая геодинамическая модель Крыма (Юдин, 2011) предполагает существование юрско-нижнемеловой Предгорной коллизионной сутуры с меланжем, сложенной динамометаморфическими образованиями и фрагментами океанической коры древнего океана Мезотетис. Прослеженные в основании Главной гряды Подгорный и Южнобережный меланжи, являются активными структурами неоген-четвертичного возраста (Юдин, 2011).

В Крыму выделяется две основные тектонические области: (1) Скифская платформа с палеозойским фундаментом в Степном Крыму; (2) Южно-Крымский ороген (Горно-Крымский ороген) на юге Крыма и связанные с ним краевые молассовые бассейны Керченско-Таманской области.

В юго-западной части Крымского полуострова в пределах Гераклеийского плато на мысе Фиолент сульфидная минерализация впервые упоминается в работах С.П. Попова (1913) и П.А. Двойченко (1914). Сульфидная минерализация в Крыму рассмотрена в работе (Борисенко и др., 1981).

* Ответственный автор: Наталия Валерьевна Лубнина
e-mail: natalia.lubnina@gmail.com

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Наиболее детально Гераклеийское рудопоявление было изучено при Государственном геологическом картировании (Пивоваров и др., 1984). Обобщение по золотосеребряной и сульфидной минерализации в породах Гераклеийского плато представлено в работе Е. Ф. Шнюкова с соавторами (Шнюков и др., 2008), показавшими, что эти рудопоявления представляют собой средне- и низкотемпературные гидротермальные образования.

Однако вопросы времени и места заложения гидротермальной системы, ее конфигурации и связи с рудопоявлением, до сих пор остаются дискуссионными.

Для выявления пространственно-временных закономерностей проявления гидротермальной системы в 2017–2021 гг. на мысе Фиолент проведено комплексное геолого-геофизическое изучение особенностей сульфидной минерализации гидротермальной системы мыса Фиолент, включавшее материалы электротомографических (1 профиль), магнитометрических (3 профиля), гравиметрических (1 профиль), гидромагнитных (1 профиль) исследований, петро- и палеомагнитные данные по 70 образцам, а также результаты рентгенофазового (13 проб) и микронзондового (1 образец) анализов.

Геологическое строение района работ

Гераклеийское плато представляет собой обособленный вулканотектонический блок в шовной зоне сочленения Скифской плиты и Горного Крыма (Геология СССР..., 1969). С юго-востока он ограничен Георгиевской зоной разломов (эшелонированных тектонических нарушений), активной в позднеальпийский этап, а с северо-востока – раннекиммерийской Чернореченской зоной разломов глубинного заложения (рис. 1). Этот район относится к зоне сочленения трех структур: Скифской плиты, Горного Крыма и Западно-Черноморской впадины и характеризуется континентальной базифицированной земной корой, которая утончается по направлению от суши к центру впадины (Борисенко и др., 1981; Шаталов, 1999; Шнюкова, 2005 и др.).

В его строении выделяются верхний и нижний структурные этажи (рис. 2).

Нижний структурный этаж сложен среднеюрскими вулканитами. В районе мыса Фиолент они описаны как офиолитовая ассоциация, включающая серпентинизированные ультрабазиты и серпентиниты, расслоенный базит-ультрабазитовый комплекс, габбро и габбро-долериты, фрагменты комплекса параллельных даек, подушечные лавы, кремнистые черные слоистые образования и яшмы. Химический состав, в том числе распределение редких земель и широкий спектр других микроэлементов, подушечных лав и долеритов из офиолитов района мыса Фиолент, указывает на их надсубдукционную природу и принадлежность к задуговому бассейну, достигшему в своем развитии стадии спрединга (Промыслова и др., 2014). Эти породы прорваны экстрезивными куполами, штоками и дайками плагиориолитов.

Плагиориолиты представляют собой порфириовидные породы светло-зеленовато-серого цвета. Порфириовые выделения размером до 1,5–2,0 мм представлены таблитчатым кислым плагиоклазом и изометричными кристаллами кварца, погруженными в скрытокристаллическую кварц-плагиоклазовую основную массу (Промыслова и др., 2014). По петро-геохимическим характеристикам плагиориолиты относятся к низко- или умереннокалиевым кремнекислым породам известково-щелочной серии с пологим спектром распределения редкоземельных элементов и вполне отчетливой отрицательной Eu-аномалией (Кузнецов и др., 2022; Промыслова и др., 2014). Согласно данным U-Pb-датирования по цирконам (SHRIMP-II, ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург), возраст плагиориолитов определяется как $168,3 \pm 1,3$ млн лет (Кузнецов и др., 2022).

В ранних интерпретациях В.В. Юдина в южной части Гераклеийского плато выделялся Фиолентский вулкан, связанный с Фиолентским и Херсонесским глубинными разломами-сбросами (Юдин, 1995).

Деформация нижнего структурного этажа произошла до отложения нижнемелового и более молодого осадочного чехла, который слабо или почти совсем не деформирован.

Вдоль южного берега Гераклеийского плато обнажается стратиграфический контакт между среднеюрскими вулканитами нижнего структурного этажа и известняками



Рис. 1. Тектоническая схема южной окраины Восточно-Европейской платформы по (Nikishin et al., 2015), максимально упрощена. Красной пунктирной линией на карте отмечена граница предгорной коллизионной структуры. На врезке – положение Гераклеийского плато. Пунктирными линиями показаны Чернореченский и Георгиевский разломы



Рис. 2. Общий вид обнажений среднеюрских магматических пород (нижний структурный этаж) в районе мыса Фиолент и перекрывающей их толщи миоценовых отложений (верхний структурный этаж). Пунктирной линией отмечен стратиграфический контакт между верхним и нижним структурными этажами. На врезке А – схема геологического строения Гераклейского п-ва по (Геология СССР..., 1969) с добавлением из (Промыслова и др., 2019). Обозначения: 1 – современные отложения: пески, галечники, глины, суглинки; 2 – верхнемиоценовые отложения, сарматский региоюрс: глины, известняки, песчаники; 3 – палеоценовые отложения: терригено-глинистая-карбонатная толща; 4 – меловые отложения: карбонатно-терригенные и туфогенно-глинистые толщи; 5 – верхнеюрские отложения: карбонатные и глинисто-терригенные толщи; 6 – среднеюрские (байосские) магматические комплексы мыса Фиолент; 7 – разломы глубокого заложения (II порядка), Георгиевский разлом; 8 – разломы II порядка, разделяющие Гераклейское плато на Западный, Центральный и Юго-Восточный сегменты; 9 – береговая линия

сарматского региоюрса верхнего миоцена верхнего структурного этажа с четко выраженным базальным горизонтом (белая пунктирная линия на рис. 2).

Верхний структурный этаж сложен раннемеловыми – миоценовыми отложениями. Однако в пределах Гераклейского плато нижнемеловая толща выклинивается в юго-западном направлении часто с полным размывом верхнемеловых и палеогеновых пород (Геология СССР..., 1969), и только известняки и глины нижнего неогена (сарматского региоюрса среднего миоцена), залегающие субгоризонтально и образующие плато, слагают верхний структурный этаж. Общая мощность миоценовых отложений достигает 30–40 м.

Большое значение в строении региона играют разрывные нарушения различного порядка, формирование которых в значительной степени предопределило его структурные особенности. По параметрам и роли в геологической истории разрывные нарушения подразделяются на глубинные разломы (I порядок), разломы глубокого заложения (II порядок) и локальные разрывы различной морфологии (III порядок) (Пивоваров и др., 1984 и библиография в ней). Разломы I порядка, преимущественно развитые, по данным гравиразведки, в каменноугольных пермских породах, имеют северо-северо-западное и восток-северо-восточное простирания и никак не выражены в среднеюрском и современном структурных планах (Пивоваров и др., 1984).

Разломы глубокого заложения II порядка представляют собой однотипные нарушения сбросового или сбросо-сдвигового типа северо-западного и северо-восточного простирания. Они отчетливо выделяются по данным магниторазведки в среднеюрской вулканогенной толще (Голубев и др., 1976), а в отложениях сарматского региоюрса – на основании данных вертикального электрического зондирования (ВЭЗ) и вертикальной поляризации (ВП) (Литвинов, Голубев, 1983), создавая блоковое строение

(Юдин, 1995). При этом смещение разломов в среднеюрском плане по отношению к сарматскому указывает иногда на направление падения сместителя (Пивоваров и др., 1984; Муровская, Щербаков, 2011).

Проведенные ранее структурно-геоморфологические исследования в пределах Гераклейского полуострова (рис. 3) позволили выделить Западный, Центральный и Юго-Восточный сегменты, отличающиеся густотой и направлением зон трещиноватости, разрывов III порядка, характером овражно-балочной сети, строением береговой зоны (Промыслова и др., 2019). Границами этих сегментов являются крупные протяженные разрывные нарушения северо-северо-восточного простирания II порядка (рис. 3).

Для Западного сегмента характерна система трещин III порядка, преимущественно северо-западного простирания, которая разрабатывается овражно-балочной сетью. Большинство балок образует глубокие врезы с несколько выположенными бортами, в центральных частях балок проявлено грабенообразное строение (Krylov et al., 2023).

В Центральном сегменте широкое развитие имеет зона тектонических нарушений III порядка восток-северо-восточного простирания. На мысе Фиолент выделена наиболее крупная зона трещиноватости северо-восточного простирания, являющаяся границей двух сегментов – Центрального с рельефом, значительно расчлененным овражно-балочной сетью, и Юго-Восточного, где расчленение практически отсутствует. В Центральном сегменте многочисленные трещины деформируют долины оврагов и балок, изменяя их простирание (рис. 3).

В Юго-Восточном сегменте, где наблюдается значительное влияние Георгиевского разлома, преобладают трещины и разрывы III порядка, имеющие северо-восточное простирание 30–40° и 60–70° (Иванов и др., 2009). Трещины северо-западного простирания практически отсутствуют (рис. 3).

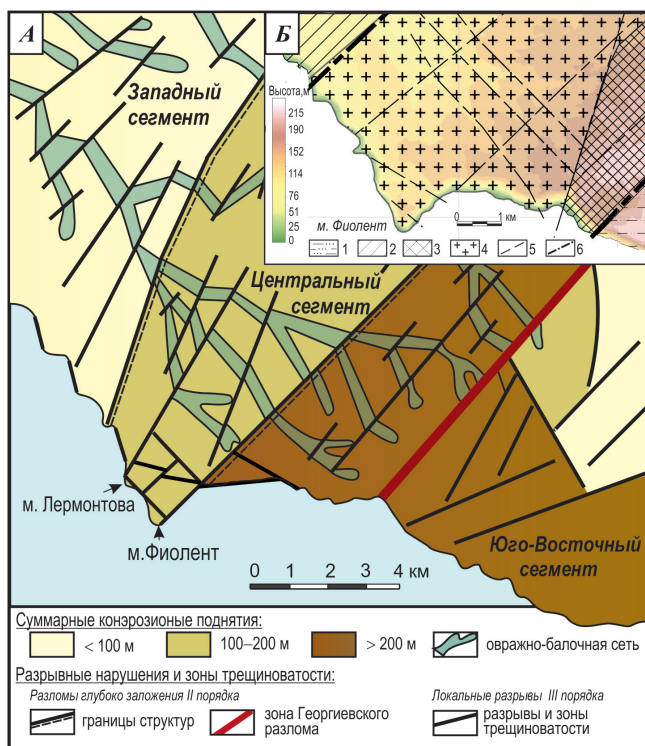


Рис. 3. Структурно-геоморфологическая карта мыса Фиолент и прилегающих территорий (44°30'3,05" С и 33°29'34,76" В) по (Лубнина и др., 2022) с изменениями (А); на врезке Б – схема основных тектонических нарушений и геодинамических обстановок юго-западного Крыма на карте рельефа по (Иванов и др., 2009) с дополнениями. Обозначения: 1 – Балаклавские макроблоки; 2 – относительно стабильные участки Гераклейского плато; 3 – зона Георгиевского разлома; 4 – участки Гераклейского плато в зоне влияния Георгиевского разлома, подверженные интенсивным дислокациям; 5 – основные тектонические нарушения; 6 – тектолинеаменты

Гидротермальная система мыса Фиолент (44°30'3,05" С 33°29'34,76" В)

В 1 км юго-восточнее Фиолентовского разлома II порядка в восточной кромке мыса Фиолент была изучена гидротермальная система, приуроченная к разрывному нарушению северо-восточного простирания, выделенного по данным ВЭЗ в среднеюрской вулканогенной толще (Пивоваров и др., 1984). По данным Л.С. Борисенко, в вулканогенной толще разрыв северо-восточного простирания выражен дроблением, гидротермальной проработкой и внедрением дайки фельзита (Борисенко и др., 1981).

Нами был изучен фрагмент гидротермальной системы в 400 м к северо-востоку от мыса Фиолент в береговых обрывах, где обнажаются две субвертикальные осветленные зоны метасоматически измененных пород, содержащие пиритовый штокверк (Krylov et al., 2023). Метасоматические изменения развиваются как по разломам в среднеюрских подушечных базальтах, так и на контакте с плагиориолитами.

Контактовые зоны плагиориолитовых интрузий и вмещающих подушечных базальтов превращены в светлые фарфоровидные породы с реликтами изометричных зерен высокотемпературного кварца. Цвет метасоматитов обусловлен разной интенсивностью окварцевания и разным количеством и составом лимонита, развивающимся

по пириту. Зона метасоматических изменений имеет ярко выраженное зональное строение.

Для определения состава измененных пород в различных частях этой зоны проведен рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) на кафедре нефтегазовой седиментологии и морской геологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Для исследования навеску пробы (3,0 г) истирали до состояния тонкой пудры (около 0,01 мм). Полученным порошком заполняли кювету диаметром 20 мм и толщиной 2 мм и производили съемку на дифрактометре с рентгеновской трубкой с Cu-антикатодом при рабочем токе 15 мА и рабочем напряжении 40 кВ. Полученную дифрактограмму обрабатывали с помощью программы MATCH, определяли минеральные фазы, содержащиеся в пробе и их процентное содержание в образце. Результаты рентгенофазового анализа приведены в табл. 1 и на рис. 4.

Микрондовые исследования минералогии сульфидных прожилков выполнены на электронном микроскопе JSM-6480LV (Jeol, Япония) в лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Локальный количественный анализ химического состава минералов проводили с помощью приставки для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания) (аналитик В.О. Япаскурт).

Исследования показали присутствие ассоциации, характерной для колчеданных месторождений: пирит, пирротин, сфалерит, халькопирит, галенит (рис. 5). Для пирита выделяются две генерации. Первая – это ранняя генерация, представленная хорошо образованными кубическими кристаллами с составом, близким к теоретическому, практически без примесей. С ней ассоциируют единичные зерна пирротина. Вторая генерация представлена колломорфными зональными выделениями. Пирит второй генерации содержит мышьяк до 5,6 мас. %, серебро до 1 мас. %, медь до 0,4 мас. % и сурьму до 0,3 мас. % Отложение пирита второй генерации происходило после образования сфалерита и халькопирита. Галенит в образце встречен в виде единичного зерна. Сфалерит содержит 2,2–2,6 мас. % железа и 0,3–0,4 мас. % кадмия.

Последовательность отложения минералов может быть представлена тремя стадиями. На первой образовалась ассоциация пирита и пирротина, на второй происходило отложение основных рудных минералов: сфалерита и халькопирита (возможно, также галенита), на третьей стадии формировался мышьяковистый пирит, который зачастую нарастает на пирит первой генерации и минералы второй стадии.

По ассоциации минералов фрагмент рудной гидротермальной системы отвечает колчеданному типу, который характерен для контрастной базальт-риолитовой формации.

В гипергенном лимоните в зоне окисления «пиритового штокверка» преобладает желто-коричневый гётит, в центре – желтый ярозит, что, возможно, обусловлено большим содержанием пирита в центре системы, который при окислении выделял больше серной кислоты.

В центральных частях массивные сульфиды сильно выветрены, эти зоны содержат много вторичных сульфатов (рис. 4Б).

Содержание, %	Номер образца												
	центральная часть					краевые части						контакт	
	K ₁₈	K ₁	K _{1р}	K ₂₆	K _{26р}	K ₃	K _{3а}	K ₂₄	K ₈	K ₉	K ₁₁	K ₂	K ₄
Слюда	–	–	–	–	–	11	4	2	18	–	4	–	1
Кварц	25	–	–	35	–	13	19	44	38	10	30	17	8
Плагиоклаз	57	45	–	8	–	–	–	18	–	1	–	–	–
Кальцит	5	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Сера	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Хлорит	–	4	–	1	–	–	–	4	–	1	–	–	–
Гипс	1	–	7	1	5	4	6	3	2	31	29	28	–
Ярозит	–	–	–	3	–	34	3	17	–	52	21	–	–
Сульфиды	7	11	–	1	–	36	68	11	42	5	16	55	91
Смектит	5	–	–	–	–	2	–	1	–	–	–	–	–
Микросоммит	–	25	–	38	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Базальюмит	–	10	–	13	3	–	–	–	–	–	–	–	–
Алуноген	–	–	87	–	92	–	–	–	–	–	–	–	–
Захерит	–	–	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Табл. 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов из «пиритового штокверка» на мысе Фиолент. Валовые пробы

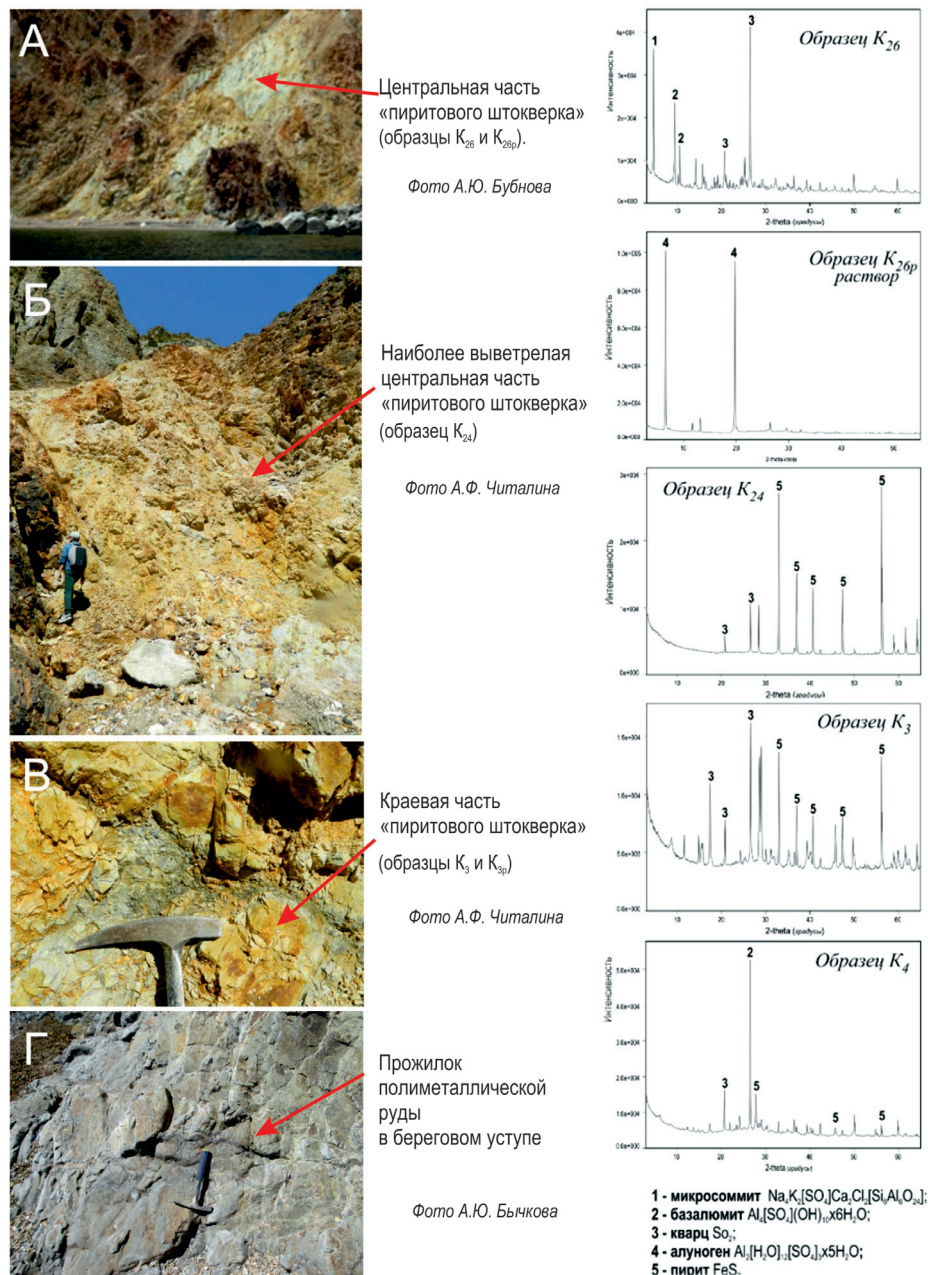


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа. Слева фотографии мест отбора образцов (А–Г)

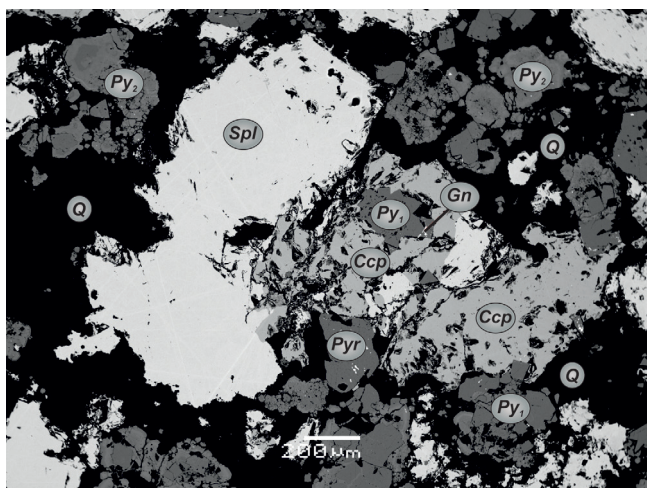


Рис. 5. Изображение в обратных электронах образца K18-24. Обозначения: Q – кварц, Spl – сфалерит, Py – пирит (Py₁ и Py₂ – первой и второй генерации соответственно), Pyr – пирротин, Ccp – халькопирит, Gn – галенит

В результате рентгенофазового анализа установлены такие вторичные минералы, как гипс, ярозит, микросоммит и базальминит. Эти минералы характерны для зон выветривания колчеданных месторождений в условиях средиземноморского климата. Наличие вторичных сульфатов свидетельствует о том, что выходящие на поверхность сульфидные жилы испытывают активное современное выветривание.

Геофизические работы включали в себя петро- и палеомагнитные, магнитометрические, гравиметрические и электротомографические исследования (рис. 6). Для подтверждения природы выявленных магнитных и гравитационных аномалий выполнено двумерное магнитное и плотностное моделирование.

В ходе полевых работ проведены измерения магнитной восприимчивости (χ) с помощью полевого каппометра КТ-5 в береговых обрывах, позволившие типизировать разрез и выбрать объекты (сайты) для детального *петро- и палеомагнитного опробования*. Схема опробования и положение сайтов представлены на рис. 6.

При отборе коллекции образцов для петро- и палеомагнитных исследований их ориентировка в пространстве выполнялась с помощью магнитного и солнечного компасов. Для проведения лабораторных исследований из всех образцов выпиливали кубики с ребром 2 см.

Лабораторные петро- и палеомагнитные исследования выполнены в петромагнитной лаборатории кафедры динамической геологии МГУ имени М.В. Ломоносова по стандартной методике (Храмов и др., 1982) и включали в себя магнитные чистки (переменным полем и ступенчатую температурную). Выделение разновозрастных компонент выполняли в программе Remasoft 3.0 (Agico, Чехия). Анализ на уровне образца включал в себя компонентный анализ (Kirschvink, 1980). Для оценки магнитной стабильности образца использовали отношение Кенигсбергера (фактор Q). Определение минералов-носителей намагниченности основных петрологических разностей магматических комплексов юго-западного Крыма проводили на основании термомагнитного анализа (термокаппаметрии).

Магнитометрические исследования на мысе Фиолент велись с использованием квантового магнитометра Geometrics G-858 (Geometrics, USA). Магнитометрические наблюдения велись по четырем профилям с азимутом 58° СВ (профили ММР1–ММР4 на рис. 6). Центральный профиль совпадал с профилем электротомографических (ЭТ) и гравиметрических работ (ГРП), расстояние между профилями составляло 50–60 м и определялось возможностями перемещения на местности без существенных помех.

Длина профилей бралась по 600–800 м, привязка точек наблюдений осуществлялась с помощью спутникового приемника-навигатора GPS. По данным измерения высоты GPS при всех перемещениях в ходе работ была построена карта рельефа (рис. 6).

Измерения магнитного поля по профилям работ производили каждые 15–20 см, что позволило отбраковывать аномалии, связанные с техногенным железным мусором и строениями. Для вычисления аномального магнитного поля вводили поправки за вариации и находили значение нормального магнитного поля. Вариации геомагнитного поля регистрировались на полевой магнитовариационной станции, расположенной непосредственно на участке работ. В качестве станции использовался протонный магнитометр ММПОС-1 (ООО «Протон СПб», Россия) с периодом регистрации 6 с.

Ввиду незначительных размеров участка исследований нормальное магнитное поле вычислялось по модели IGRF (International Geomagnetic Reference Field, Alken et al., 2021) на дату проведения работ как константа для всех точек. Поскольку все измерения магнитного поля проводились только вдоль 4-х параллельных профилей, карты аномального магнитного поля не строились, данные анализировались в виде карт графиков и карт классифицированных точек.

Наземные магнитометрические исследования сопоставлялись с результатами предыдущих магнитометрических (Пивоваров и др., 1984) и гидромагнитных (Исаев и др., 2018) исследований в районе мыса Фиолент.

Проявившиеся аномалии магнитного поля по результатам наземных и морских работ были согласованы со структурно-геоморфологической и тектонической картами (Иванов и др., 2009; Лубнина и др., 2021; Krylov et al., 2023).

Гравиметрические исследования проводились с использованием высокоточного гравиметра CG-5 Autograv (SCINTREX, Канада). Тип датчика – плавленый кварц с электростатической компенсацией. Автоматическая коррекция – прилив, наклон прибора, температура, шумоподавление, сейсмический фильтр. Точность гравиметрической съемки составила 3 мкГал. Эти работы сопровождалась плановой и высотной привязками пунктов наблюдения, осуществляемых при помощи тахеометра компании Sokkia. Точность определения высот на пунктах гравиметрической сети составила 1 см, плановых координат – 5 см.

Длина гравиметрического профиля составила 400 м, шаг по профилю 10 м (рис. 6). В качестве опорного пункта был выбран рядовой пикет с номером 97. Относительно данного пункта проводились измерения приращенной силы тяжести на профиле. Для оценки точности

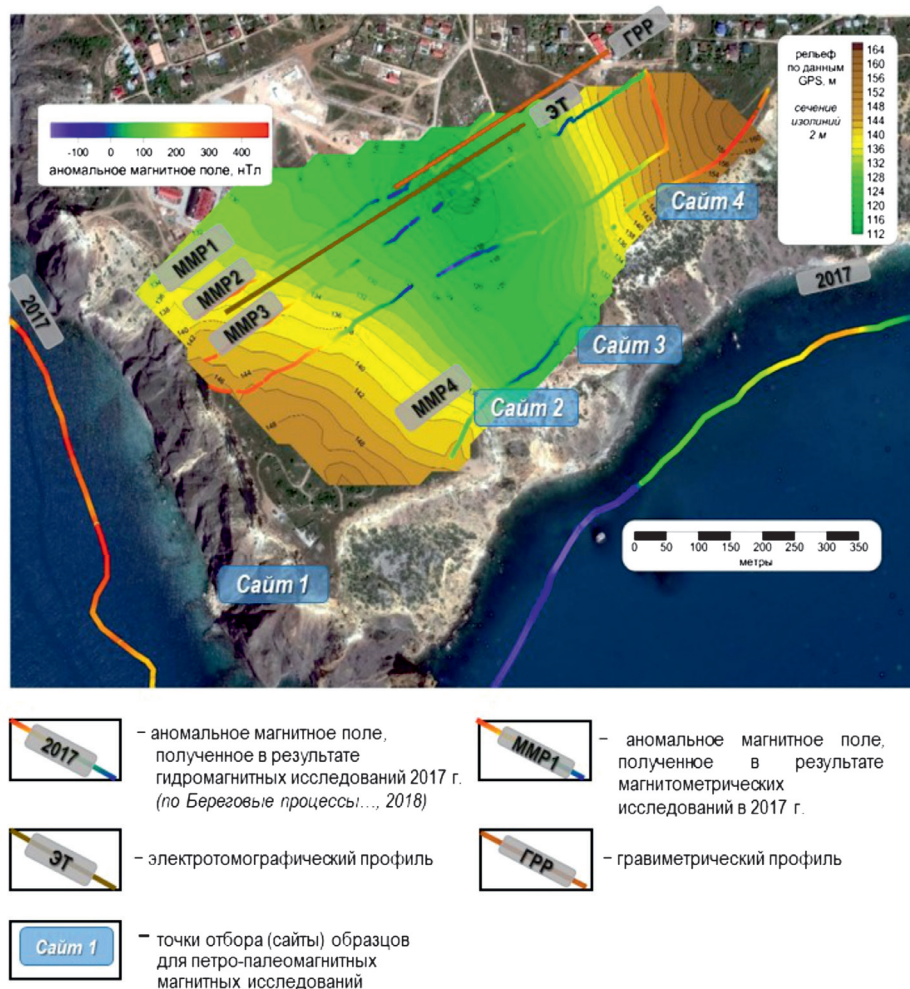


Рис. 6. Геофизические и петромагнитные исследования, проведенные в 2017–2021 гг. на мысе Фиолент

гравиметрической съемки были проведены контрольные наблюдения в 20% от общего количества рядовых пунктов. Обработка гравиметрических наблюдений заключалась в введение поправок за: (1) сползание нуля пункта гравиметра; (2) учет лунно-солнечных вариаций гравитационного поля Земли; (3) нормальное значение силы тяжести по формуле Г. Гельмерта; (4) поправки за свободный воздух и притяжения промежуточного слоя. В результате обработки получен каталог значений силы тяжести на пунктах рядовой сети и рассчитана аномалия силы тяжести в редукции Буге с плотностью промежуточного слоя $2,3 \text{ г/см}^3$.

Электротомографические исследования были проведены по одному профилю длиной 735 м (ЭТ на рис. 6) на аппаратном комплексе Омега-48 (ООО «Логис», Россия). Для повышения устойчивости процедуры инверсии использовались дипольная осевая и симметричная инверсия четырехэлектродная установки. Шаг между электродами составлял 5 м, максимальный разнос электродов – 87,5 м, что обеспечило глубинность исследования около 40 м. Длина одной раскладки кос составляла 235 м, а соседние по профилю раскладки осуществлялись с 50%-ным перекрытием, что позволяло получить непрерывный профиль с заданной глубинностью и оценить точность измерений на перекрытиях разных расстановок. Таким образом, было выполнено пять раскладок, которые соответствуют пяти положениям электротомографической

станции на профиле наблюдения. Общее количество измерений на профиле – 3135.

Двумерная инверсия данных и подбор оптимальных параметров инверсии проводились с помощью программного обеспечения RES2DINV. В результате электротомографических исследований построен геоэлектрический разрез с точностью подбора невязки 4,2%.

Геоэлектрические границы выделяли по зонам максимального градиента удельного электрического сопротивления (УЭС) как по латерали, так и по глубине. Области на геоэлектрическом разрезе со значениями УЭС свыше $500 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ относились к блокам плотных ненарушенных известняков, комплексы со значениями $200\text{--}500 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ выделялись как слабо- и среднетрещиноватые известняки, а со значениями $70\text{--}120 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ – как сильнотрещиноватые известняки с повышенными пористостью и глинистостью. Области геоэлектрического разреза со значениями УЭС менее $20 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ интерпретировались как зоны повышенной трещиноватости и вторичной минерализации.

Двумерное магнитное и плотностное моделирование проводилось в авторском программном комплексе ТМ-2D/TG-2D (Булычев, Зайцев, 2008а, 2008б), предназначенном для решения задач подбора аномальных полей разрезов, заданных системой замкнутых многоугольников с постоянной намагниченностью/плотностью в профильном варианте. Программа дает возможность менять параметры разреза (азимут профиля, нормальное поле,

склонение, наклонение в варианте магнитного моделирования) и параметры каждого тела (модуль намагниченности, склонение, наклонение, плотность) в интерактивном режиме.

Плотностная и магнитная модели строились в единой концепции двухъярусного строения, где верхний слой – миоценовые известняки с переменной плотностью ($2,6\text{--}2,7\text{ г/см}^3$) и нулевой намагниченностью. Кровля известняков соответствует дневному рельефу, а в качестве подошвы использовалась нижняя граница известняков, выделенная по результатам электротомографических исследований. Нижний слой представлен среднеюрскими магматическими комплексами, кровля которых соответствует подошве миоценовых известняков. В магнитной модели подошва нижнего слоя ограничена горизонтальной границей на глубине 800 м, в плотностной на глубине 400 м, в соответствии с длинами профилей. Подбор плотностей и намагниченностей, а также определение положения и наклона субвертикальных границ проводили в пределах преимущественно нижнего яруса. Отметим, что выделение субвертикальных блоков в пределах этого яруса выполнялось с опорой на фото-дешифрирование обнажений восточного берега мыса Фиолент. В качестве стартовых значений модуля и угла намагниченности использовались данные петромагнитных исследований, выполненных на обнажениях исследуемого разреза.

Результаты исследований

Петро- и палеомагнитные магнитные исследования. Породы верхнего структурного этажа – известняки и глины сарматского региояруса – являются слабомагнитными. Значения естественной остаточной намагниченности (NRM) и магнитной восприимчивости (χ) выдержаны по латерали и не превышают $(0,01\text{--}2,03) \cdot 10^{-3}$ А/м и $(0,05\text{--}0,7) \cdot 10^{-3}$ ед. СИ соответственно. По данным термомагнитного анализа, основным минералом-носителем намагниченности является грейгит. Глинистые прослои являются наиболее магнитными в разрезе. В них в подчиненном количестве присутствует единичные зерна магнетита. Образцы демонстрируют двухкомпонентный

состав NRM. Низкотемпературная компонента совпадает с направлением современного геомагнитного поля в районе работ. Высокотемпературная компонента намагниченности имеет северо-северо-восточное склонение и высокое положительное наклонение. Среднее направление этой компоненты (SM) представлено в табл. 2.

Изученные магматические комплексы нижнего структурного этажа можно разделить на три основные группы.

I группа. Наиболее магнитными являются среднеюрские подушечные базальты, величина магнитной восприимчивости варьирует от $7,5 \cdot 10^{-3}$ до $15,6 \cdot 10^{-3}$ ед. СИ. При этом наблюдается «первичное» распределение магнитной фракции в породах – закономерное увеличение магнитной восприимчивости от краевых $((7,5\text{--}7,9) \cdot 10^{-3}$ ед. СИ) к центральным $((12,6\text{--}15,6) \cdot 10^{-3}$ ед. СИ) частям тел. Величина NRM варьирует от 0,3 до 0,82 А/м. Согласно данным термомагнитного анализа, в образцах подушечных базальтов на удалении от контакта с плагиориолитами основным минералом-носителем намагниченности является титаномагнетит с температурами Кюри (T_c) от 520 °С до 545 °С (рис. 7, сайты 1–4).

По мере приближения к интрузивным телам плагиориолитов температура Кюри основных минералов-носителей намагниченности увеличивается до 600–620 °С. В ходе детального терморазмагничивания и чистки переменным полем выделены две компоненты намагниченности. Первая компонента совпадает с направлением современного геомагнитного поля в районе работ. Вторая высокотемпературная компонента (PB) выделена в интервале температур до 500–600 °С и полей 30–100 мТл. Компонента имеет северо-восточное склонение и умеренное положительное наклонение. Среднее направление PB-компоненты дано в табл. 2.

II группа. На юго-западном окончании мыса Фиолент среднеюрские подушечные базальты прорываются дайками плагиориолитов. Величина магнитной восприимчивости плагиориолитов в этой части разреза составляет $(2,8\text{--}5,6) \cdot 10^{-3}$ ед. СИ, величина естественной остаточной намагниченности NRM – 7,5–12,3 А/м. В образцах плагиориолитов выделяется также две компоненты

Породы	$\chi, 10^{-3}$ ед. СИ	NRM, А/м	ID	Метахронная компонента			
				N	D, °	I, °	α_{95}
<i>Верхний структурный этаж. Известняки сарматского региояруса</i>							
Известняки	0,05–0,7	$(0,01\text{--}0,23) \cdot 10^{-3}$	SM	15	7,4	63,1	5,9
<i>Нижний структурный этаж. Среднеюрские магматические комплексы</i>							
Подушечные базальты	8,6–16,9	0,3–0,82	PB	12	24,3	57,0	4,5
Подушечные базальты измененные	1,36–5,8	0,1–0,48	PC	16	6,4	50,2	4,1
Плагиориолиты	7,5–12,3	0,1–0,53	PL	11	26,7	55,9	4,6
Зона гидротермальных изменений	0,1–1,0	0,05–0,13	HT	15	9,4	45,0	7,6
«Пиритовый штокверк»	0,01–0,03	0,01–0,03	ST	Только парамагнитная фракция			

Табл. 2. Результаты палеомагнитных исследований пород на мысе Фиолент

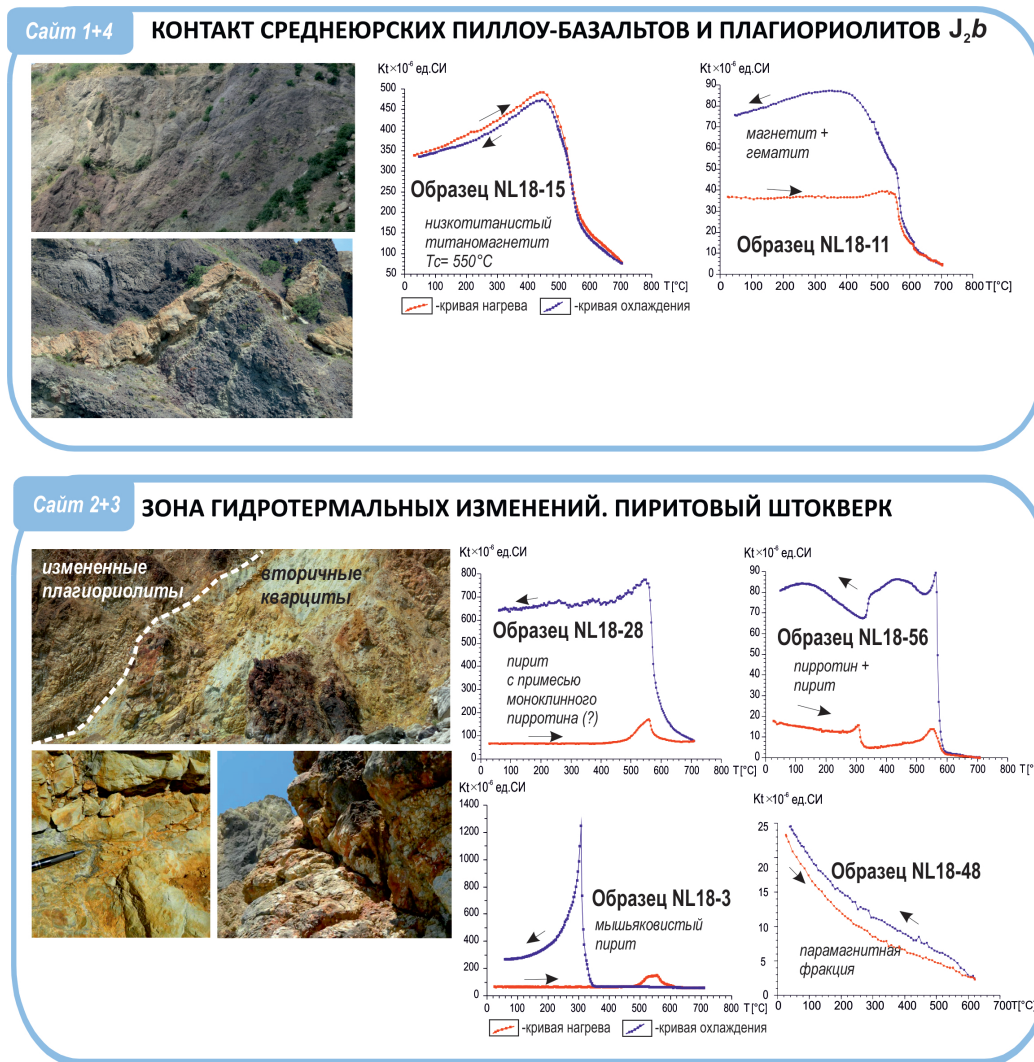


Рис. 7. Результаты петромагнитных исследований образцов гидротермальной системы м. Фиолент. Пояснения в тексте

намагниченности. В интервале температур до 350°C выделяется компонента северо-северо-восточного склонения и умеренного положительного наклонения совпадает с направлением современного геомагнитного поля в районе работ. Вторая компонента (PL) северо-восточного склонения и умеренно положительного наклонения выделяется в интервале температур $450\text{--}600^\circ\text{C}$ (табл. 2). Доля высокотемпературной компоненты в образцах плагиоориолитов не превышает 60%.

III группа. На контакте плагиоориолитов и подушечных базальтов наблюдается зона гидротермальной переработки. В целом зона характеризуется пониженными значениями магнитной восприимчивости, лежащими в пределах чувствительности полевого капнометра КТ-5 – $(0,01\text{--}0,03) \cdot 10^{-3}$ ед. СИ. Эта зона хорошо коррелирует с отрицательными аномалиями магнитного поля, выделенными в ходе гидромагнитных и магнитометрических исследований (рис. 6, сайт 2–3). Однако детальные исследования магнитной восприимчивости и термомагнитный анализ позволили выделить ряд закономерностей в распределении магнитной фракции в этой части разреза.

В образцах из центральной части «пиритового штокверка» (вторичных кварцитов) встречается преимущественно парамагнитная фракция (рис. 7), не содержащая остаточной намагниченности ($Q < 1$). Величина

магнитной восприимчивости составляет $(0,01\text{--}0,03) \cdot 10^{-3}$ ед. СИ, величина NRM – $0,01\text{--}0,03$ А/м (табл. 2). Данные термомагнитного и рентгенофазового анализов, а также микронзондовых исследований, свидетельствуют о присутствии в породах большого количества пирита, а также халькопирита, сфалерита и галенита, при этом сульфидная минерализация контролируется разломами северо-западного простирания. Разломные зоны также хорошо коррелируют с линейно вытянутыми отрицательными магнитными аномалиями, установленными в ходе наземных магнитометрических исследований (Пивоваров и др., 1984; Krylov et al, 2023). С этими же зонами связаны магнитные минимумы на профилях ММР1–ММР4 и ГМ2017 (рис. 6).

В образцах, отобранных из пиритовых прожилков, помимо пирита содержится большое количество моноклинного и гексагонального пирротина. В таких образцах сохраняется остаточная намагниченность ($Q > 1$) и они пригодны для палеомагнитных исследований. В юго-западной части «пиритового штокверка» обнаружена зона гидротермальной переработки, содержащей вторичный, мышьяковистый пирит (рис. 4, 7). Величина магнитной восприимчивости составляет $(0,1\text{--}1,0) \cdot 10^{-3}$ ед. СИ, величина NRM – $0,05\text{--}0,13$ А/м. В образцах выделяется высокотемпературная компонента НТ, разрушаемая

при температурах до 580 °С. Доля этой компоненты в образцах не превышает 45%. Среднее направление этой компоненты приведено в табл. 2.

Магнитометрические исследования. Величина аномального поля ΔT_a вдоль центрального профиля ММР2 варьирует от -190 нТл в центральной части профиля (пикет 350) до +470 мТл в юго-западной его части (рис. 8А, Б). На карте графиков аномального магнитного поля расположенная в центральной части отрицательная

зона имеет симметричные значения от -10 до -190 нТл (пикеты от 310 до 430 на рис. 8).

Отрицательная зона разделяет две симметричные положительные зоны с градиентом 12 нТл на 10 м (пикеты 190-310 в юго-западной части профиля и 410-460 в северо-восточной). Однако в юго-западном направлении выделяется ступень, где величина аномального магнитного поля не меняется на расстоянии ~ 40 м и составляет 10-12 нТл (рис. 8Б).

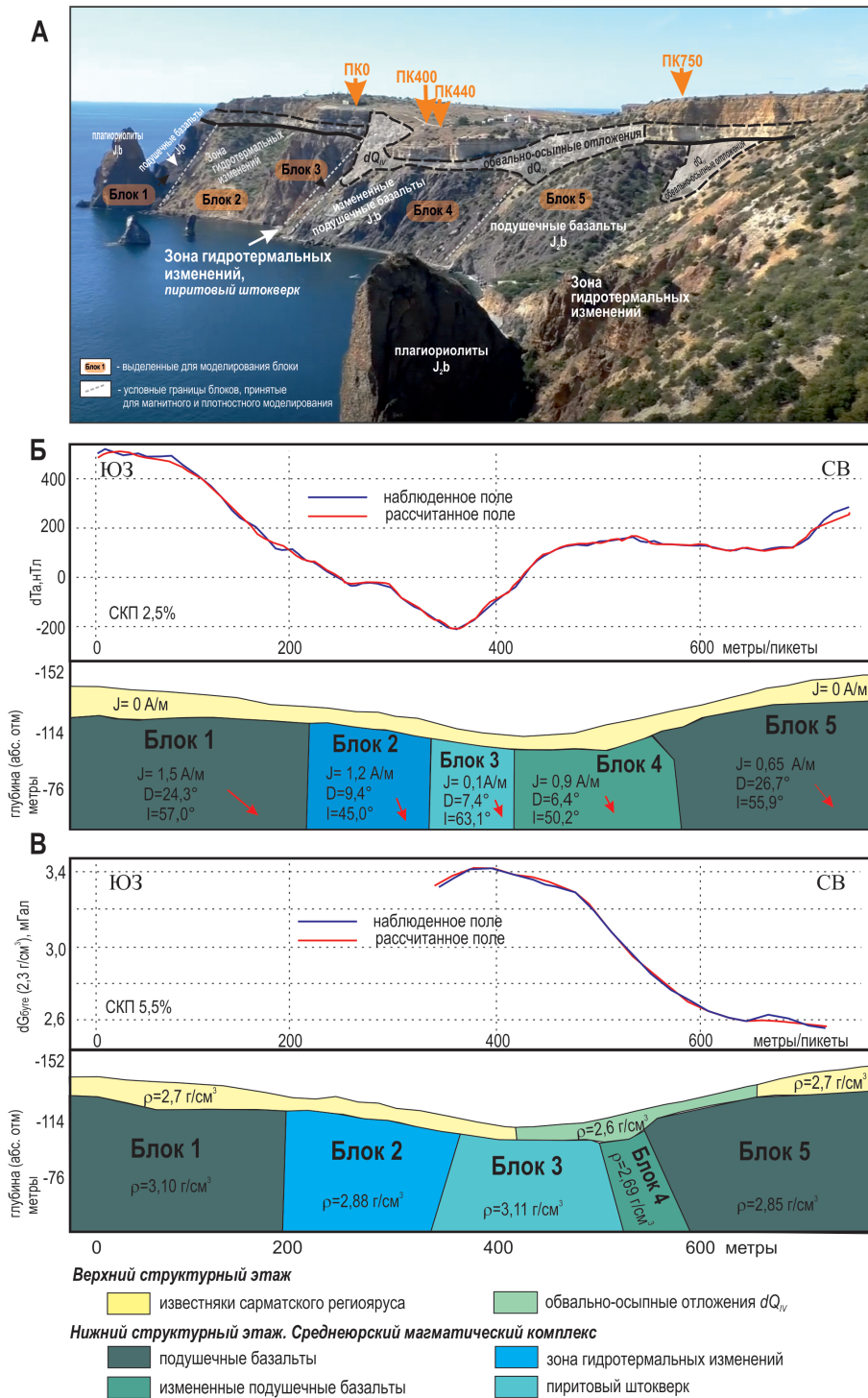


Рис. 8. Фотодешифрирование обнажения на мысе Фиолент (А) и результаты двумерного магнитного (Б) и плотностного (В) моделирования в режиме подбора вдоль геофизического профиля ММР2. Цифрами на модели Б показаны значения модуля и угла наклона намагниченности (склонение/наклонение), стрелками – проекция вектора намагниченности на линию профиля; на В – абсолютных значений плотности в г/см³

Начиная с пикета 190, величина напряженности аномального магнитного поля ΔT_a продолжает увеличиваться в юго-западном направлении, достигая значений 490–510 нТл вблизи береговых уступов мыса Фиолент с градиентом 10–15 нТл на 10 м. В северо-восточном направлении величина аномального магнитного поля остается неизменной на протяжении 250 м ($\Delta T_a \sim 100\text{--}120$ нТл). Резкое увеличение напряженности аномального магнитного поля наблюдается в районе пикетов 750–800 (градиент 12 нТл на 10 м), при этом максимальные значения ΔT_a (220–250 нТл) ниже, чем в юго-западной части разреза (рис. 8Б).

Сопоставление двух положительных зон на самом западе мыса и в северо-восточной части изучаемого участка по трем магнитометрическим профилям ММР1–3 (рис. 6) и разделяющих их зон пониженного аномального магнитного поля позволяет выделить их генеральное северо-западное простирание (320° СЗ, рис. 6, 8).

Несмотря на общую корреляцию аномального магнитного поля и рельефа дневной поверхности по данным GPS, можно заметить, что минимум в рельефе смещен относительно минимума магнитного поля (рис. 6).

Гравиметрические исследования. Профиль ГРР по гравиразведочным работам совпадает с профилем электротомографических исследований, его длина – 400 м с шагом 10 м (рис. 8). Точность гравиметрической съемки составила $\pm 0,002$ мГал, определения высот – ± 1 см (рис. 8).

В результате проведенных исследований построен график гравитационного поля в редукции Буге (плотность промежуточного слоя $2,3$ г/см³). Максимальные значения (до 3,5 мГал) получены в центральной части профиля в районе пикета 400 и совпадают с минимумом в рельефе (рис. 8В).

Центральная часть профиля характеризуется высоким градиентом (0,05 мГал на 10 м) и понижением значений гравитационного поля в северо-восточном направлении между пикетами 480 и 650. На краях профиля намечается смена величины и знака градиента.

В районе пикетов 400 и 700 можно выделить положительные локальные аномалии одинаковой амплитуды 0,05 мГал. По данным электротомографии в районе этих же пикетов на глубине более 30 м можно выделить границы области с пониженным сопротивлением.

Электротомографические исследования. Профиль длиной 715 м приурочен к балке, поперечные размеры которой приблизительно соответствуют длине профиля (профиль ЭТ на рис. 6). Абсолютные отметки поверхности Земли в северо-восточной и юго-западной частях балки подняты на высоту 156 и 146 м соответственно. Общая глубина полученного геоэлектрического разреза составила 40–50 м. Весь профиль исследования с точки зрения геоэлектрического строения можно разделить на два проводящих слоя (рис. 9).

Верхний слой представлен сильно дифференцированными породами, удельное сопротивление которых

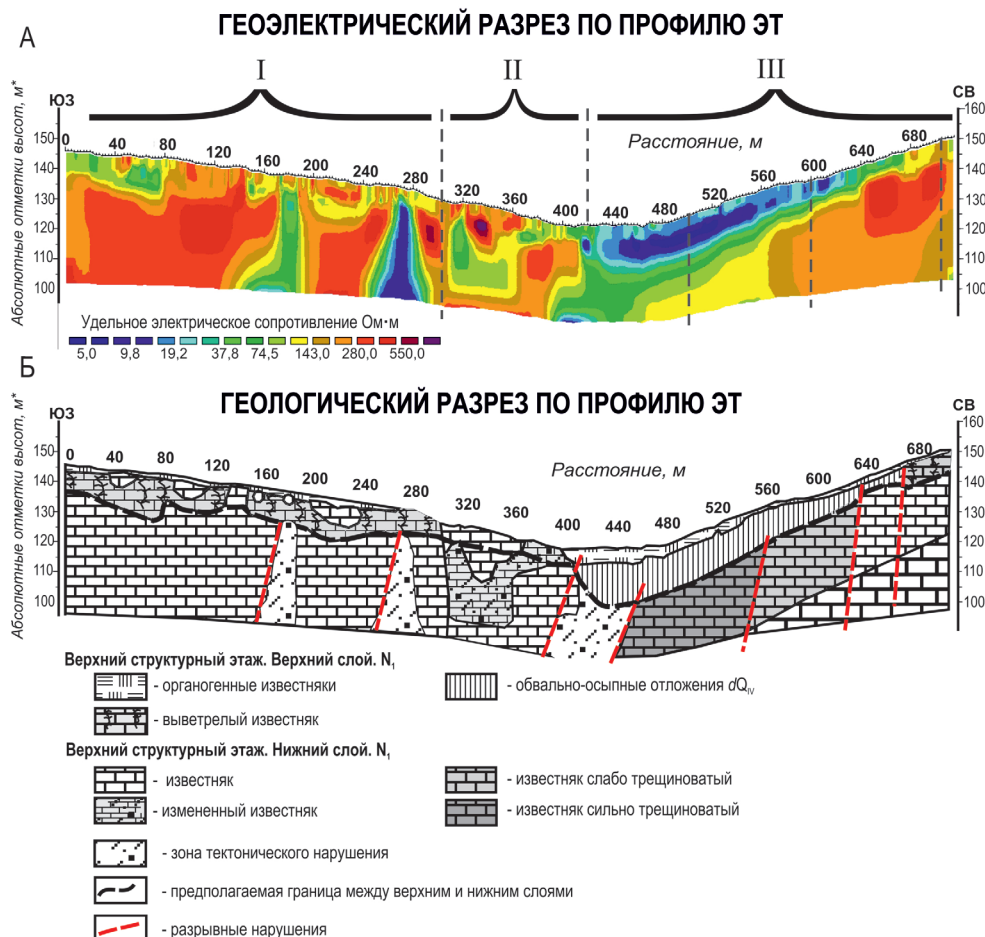


Рис. 9. Геоэлектрический разрез (А) и геологический (Б) разрезы по профилю электротомографии ЭТ на мысе Фиолент

меняется от 10 до 600 Ом·м. Мощность слоя варьирует от 10 до 25 м. Отмечается увеличение удельного сопротивления горных пород в юго-западном направлении, при этом геоэлектрический разрез становится более однородным (рис. 9).

В северо-восточном борту балки от тальвега оврага (зона III на рис. 9А) на расстоянии около 240 м к северу от пикета 400 выделяется проводящая толща, удельное сопротивление которой составляет около 7–8 Ом·м. Мощность проводящей толщи постепенно нарастает в сторону тальвега оврага от 3 м в районе пикета 660 в верхней части склона оврага до 10 м в районе пикета 440, при этом проводимость варьирует от 6,0 Ом·м на северо-востоке до 1,05 Ом·м в тальвеге оврага (рис. 9А).

Нижний слой имеет блоковое строение (рис. 9). Сильная дифференциация от 5 до 550 Ом·м по удельному сопротивлению в горизонтальном направлении позволяет выделить как минимум 8 блоков шириной от 30 до 160 м (рис. 9А). Контакты между блоками круто падают на юго-запад под углом 60–70°. При этом чем дальше от оси балки находится блок, тем более высокое удельное сопротивление он имеет. Таким образом, блоки высокого удельного сопротивления расположены на крайних юго-западных и северо-восточных бортах структуры, а блоки среднего и низкого удельного сопротивления – в центре балки, вблизи ее тальвега.

Непосредственно под тальвегом оврага в районе пикета 400 на глубине около 30 м в разрезе проявляется локальная неоднородность низкого сопротивления (удельное сопротивление менее 10 Ом·м) шириной около 40 м (рис. 9А). Продолжение этой аномальной зоны отмечается в виде перемычки, которая соединяет нижний и верхний проводники в одну зону. Такая же неоднородность низкого удельного сопротивления выделяется в районе пикета 280, но ширина этой неоднородности не более 20 м. Общий горизонтальный размер зон средних и пониженных сопротивлений составляет 260 м (рис. 9). Вероятно, это мощная зона переработки (и/или выветривания), сформировавшаяся в зоне тектонического нарушения под действием процессов аномального давления и деструкции.

Важной особенностью структуры нижнего слоя является сильная дифференциация отдельных блоков по сопротивлению. Полученные результаты свидетельствуют о том, что данная геологическая структура является мощной разломной зоной, которая имеет ширину порядка 400–500 м и в которой отмечаются отдельные двумерные и трехмерные блоки разной степени измененных пород.

Обсуждение и выводы

В результате двумерного магнитного и плотностного моделирования показано сходство моделей между собой (рис. 8Б, В). При этом подбор плотностей и намагниченности, а также определение положения и наклона субвертикальных границ проводились в пределах только нижнего структурного яруса, поскольку намагниченность пород верхнего структурного этажа на два порядка ниже таковой нижнего структурного этажа (табл. 2).

Положительные аномалии магнитного поля и наибольшие значения намагниченности и магнитной восприимчивости отмечаются в наименее измененных подушечных базальтах. Блок 1 характеризуется повышенной

плотностью и намагниченностью. Наблюдается закономерная смена основного минерала-носителя намагниченности с низкотитанистого титаномагнетита на удалении от зоны контакта подушечных базальтов с плагиориолитами на титаномагнетит с температурами Кюри до 600–620 °С. В работе Д.М. Печерского с коллегами (1991) такие изменения магнитной фракции связываются с низкотемпературным однофазным окислением титаномагнетитов (магнетитизация). При этом происходит изменение соотношения разновалентных катионов железа в сторону более высокой их валентности при сохранении кристаллической структуры исходного минерала в результате привноса кислорода. Возможно и другое объяснение появления трехвалентного железа. В присутствии морской воды первичные в основных интрузивах титаномагнетиты в результате гетерофазного окисления распадаются на магнетит и ильменит при температуре менее 300 °С. В дальнейшем ильменит окисляется до гематита и анатаза. В обоих случаях изменения происходят на постмагматической стадии и возраст пород несколько отличается от времени приобретения породами этой компоненты намагниченности. В плотностной и магнитной моделях блок, соответствующий зоне измененных подушечных базальтов (Блок 4 на рис. 8), характеризуется существенно пониженными значениями плотности и намагниченности.

В телах плагиориолитов величина магнитной восприимчивости уменьшается в 2,5–3 раза к контактовым зонам, а в наиболее измененных частях χ падает до $(0,1-1,0) \cdot 10^{-3}$ ед. СИ. Одновременно понижается плотность и намагниченность к контактовым частям тел плагиориолитов. Такое распределение магнитной восприимчивости в разных частях тел плагиориолитов связано с изменением состава магнитной фракции – в центральных частях основным минералом-носителем намагниченности является магнетит, в то время как в метасоматитах – моноклинный пирротин.

Отрицательные гидромагнитные аномалии коррелируют с зонами гидротермальной переработки на контакте плагиориолитов и подушечных базальтов и пространственно контролируются разломами северо-западного простирания (рис. 10). Разломные зоны также хорошо коррелируют с линейно вытянутыми отрицательными магнитными аномалиями (рис. 10), выявленными наземными магнитометрическими исследованиями (Пивоваров и др., 1984; Krylov et al, 2023). С этими же зонами связаны магнитные минимумы на профилях ММР1–ММР4 и ГМ2017 (Блок 2, рис. 8 и рис. 10).

В зоне контактовых изменений породы характеризуются пониженными значениями магнитной восприимчивости, лежащими в пределах чувствительности полевого капмометра КТ-5, также пониженными плотностями ($2,8 \text{ г/см}^3$) и намагниченностью $J = 1,2 \text{ А/м}$, $D = 9,4^\circ$, $I = 45,0^\circ$.

В образцах из центральной части «пиритового штокверка» (вторичных кварцитов, Блок 3 на рис. 8) встречается преимущественно парамагнитная фракция, не содержащая остаточной намагниченности ($Q < 1$). Этот блок создает наибольший аномальный эффект и характеризуется низкой намагниченностью ($J = 0,1 \text{ А/м}$, $D = 7,4^\circ$, $I = 63,1^\circ$), крайне низкими значениями магнитной восприимчивости $((0,01-0,03) \cdot 10^{-3}$ ед. СИ) и высокой плотностью

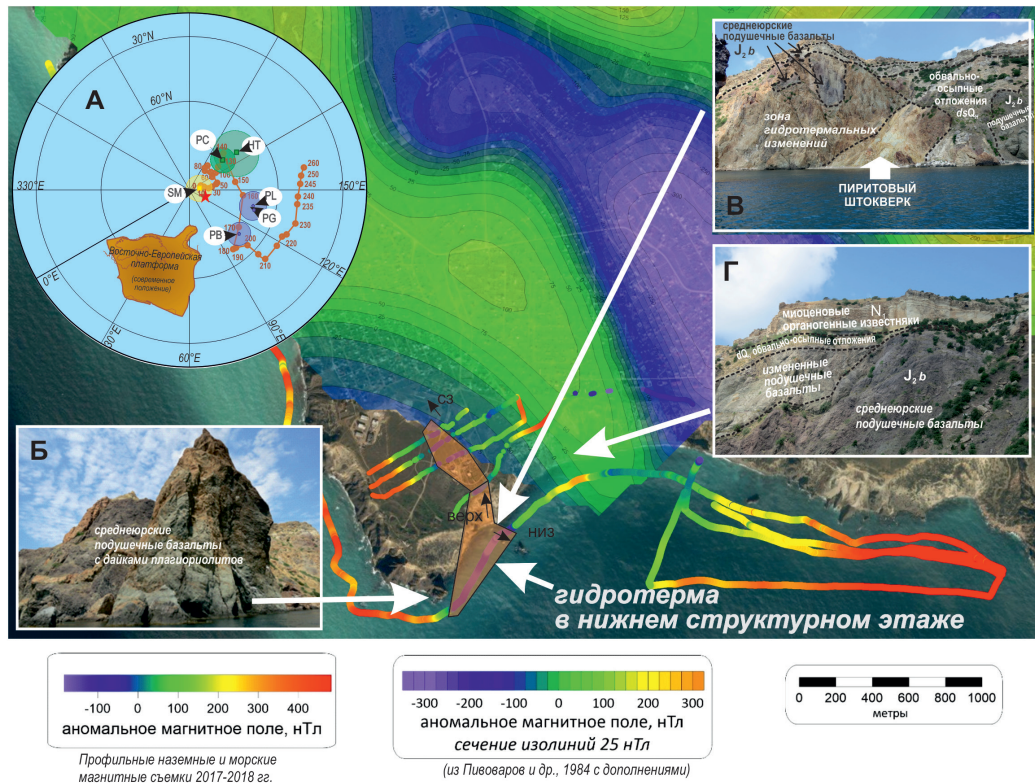


Рис. 10. Карта аномального магнитного поля по (Пивоваров и др., 1984) с добавлениями. На врезках: А – компоненты намагниченности, выделенные в ходе петро- и палеомагнитных исследований на мысе Фиолент (буквенные обозначения компонент см. в табл. 2 и 3) и ТКМП для Восточно-Европейской платформы по (Besse, Courtillot, 2003). Проекция на нижнюю полусферу. Звездочкой показано положение современного геомагнитного полюса в районе работ. Цифры на ТКМП – возраст полюсов, млн лет; Б – Г: дешифрованные фотографии блоков, выделенных для двумерного магнитного и плотностного моделирования (рис. 8, А): Б – блок подушечных базальтов с дайками плагиориолитов; В – «пиритовый штокверк» (блок 3) и Г – измененные и неизмененные подушечные базальты (блоки 4 и 5 в моделях соответственно)

(3,11 г/см³). Именно в этой области наблюдаются наибольшие расхождения в геометрии магнитной и плотностной моделей. В магнитной модели это блок имеет ширину порядка 100 м и практически вертикальные контакты, а в плотностной – трапециевидную форму с шириной по верхней кромке порядка 150 м и углами падения граней ~ 60°–70°. Такие расхождения могут быть связаны с различным влиянием процессов оруденения на магнитные и плотностные свойства и/или с увеличением зоны гидротермальных изменений с глубиной. В пользу последнего свидетельствуют и более протяженные гидромагнитные аномалии по сравнению с наземными (рис. 10).

Следует отметить, что резкие изменения магнитной восприимчивости и отрицательные магнитные аномалии отмечаются при соблюдении двух условий: (1) контакт подушечных базальтов с плагиориолитами и (2) наличие разломов глубокого заложения II порядка северо-западного простирания. При отсутствии глубинных разломов сульфидные руды не образуются и на гидромагнитном профиле такие зоны характеризуются положительными магнитными аномалиями (Блок 5 на рис. 8) с намагниченностью $J = 0,65 \text{ A/m}$, $D = 26,7^\circ$, $I = 55,9^\circ$ и плотностью 2,85 г/см³.

О времени существования гидротермальной системы можно судить лишь по косвенным данным. В табл. 3 представлены палеомагнитные полюсы, пересчитанные с выделенных компонент намагниченности на координаты точек отбора образцов на мысе Фиолент. Палеомагнитные

полюсы в образцах подушечных базальтов и плагиориолитов (компоненты PB и PL в табл. 3), близки полюсу 170–160 млн лет Восточно-Европейской платформы (рис. 10, врезка А).

Учитывая возраст плагиориолитов – $168,3 \pm 1,3$ млн лет (Кузнецов и др., 2022), мы принимаем возраст характеристической компоненты намагниченности в плагиориолитах и подушечных базальтах как среднеюрский (байосский).

В образцах из зоны гидротермальных изменений выделена компонента намагниченности, совпадающая с полюсом ~140 млн лет для Восточно-Европейской платформы (полюс НТ на рис. 10, врезка А; табл. 3). Компонента близкого направления выделяется в низкотемпературном интервале как перемагничивающая (по дуге большого круга) для части образцов преимущественно плагиориолитов, в редких случаях – подушечных базальтов (табл. 3). Вместе с тем вторичная компонента сходного направления не выделяется в вышележащих известняках сарматского регионаруса (табл. 3). Таким образом, гидротермальная система мыса Фиолент, скорее всего, существовала между 168 и 140 млн лет.

Кратковременность существования гидротермальной системы подтверждается и результатами термодинамического моделирования, проведенного ранее для островодужных систем Д.В. Гричуком (Grichuk, 2012). Согласно этим данным, действие островодужной гидротермальной системы ограничивается первыми десятками тысяч лет.

Породы	ID	Полярность	Палеомагнитный полюс				$\varphi_m, ^\circ$	Источник
			$\Phi, ^\circ$	$\Lambda, ^\circ$	$dp, ^\circ$	$dm, ^\circ$		
Верхний структурный этаж. Известняки сарматского региояруса								
Известняки	SM	N	86,9	156,0	5,0	6,5	42,8	Настоящая работа
Нижний структурный этаж. Среднеюрские магматические комплексы								
Подушечные базальты	PB	N	70,7	136,1	5,0	6,8	37,6	Настоящая работа
Подушечные базальты измененные	PC	N	75,5	191,1	3,7	5,5	30,9	Настоящая работа
	PG	N	67,6	132,2	14,8	20,5	37,4	(Печерский и др., 1991)
Подушечные базальты (круги переманчивания)	PC _{C1}	–	55,7	136,3	–	–	29,0	(Печерский и др., 1991)
	PC _{C2}	–	–75,7	61,8	–	–	31,6	(Печерский и др., 1991)
Плагиориолиты	PL	N	68,3	136,0	4,7	6,6	36,4	Настоящая работа
Зона гидротермальных изменений	HT	N	70,5	187,5	6,1	9,6	26,6	Настоящая работа

Табл. 3. Палеомагнитные полюсы, пересчитанные с выделенных компонент намагниченности в породах мыса Фиолент. Обозначения: ID высокотемпературные компоненты намагниченности (буквенные обозначения см. табл. 2); $\Phi, ^\circ, \Lambda, ^\circ$ – широта и долгота палеомагнитного полюса соответственно; dp и dm – полуоси овала доверия палеомагнитного полюса в градусах; φ_m – палеоширота в градусах северной широты

Сульфидная минерализация распространена только в нижнем структурном этаже. Выделенный в верхнем структурном этаже на глубине 3–7 м слой аномально низкого сопротивления, падающий под углом 6–7° в юго-западном направлении, связан с обвальными отложениями коренных пород сарматского региояруса, а не с сульфидным оруденением (Krylov et al., 2023). Проведенные ранее исследования методом ВП на мысе Фиолент также показали отсутствие сульфидной минерализации в верхнем структурном этаже (Пивоваров и др., 1984). Косвенно об отсутствии сульфидов в верхнем структурном этаже также говорят и результаты петро- и палеомагнитных исследований. Данные термомагнитного анализа свидетельствуют о наличии в составе магнитной фракции только грейгита и в подчиненном количестве магнетита. Кроме того, характеристические компоненты, выделенные в известняках сарматского региояруса и в зоне гидротермальных изменений нижнего структурного этажа, имеют значимые различия по наклону. Следует также отметить, что зона тектонических нарушений в верхнем структурном этаже смещена на 40–50 м в северо-восточном направлении относительно разлома в нижнем структурном этаже (Krylov et al., 2023).

Таким образом, проведенные исследования показали, что образование гидротермальной системы проистекало в несколько этапов.

(1) На ранней стадии происходило внедрение плагиориолитов в подушечные базальты. Тела плагиориолитов стали источниками тепла, вокруг них началась конвективная циркуляция морской воды. При взаимодействии вода – порода морская вода меняла свой состав, превращаясь в гидротермальный флюид. Так, сульфат морской воды восстанавливался до сероводорода.

(2) На контакте плагиориолитов и подушечных базальтов наблюдается зона гидротермальной переработки. При взаимодействии гидротермального флюида с вмещающими породами образуется большое количество сульфидов, в том числе железа, при этом наибольшие изменения происходят в контактной зоне кислых пород, поскольку эта зона наиболее проницаема для флюидов.

(3) В результате воздействия гидротермальных растворов происходит выщелачивание металлов, таких как медь, цинк и свинец. Насыщенный металлами флюид поднимался по разломам к поверхности, где за счет охлаждения образовывались сульфидные руды. Присутствие мышьяковистого пирита и примеси в нем серебра и сурьмы указывают на то, что, помимо морской воды, в гидротермальной системе участвовал магмогенный флюид, вероятно, отделяющийся от кислых интрузивов.

(4) Взаимодействие гидротермальных растворов с вмещающими породами привело к пиритизации и образованию метасоматитов, отвечающих кислотному выщелачиванию. Широкий спектр сульфидных руд в гидротермально измененных породах («пиритовый штокерк»), позволяет предположить, что их образование происходило в островодужных системах с конвективным питанием.

(5) Вместе с тем выходящие на поверхность сульфидные жилы испытывают активное современное выветривание. Установленные по результатам рентгенофазового анализа такие вторичные минералы, как гипс, ярозит, микросоммит, базальминит, характерны для зон выветривания колчеданных месторождений в условиях средиземноморского климата.

Заключение

В результате исследований выявлены гидротермальные преобразования пород среднеюрского магматического комплекса. Выявлена генетическая связь этих изменений с интрузивами кислого состава. Метасоматиты (вплоть до вторичных кварцитов) приурочены к зоне контакта и тектоническим нарушениям. В зоне минерализации установлены пирит, сфалерит, галенит, халькопирит и пирротин, а также мышьяковистый пирит. В центральной части сульфидный штокверк подвержен процессам выветривания и содержат значительные количества вторичных сульфатов, в периферийных зонах – гетит, что связано с количеством гидротермального пирита.

Установленная в ходе гидромагнитных исследований отрицательная магнитная аномалия связывается с химическими изменениями основных минералов-носителей намагниченности в ходе гидротермальных изменений в контактовой части кислых пород, поскольку эта зона наиболее проницаема для флюидов. Распад первичных в основных интрузивах титаномагнетитов на магнетит и ильменит связан с их гетерофазным окислением в присутствии морской воды при температуре менее 300 °С. В дальнейшем ильменит окислялся до гематита и анатаза. При взаимодействии гидротермального флюида с вмещающими породами образуется большое количество сульфидов, в том числе железа. На мысе Фиолент в результате петромагнитных исследований установлено присутствие как минимум двух из них – моноклинного пирротина и пирита. Наилучшее совмещение полученной в ходе полевых исследованиях аномалии силы тяжести и модельных расчетов наблюдается именно при наличии в краевой части сульфидной (пиритной) минерализации.

Смещение магнитной и электротомографических аномалий относительно минимума рельефа связано с наклонным падением зоны разлома в юго-западном направлении.

В результате проведенных комплексных исследований предложена модель образования гидротермальной системы мыса Фиолент (юго-западный Крым).

Благодарности/Финансирование

Работа выполнена в рамках гранта СевГУ «Создание цифровой модели геодинамических обстановок и экологической мониторинг опасных процессов Севастопольского региона» (ID 42-01-09/241/2022-1).

Авторы выражают большую благодарность А.Ю. Бубнову и В.О. Осадчому за помощь в организации и проведении полевых исследований, А.С. Чистяковой – за проведение лабораторных петромагнитных исследований.

Авторы выражают большую благодарность анонимным рецензентам за ценные замечания и предложения, которые способствовали улучшению работы.

Литература

Афанасенков А.П., Никишин А.М., Обухов А.Н. (2007). Геологическое строение и углеводородный потенциал Восточно-Черноморского региона. М.: Науч. мир, 172 с.

Исаев В.С., Кошурников А.В., Игнатов Е.И. и др. (2018). Береговые процессы: мониторинг и инновационные комплексные исследования. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 246 с.

Борисенко Л.С., Тихоненкова Е.Г., Полтораков С.В., Пивоваров С.В. (1981). Полиметаллические проявления и перспективы обнаружения полиметаллических руд в Крыму. *Геологический журнал*, (1), с. 12–18.

Бульчев А.А., Зайцев А.Н. (2008а). Программа для интерактивного двухмерного подбора плотностной среды по аномальному гравитационному полю: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2008611947. Выдано 18.04.2008.

Бульчев А.А., Зайцев А.Н. (2008б). Программа для двухмерного подбора моделей намагниченных объектов по аномальному магнитному полю: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2008611946. Выдано 18.04.2008.

Геология СССР (1969). Т. 8. Часть 1. Геологическое описание. М.: Недра, 576 с.

Голубев Л.В., Литвинов В.И., Москалевский А.Т. (1976). Отчет о результатах электроразведки, магниторазведки и сейсморазведки в юго-западной части Горного Крыма (работы КГФП 211/75). Фонд КГФП.

Двойченко П.А. (1914). Минералы Крыма: Краткий очерк с обзором литературы. Под ред. со вступит. ст. и доп. А.Е. Ферсмана. 208 с. (Зап. Крымского о-ва естествоиспытателей и любителей природы, Т. 4)

Иванов В.Е., Ломакин И.Э., Тополок А.С., Ефремцева Л.Л., Болдырев С.Н. (2009). Особенности тектоники юго-Западного Крыма. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*, 4, с. 27–39.

Кузнецов Н.Б., Романюк Т.В., Страшко А.В., Новикова А.С. (2022). Офиолитовая ассоциация мыса Фиолент (запад Горного Крыма) – верхнее ограничение возраста по результатам U-Pb изотопного датирования плагиоориолитов (скала Монах). *Записки Горного института*, 255, с. 435–447. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.37>

Литвинов В.И., Голубев Л.В. (1983). Отчет о результатах магниторазведки и электроразведки в западной части Горного Крыма (работы КГФП 239/83). Фонды КГФП.

Лубнина Н.В., Крылов О.В., Бычков А.Ю., Косевич Н.И., Владов М.Л., Модин И.Н., Козлова Е.В., Кусов И.С., Хромова И.Ю., Прыгунова И.Л., Гушин А.И. (2021). Инновационный образовательный центр Наук о Земле: главные достижения. *Инновации в геологии, геофизике и географии-2021: Материалы 6-й Междунар. науч.-практ. конф. М.: Изд-во Перо*, с. 3–28.

Лубнина Н.В., Крылов О.В., Модин И.Н., Скобелев А.Д., Брянцева Г.В., Косевич Н.И., Евстигнеев В.П. (2022). Комплексирование структурно-геоморфологических и электротомографических исследований для изучения трещиноватости миоценовых отложений Гераклеийского плато (юго-западный Крым). *Геофизика*, (6), с. 117–122.

Муровская А.В., Щербак Р.Н. (2011). Структурно-кинематические парагенезисы и деформационные режимы Гераклеийского блока юго-западного Крыма. *Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия горно-геологическая*, (13), с. 122–128.

Печерский Д.М., Диденко А.Н., Сафонов В.А., Тихонов Л.В., Цельмович В.А. (1991). Петромагнитная и палеомагнитная характеристики среднеюрского вулканизма горного Крыма. *Известия АН СССР. Серия геологическая*, (3), с. 85–104.

Пивоваров С.В., Чайковский Б.П., Чуба Б.С. и др. (1984). Отчет по глубинному геологическому картированию масштаба 1:50 000 западной части Горного Крыма (Гераклеийское плато) за 1982–1984 гг., Т. 2, Симферополь: Центральная комплексная ГРП, 225 с.

Попов С.П. (1913). О некоторых сульфатах из окрестностей Георгиевского монастыря в Крыму. *Известия Императорской Академии наук*, (5), с. 253–256.

Промыслова М.Ю., Брянцева Г.В., Демина Л.И., Косевич Н.И. (2019). Новейшие структуры Гераклеийского полуострова (юго-западный Крым). *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (2), с. 8–16.

Промыслова М.Ю., Демина Л.И., Бычков А.Ю., Гушин А.И., Царев В.В. (2014). Природа магматизма района мыса Фиолент (юго-западный Крым). *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (6), с. 14–22.

Храмов А.Н., Гончаров Г.И., Комиссарова Р.А., Писаревский С.А., Погарская И.А., Ржевский Ю.С., Родионов В.П., Слауцитайс И.П. (1982). Палеомагнитология. Л.: Недра, 312 с.

Шаталов А.Н. (1999). Современные процессы в юго-западной части Крыма. *ДНАН Украины*, (10), с. 125–128.

Шнюков Е.Ф., Лысенко В.И., Кутий В.А., Шнюкова Е.Е. (2008). Золотосеребряная и сульфидная минерализация в породах Гераклеийского плато (Крым). *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*, (2), с. 68–86.

Шнюкова Е.Е. (2005). Магматические породы мыса Фиолент (юго-западный Крым). *Петрография XXI века: Материалы Междунар. (X Всерос.) петрографического совещания*. Апатиты: Изд-во Кольск. науч. центр РАН, Т. 2, с. 289–291.

Юдин В.В. (1995). Предгорная структура Крыма. *Геологический журнал*, (3–4), с. 56–61.

Юдин В.В. (2011). Геодинамика Крыма. Симферополь: ДИАИПИ, 336 с.

Alken P., Thébaud E., Beggan C.D. et al. (2021). International Geomagnetic Reference Field: the thirteenth generation. *Earth Planets Space*, 73, p. 49. doi: 10.1186/s40623-020-01288-x

Besse J., Courtillot V. (2003). Correction to "Apparent and true polar wander and the geometry of the geomagnetic field over the last 200 Myr". *Journal of Geophysical Research*, 108 (B10), 2469. <https://doi.org/10.1029/2003JB002684>

de Ronde C.E.J., Massoth G.J., Butterfield D.A., Christenson B.W., Ishibashi J., Ditchburn R.G., Hannington M.D., Brathwaite R.L., Lupton J.E., Kamenetsky V.S., Graham I.J., Zellmer G.F., Dziak R.P., Embley R.W., Dekov V.M., Munnik F., Lahr J., Evans L.J., Takai K. (2011). Submarine hydrothermal activity and gold-rich mineralization at Brothers volcano, Kermadec arc, New Zealand. *Mineralium Deposita*, 46, pp. 541–584. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0345-8>

Fouquet Y., Pelleter E., Konn C., Chazot G., Dupré S., Alix A.S., Chéron S., Donval J.P., Guyader V., Etoubleau J., Charlou J.L., Labanieh S., Scalabrin C. (2018). Volcanic and hydrothermal processes in submarine calderas: The Kulo Lasi example (SW Pacific). *Ore Geology Reviews*, 99, pp. 314–343. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.06.006>

Grichuk D.V. (2012). Thermodynamic model of ore-forming processes in a submarine island-arc hydrothermal system. *Geochemistry International*, 50, pp. 1069–1100. <https://doi.org/10.1134/S0016702912130046>

Keith, M., Haase K.M., Häckel, F., Schwarz-Schampera U., Klemm R., Hannington M., Strauss H., McConachy T., Anderson M. (2021). Trace element fractionation and precipitation in submarine back-arc hydrothermal systems, Nifonea caldera, New Hebrides subduction zone. *Ore Geology Reviews*, 135, 104211. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104211>

Kirschvink, J.L. (1980). The least-square line and plane and the analysis of palaeomagnetic data. *Geophysical Journal of Royal Astronomical Society*, 62, pp. 699–718.

Krylov O.V., Lubnina N.V., Vladov M.L., Modin I.N., Bryantseva G.V., Kosevich N.I., Palenov A.Yu., Skobelev A.D., Gushchin A.I., Osadchiy V.O., Evstigneev V.P., Fadeev A.A. (2023). Creation of a Training Site for an Integrated Geological and Geophysical Study of Fracturing in Southwestern Crimea (Cape Fiolent, Heracles Plateau). *Moscow University Geology Bulletin*, 78(1), pp. 153–166. <https://doi.org/10.3103/S014587522301012X>

Nikishin, A.M., Okay, A.I., Tüysüz, O., Demirer A., Amelin N., Petrov E. (2015). The Black Sea basins structure and history: New model based on new deep penetration regional seismic data. Part 1: Basins structure and fill. *Marine and Petroleum Geology*, 59, pp. 638–655. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.08.017>

Okay A.I., Şengör A.M.C., Görür N. (1994). Kinematic history of the opening of the Black Sea and its effect on the surrounding regions. *Geology*, 22(3), 267–270. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1994\)022<0267:KHOTOO>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1994)022<0267:KHOTOO>2.3.CO;2)

Stix J., Kennedy B., Hannington M., Gibson H., Fiske R., Mueller W., Franklin J. (2003). Caldera-forming processes and the origin of submarine volcanogenic massive sulfide deposits. *Geology*, 31(4), pp. 375–378. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2003\)031<0375:CFPATO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2003)031<0375:CFPATO>2.0.CO;2)

Stoffers P., Worthington T.J., Schwarz-Schampera U., Hannington M.D., Massoth G.J., Hekinian R., Schmidt M., Lundsten L.J., Evans L.J., Vaiomo'unga R., Kerby T. (2006). Submarine volcanoes and high-temperature hydrothermal venting on the Tonga arc, southwest Pacific. *Geology*, 34(6), pp. 453–456. <https://doi.org/10.1130/G22227.1>

Сведения об авторах

Наталья Валерьевна Лубнина – доктор геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, Севастопольский государственный университет

Россия, 299053, Севастополь, ул. Университетская, д. 33
e-mail: natalia.lubnina@gmail.com

Олег Владимирович Крылов – канд. геол.-минерал. наук, доцент кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Геологический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: krylov@geol.msu.ru

Андрей Юрьевич Бычков – доктор геол.-минерал. наук, профессор, кафедра геохимии, Геологический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д.1
e-mail: bychkov@geol.msu.ru

Игорь Николаевич Модин – доктор геол.-минерал. наук, профессор, кафедра геофизических методов исследования земной коры, Геологический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д.1
e-mail: imodin@yandex.ru

Алексей Денисович Скобелев – инженер кафедры геофизических методов исследования земной коры, Геологический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д.1
e-mail: askobelev.msu@gmail.com

Елена Владимировна Козлова – канд. геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, Центр добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 121205, Москва, Большой бул., д. 30, стр. 1
e-mail: e.kozlova@skoltech.ru

Мария Владимировна Коснырева – канд. геол.-минерал. наук, доцент кафедры геофизических методов исследования земной коры, Геологический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д.1
e-mail: m.kosnyreva@yandex.ru

Владимир Леонидович Косоруков – канд. геол.-минерал. наук, старший преподаватель кафедры нефтегазовой седиментологии и морской геологии, Геологический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д.1
e-mail: kosorukov-vladimir@rambler.ru

Наталья Игоревна Косевич – ассистент кафедры динамической геологии, Геологический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д.1
e-mail: nkosevich@googlegmail.com

Андрей Юрьевич Паленов – ассистент кафедры геофизических методов исследования земной коры, Геологический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д.1
e-mail: palenov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 09.12.2022;
Принята к публикации 12.12.2023;
Опубликована 30.03.2024

Features of Sulfide Mineralization of the Hydrothermal System of Cape Fiolent (Southwestern Crimea)

N.V. Lubnina^{1*}, O.V. Krylov², A.Yu. Bychkov², I.N. Modin², A.D. Skobelev², E.V. Kozlova³, V.L. Kosorukov², M.V. Kosnyreva², N.I. Kosevich^{1,2}, A.Yu. Palenov²

¹Sevastopol State University, Sevastopol, Russian Federation

²Lomonosov Moscow State University, Russian Federation

³Skolkovo Institute of Science and Technology, Russian Federation

*Corresponding author: Natalia V. Lubnina, e-mail: natalia.lubnina@gmail.com

Abstract. As a result of generalization of geophysical studies, petro-paleomagnetic and structural-geomorphological analyses, as well as thermodynamic modeling, some features of ore formation in the hydrothermal system of Cape Fiolent (southwestern Crimea) under island arc conditions were revealed.

It has been established that the main transformations of rocks of the Middle Jurassic igneous complex of Cape Fiolent occurred under the influence of hydrothermal fluids during the introduction of felsic intrusions during 168–140 Ma. The zones contain sulfide mineralization, the main minerals of which are pyrite, sphalerite, pyrrhotite, galena, chalcopyrite and arsenic pyrite. In the central parts of the hydrothermal alteration zone, massive sulfides are strongly weathered; these zones contain many secondary sulfates. In the marginal parts of hypergenic limonite, yellow-brown goethite prevails in the oxidation zone, yellow jarosite in the center, which is probably due to the large amount of pyrite in the center of the system, which gave more sulfuric acid during oxidation. The presence of native sulfur in the section testifies to the mixing of the acidified hydrothermal solution with seawater. Complex petro-paleomagnetic and magnetometric studies have shown that contact changes and transformation of the contrasting basalt-rhyolite formation occurred along the NNW-trending faults.

Keywords: hydrothermal system, sulfide mineralization, petro-paleomagnetism, electrotomography, magnetometry, faults, island arc

Recommended citation: Lubnina N.V., Krylov O.V., Bychkov A.Yu., Modin I.N., Skobelev A.D., Kozlova E.V., Kosorukov V.L., Kosnyreva M.V., Kosevich N.I., Palenov A.Yu. (2024). Features of Sulfide Mineralization of the Hydrothermal System of Cape Fiolent (Southwestern Crimea). *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 20–37. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.2>

Acknowledgements

The work carried out within the framework of the SevSU grant “Creation of a digital model of geodynamic environments and environmental monitoring of hazardous processes in the Sevastopol region” (ID 42-01-09/241/2022-1).

The authors are grateful to Alexei Bubnov and Valentin Osadchii for help in organizing and conducting field studies, Alvina Chistyakova for conducting laboratory petromagnetic studies.

The authors are very grateful to anonymous referees for valuable comments and suggestions that contributed to the improvement of the work.

References

- Afanasenkov A.P., Nikishin A.M., Obukhov A.N. (2007). The geological structure and hydrocarbon potential of the Eastern Black Sea region. Moscow: Nauchnyy mir, 172 p. (In Russ.)
- Alken P., Thébault E., Beggan C.D. et al. (2021). International Geomagnetic Reference Field: the thirteenth generation. *Earth Planets Space*, 73, p. 49. doi: 10.1186/s40623-020-01288-x
- Besse J., Courtillot V. (2003). Correction to “Apparent and true polar wander and the geometry of the geomagnetic field over the last 200 Myr”. *Journal of Geophysical Research*, 108 (B10), 2469. <https://doi.org/10.1029/2003JB002684>
- Borisenko L.S., Tikhonenkova E.G., Poltorakov S.V. et al. (1981). Polymetallic manifestations and prospects for the discovery of polymetallic ores in the Crimea. *Geologicheskii zhurnal*, 1, pp. 12–18. (In Russ.)
- Bulychev A.A., Zaitsev A.N. (2008a). A program for interactive two-dimensional selection of a density medium based on an anomalous gravitational field. Certificate of state registration of the computer program No. 2008611947. Issued on 04/18/2008. (In Russ.)
- Bulychev A.A., Zaitsev A.N. (2008b). A program for two-dimensional selection of models of magnetized objects based on an anomalous magnetic field. Certificate of state registration of the computer program No. 2008611946. Issued on 04/18/2008. (In Russ.)
- Isaev V.S., Koshurnikov A.V., Ignatov E.I. et al. (2018). Coastal Processes: Monitoring and Innovative Integrated Research. Sevastopol: ECOSY-Hydrophysics, 246 p. (In Russ.)
- de Ronde C.E.J., Massoth G.J., Butterfield D.A., Christenson B.W., Ishibashi J., Ditchburn R.G., Hannington M.D., Brathwaite R.L., Lupton J.E., Kamenetsky V.S., Graham I.J., Zellmer G.F., Dziak R.P., Embley R.W., Dekov V.M., Munnik F., Lahr J., Evans L.J., Takai K. (2011). Submarine hydrothermal activity and gold-rich mineralization at Brothers volcano, Kermadec arc, New Zealand. *Mineralium Deposita*, 46, pp. 541–584. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0345-8>
- Dvoychenko P.A. (1914). Minerals of the Crimea. A brief essay with a literature review, edited with an introductory article and additions by A.E. Fersman. Simferopol: Zap. Crimean OE, 4, 208 p. (In Russ.)
- Fouquet Y., Pelleter E., Konn C., Chazot G., Dupré S., Alix A.S., Chéron S., Donval J.P., Guyader V., Etoubleau J., Charlou J.L., Labanieh S., Scalabrin C. (2018). Volcanic and hydrothermal processes in submarine calderas: The Kulo Lasi example (SW Pacific). *Ore Geology Reviews*, 99, pp. 314–343. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.06.006>
- Geology of the USSR (1969). Vol. 8. Part 1. Geological description. Moscow: Nedra, 576 p. (In Russ.)
- Golubev L.V., Litvinov V.I., Moskalevsky A.T. (1976). Report on the results of electrical, magnetic and seismic exploration in the southwestern part of the Mountainous Crimea (work of KGFP 211/75). KGFP Foundation. (In Russ.)
- Grichuk D.V. (2012). Thermodynamic model of ore-forming processes in a submarine island-arc hydrothermal system. *Geochemistry International*, 50, pp. 1069–1100. <https://doi.org/10.1134/S0016702912130046>
- Ivanov V.E., Lomakin I.E., Topolyuk A.S. et al. (2009). Features of the tectonics of the Southwestern Crimea. *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*, (4), pp. 27–39. (In Russ.)
- Keith M., Haase K.M., Häckel F., Schwarz-Schampera U., Klemd R., Hannington M., Strauss H., McConachy T., Anderson M. (2021). Trace element fractionation and precipitation in submarine back-arc hydrothermal systems, Nifonea caldera, New Hebrides subduction zone. *Ore Geology Reviews*, 135, 104211. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104211>
- Khramov A.N., Goncharov G.I., Komissarova R.A. et al. (1982). Paleomagnetology. Leningrad: Nedra, 312 p. (In Russ.)

Kirschvink, J.L. (1980). The least-square line and plane and the analysis of palaeomagnetic data. *Geophysical Journal of Royal Astronomical Society*, 62, pp. 699–718.

Krylov O.V., Lubnina N.V., Vladov M.L., Modin I.N., Bryantseva G.V., Kosevich N.I., Palenov A.Yu., Skobelev A.D., Gushchin A.I., Osadchiy V.O., Evstigneev V.P., Fadeev A.A. (2023). Creation of a Training Site for an Integrated Geological and Geophysical Study of Fracturing in Southwestern Crimea (Cape Fiolent, Heracles Plateau). *Moscow University Geology Bulletin*, 78(1), pp. 153–166. <https://doi.org/10.3103/S014587522301012X>

Kuznetsov, N. B., Romanyuk, T. V., Strashko, A. V., & Novikova, A. S. (2022). Ophiolite association of Cape Fiolent (western part of the Mountainous Crimea) – the upper age constraint according to the U-Pb isotope dating of plagioclases (Monakh Cliff). *Journal of Mining Institute*, 255, 435–447. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.37>

Litvinov V.I., Golubev L.V. (1983). Report on the results of magnetic and electrical exploration in the western part of the Mountainous Crimea (work of KGFP 239/83). KGFP funds. (In Russ.)

Lubnina N.V., Krylov O.V., Bychkov A.Yu. et al. (2021). Innovative Educational Center for Earth Sciences: Major Achievements. *Innovations in Geology, Geophysics and Geography-2021. Proc. 6th International Scientific and Practical Conference*. Moscow: Pero Publishing House, pp. 3–28. (In Russ.)

Lubnina N.V., Krylov O.V., Modin I.N. et al. (2022). Complexing of structural, geomorphological and electrotomographic studies to study the fracturing of Miocene deposits of the Heracleian Plateau (South-Western Crimea). *Geofizika*, (6), pp. 115–120. (In Russ.)

Murovskaya A.V., Shcherbakov R.N. (2011). Structural and kinematic paragenesis and deformation regimes of the Heraclea block of the southwestern Crimea. *Nauchnye trudy Donetskogo natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya gorno-geologicheskaya*, 13(178), pp. 122–128. (In Russ.)

Nikishin, A.M., Okay, A.I., Tüysüz, O., Demirel A., Amelin N., Petrov E. (2015). The Black Sea basins structure and history: New model based on new deep penetration regional seismic data. Part I: Basins structure and fill. *Marine and Petroleum Geology*, 59, pp. 638–655. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.08.017>

Okay A.I., Şengör A.M.C., Görür N. (1994). Kinematic history of the opening of the Black Sea and its effect on the surrounding regions. *Geology*, 22(3), 267–270. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1994\)022<0267:KHOTOO>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1994)022<0267:KHOTOO>2.3.CO;2)

Pechersky D.M., Didenko A.N., Safonov V.A. and others (1991). Petromagnetic and paleomagnetic characteristics of the Middle Jurassic volcanism of the mountainous Crimea. *Izvestia of the USSR Academy of Sciences. Geological series*, (3), pp. 85–104. (In Russ.)

Pivovarov S.V., Tchaikovsky B.P., Chuba B.S. et al. (1984). Report on deep geological mapping at a scale of 1:50000 of the western part of the Crimean Mountains (Heracleian Plateau) for 1982–1984, 2, 225 p. (In Russ.)

Popov S.P. (1913). About some sulfates from the vicinity of the St. George Monastery in the Crimea. *Izv. Imp. AN*, (5), pp. 253–256. (In Russ.)

Promyslova M.Yu., Demina L.I., Bychkov A.Yu. et al. (2014). The nature of magmatism in the Cape Fiolent area (southwestern Crimea). *Moscow University Geology Bulletin*, 69(6), pp. 390–398. (In Russ.)

Promyslova M.Yu., Bryantseva G.V., Demina L.I., Kosevich N.I. (2019). Neotectonic Structures of the Heraklion Peninsula (Southwestern Crimea). *Moscow University Geology Bulletin*, 74(3), pp. 238–245. (In Russ.)

Shatalov A.N. (1999). Modern processes in the southwestern part of Crimea. *DNAN of Ukraine*, (10), pp. 125–128. (In Russ.)

Shnyukov E.F., Lysenko V.I., Kutiy V.A., Shnyukova E.E. (2019). Gold-silver and sulfide mineralization in the rocks of the Heracleian Plateau (Crimea). *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*, (2), pp. 68–86. (In Russ.)

Shnyukova E.E. (2005). Igneous rocks of Cape Fiolent (southwestern Crimea). Proc. International (X All-Russian) petrographic meeting “Petrography of the XXI century”, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Geological Institute, 2, pp. 289–291. (In Russ.)

Stix J., Kennedy B., Hannington M., Gibson H., Fiske R., Mueller W., Franklin J. (2003). Caldera-forming processes and the origin of submarine volcanogenic massive sulfide deposits. *Geology*, 31(4), pp. 375–378. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2003\)031<0375:CFPATO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2003)031<0375:CFPATO>2.0.CO;2)

Stoffers P., Worthington T.J., Schwarz-Schampera U., Hannington M.D., Massoth G.J., Hekinian R., Schmidt M., Lundsten L.J., Evans L.J., Vaiomo'unga R., Kerby T. (2006). Submarine volcanoes and high-temperature hydrothermal venting on the Tonga arc, southwest Pacific. *Geology*, 34(6), pp. 453–456. <https://doi.org/10.1130/G22227.1>

Yudin V.V. (1995). Foothill structure of the Crimea. *Geologicheskii zhurnal*, 4, pp. 115–119. (In Russ.)

Yudin V.V. (2011). Geodynamics of the Crimea. Simferopol: DIAIPI, 336 p. (In Russ.)

About the Authors

Natalia V. Lubnina – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Sevastopol State University
33, Universitetskaya st., Sevastopol, 299053, Russian Federation
e-mail: natalia.lubnina@gmail.com

Oleg V. Krylov – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: o.crylov2010@yandex.ru

Andrey Yu. Bychkov – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Professor, Department of Geochemistry, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: bychkov@geol.msu.ru

Igor N. Modin – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Professor, Department of Geophysical Methods of the Earth's Crust Studying, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: imodin@yandex.ru

Aleksey D. Skobelev – Engineer, Department of Geophysical Methods of the Earth's Crust Studying, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: askobelev.msu@gmail.com

Elena V. Kozlova – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Hydrocarbons Production Centre, Skolkovo Institute of Science and Technology
3, Nobel st., Moscow, 143026, Russian Federation
e-mail: e.kozlova@skoltech.ru

Maria V. Kosnyreva – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Department of Geophysical Methods of the Earth's Crust Studying, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: m.kosnyreva@yandex.ru

Vladimir L. Kosorukov – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior lecturer, Department of Oil and Gas Sedimentology and Marine Geology, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: kosorukov-vladimir@rambler.ru

Nataliia I. Kosevich – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Department of Dynamic Geology, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: nkosevich@googlemail.com

Andrey Yu. Palenov – Assistant, Department of Geophysical Methods of the Earth's Crust Studying, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: palenov@mail.ru

Manuscript received 9 December 2022;

Accepted 12 December 2023;

Published 30 March 2024

Аутигенный барит в техногенных отвалах: минералого-геохимические данные и результаты физико-химического моделирования

Н.В. Юркевич¹, А.Ш. Шавекина^{1,2*}, О.Л. Гаськова², В.С. Артамонова³, С.Б. Бортникова¹,
С.С. Волынкин¹

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

³Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

На примере Ново-Урского хвостохранилища (Салаирский кряж) рассмотрены типоморфные характеристики барита. Установлено, что в отвалах, помимо остаточного барита из колчеданно-полиметаллических руд, присутствуют его аутигенные разновидности. Зерна рудного барита встречаются в виде обломков неправильных форм, реже в виде зерен таблитчатого габитуса, имеют размерность 50–400 мкм, среди примесей отмечен Sr до 1,41 мас. %. Новообразованный барит встречается в виде единичных зерен или скоплений округлых и вытянутых форм или игольчатых кристаллов, размерность варьирует от 1–2 мкм до более крупных агрегатов, которые слагают прожилки или скопления в кремнистом матриксе в ассоциации с ярозитом и/или ангидритом. Среди примесей отмечен Pb (до 6,33 мас. %), реже Fe (до 0,73 мас. %), Sr (до 0,94 мас. %). С помощью термодинамического моделирования показано, что концентрации Ba, SO₄, Fe и Ca в растворе при смене минерального состава зон насыпей хвостов варьируют в пределах нескольких порядков в зависимости от Eh–pH-условий их образования. Предполагается, что образование барита вместе с пиритом может происходить в результате действия восстановительного биогеохимического барьера или сульфатного концентрационного барьера в более глубоких частях разреза, где достигается пересыщение. Наиболее информативным типоморфным признаком, доказывающим, что барит образовался в условиях хвостохранилища, является морфология частиц, минеральная ассоциация и химический состав.

Ключевые слова: аутигенный барит, типоморфные характеристики, термодинамическое моделирование, геохимические барьеры

Для цитирования: Юркевич Н.В., Шавекина А.Ш., Гаськова О.Л., Артамонова В.С., Бортникова С.Б., Волынкин С.С. (2024). Аутигенный барит в техногенных отвалах: минералого-геохимические данные и результаты физико-химического моделирования. *Георесурсы*, 26(1), с. 38–51. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.1>

Введение

Барит относится к дефицитному сырью из-за широкого применения в различных отраслях промышленности, таких как разработка нефтегазоконденсатных месторождений, рентгенография, лакокрасочная и строительная промышленность, производство пластмасс, керамики и бумаги. Работы по поиску и оценке баритовых месторождений, а также и исследования в области познания его генезиса являются актуальными и значимыми (Войтов, Вети, 2012; Боярко, Хатьков, 2021; Егорова, 2011 и др.).

Вопросами минералогии барита и его типоморфными свойствами занимались: А.И. Бахтин и др. (1973), Н.И. Замятин (1974), С.Н. Петрова (1977, 1979), Г.Г. Ахманов и др. (2017, 2019), Н.П. Юшкин и др. (2002), Т.И. Таранина (1981), Н.Е. Учамейшвили и др. (1980, 1986), В.И. Силаев и др. (1986), В.В. Кулинич (1990), И.П. Егорова (2011) и другие. Много работ посвящено геологическим

и минералого-геохимическим вопросам образования барита в гипергенных обстановках (Gingele et al., 1999; Belogub et al., 2003; Reitz et al., 2004; Ахманов и др., 2007, 2019; Логвина, 2008; Астахов и др., 2017; Блинов, 2015; Кузнецов, 2018; Carter et al., 2020; Myagkaya et al., 2020; Matýsek et al., 2022 и др.), например: 1) на месторождениях серы (Сребродольский, 1986); 2) в условиях низких температур в результате замещения – за счет взаимодействия серной кислоты с ранее образовавшимся витеритом (BaCO₃) (Петров, Делицин, 1986); 3) в процессе воздействия растворов, содержащих барий, на ангидрит (CaSO₄) (Малинин и др., 1986; Максимович, 2016); 4) благодаря жизнедеятельности микроорганизмов (Логвина, 2008; Krejci et al., 2011; Smieja-Król et al., 2014; Лебедева и др., 2023 и др.). Авторы (Belogub et al., 2003; Логвина, 2008; Блинов, 2015) отмечают, что гипергенное происхождение барита доказывается его морфологией и взаимоотношениями с другими минералами. Признаком, доказывающим генетическую принадлежность барита, является также барий-стронциевый модуль (Ba/Sr) (Егорова, 2011). Особенности состава барита являются соотношением замещающих друг друга катионов Ba²⁺ и Sr²⁺. Значения растворимости сульфата бария и стронция в области

* Ответственный автор: Альфия Шамилевна Шавекина
e-mail: khusainova@igm.nsc.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

низких температур резко различаются и сближаются, достигая равенства при повышении давления и температуры до 350 °С. Поэтому бариты, образующиеся в условиях низких температур, характеризуются более низкими содержаниями стронция, чем бариты, выпавшие из горячих гидротермальных растворов (Егорова, 2011).

Цель настоящей работы – оценить условия образования аутигенного (образовавшегося в процессе седиментации и последующих превращений) барита в гипергенных условиях хвостохранилищ на основе минералого-геохимических данных и результатов физико-химического моделирования.

Материалы и методы

Объектом исследования является хвостохранилище переработанных руд Ново-Урского колчеданно-полиметаллического месторождения (рис. 1) (Кемеровская обл., п. Урск, Салаирский кряж), расположенное на Урском рудном поле. В 30-е годы XX в. из руд зоны окисления месторождения методами гравитации и цианирования добывались Au и Ag (Хусаинова и др., 2020).

Вещество на хвостохранилище складировалось в виде насыпных отвалов, один отвал соответствует переработанным рудам кварц-баритовой сыпучки, другой – кварц-пиритовой сыпучки. Отвалы достигают 10–12 м в высоту. Поскольку не сохранилось информации по отработке месторождения, нельзя однозначно определить причины дифференциации и интеграции вещества по разрезам отвалов, а именно: это есть результат погоризонтной отработки месторождения и соответствующей ей обратной зональности складированных отходов или же результат наложенных гипергенных преобразований техногенно-минеральных отложений.

Минералого-геохимические особенности техногенных отложений изучали на отвале кварц-баритового состава, в нижней части разреза которого (~ 2 м от выхода

коренных пород) выделяется четыре макроскопически различных горизонта (рис. 1). Из каждого слоя брались пробы массой 1,5–2 кг в герметично закрывающиеся пластиковые пакеты (грипперы), также была отобрана технологическая проба (20 кг), характеризующая усредненный состав техногенных отложений.

Для изучения минерального состава техногенных отложений и минеральных взаимоотношений по разрезу были отобраны штучные образцы, характеризующие минеральную ассоциацию соответствующего горизонта. Штучные образцы отбирали непосредственно из разреза путем вдавливания в коробки (размер 3×4 см). Образцы характеризуют неразрушенное вещество в естественном его залегании. В лабораторных условиях пробы высушивали и заливали эпоксидной смолой, выполняли приполировки по аналогии с аншлифами.

Содержание породообразующих и примесных элементов (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn, Ba) определяли методом рентгенофлуоресцентного силикатного анализа (РФА) в аналитическом центре ИГМ СО РАН на спектрометре ARL-9900XP (Thermo Fisher Scientific Ltd, США) (аналитик Н.Г. Карманова). Погрешность определения не превышает таковую для второй категории точности по ГОСТ 41-08-205-99.

Гранулометрический анализ технологической пробы проведен с помощью набора сит (1; 0,5; 0,315; 0,25; 0,16; 0,1; 0,071; 0,005 мм). Содержания основных оксидов в классах крупности получены методом РФА.

Минеральный состав проб изучен методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) на дифрактометре ARLX'TRA (излучение CuK α) (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария) (аналитик И.В. Даниленко).

Исследование минеральных ассоциаций и химического состава минералов осуществлено с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3LMU (Tescan, Чехия) с энергетическим спектрометром

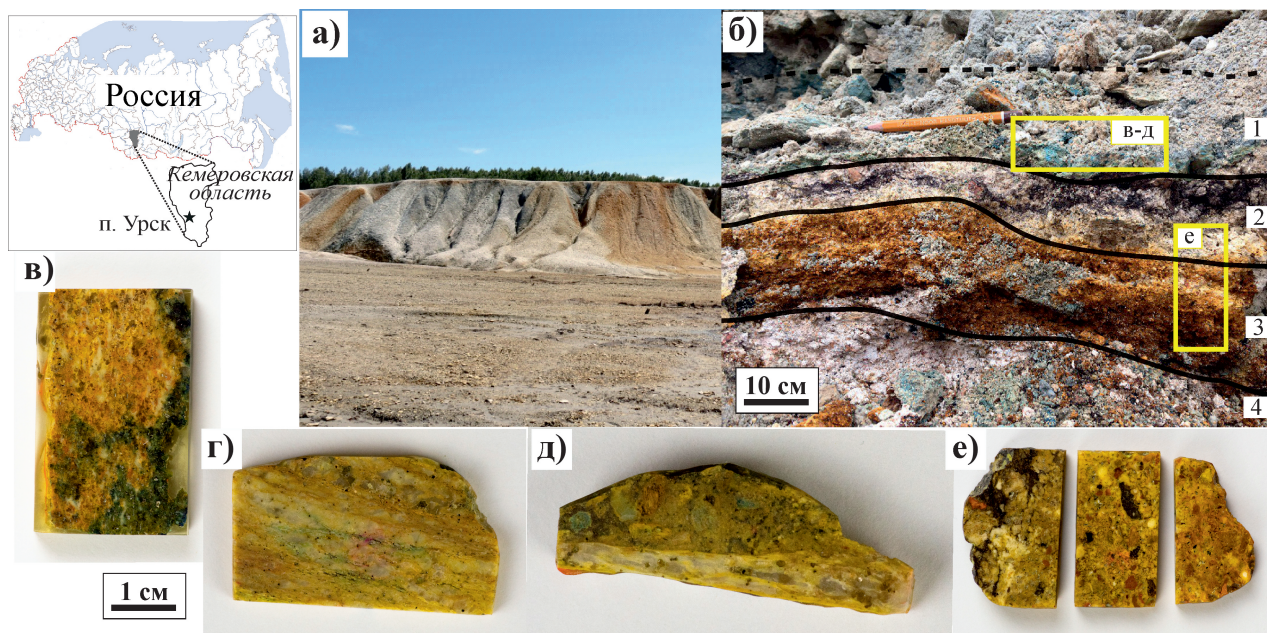


Рис. 1. Географическое положение объекта исследования: а) общий вид отвала; б) исследуемый разрез с нумерацией горизонтов: 1) кварц-барит-пиритовый серо-синеватого цвета ($h = 40$ см); 2) гипс-ангидритовый бежевый с черными прослойками ($h = 15$ см); 3) бурожелезняковый ($h = 20$ см); 4) сланцевая щебенка ($h = 50$ см), лежащая непосредственно на почве; в)–е) штучные образцы, представляющие собой уплотненный песок, сцементированные вторичными минералами.

OXFORD (Oxford Instruments, Великобритания) в режимах вторичных и обратно-рассеянных электронов при различных увеличениях (при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ) (аналитики В.А. Даниловская, М.В. Хлестов, Н.С. Карманов).

Уточнение химического состава барита и определение элементов примесей выполнено методом локального микрорентгеноспектрального (микронзондового) анализа на установке JXA-8230 (Jeol Ltd, Япония) с ускоряющим напряжением 20 кВ и током зонда 70 нА (аналитик В.А. Даниловская).

Термодинамическое моделирование проведено с помощью пакета программ HCh 0.6 (Шваров, 2008), включающего базу термодинамических данных UNITHERM, при 25 °С и общем давлении 1 атм. Расчеты проводились в 14-компонентной системе $H_2O-Na-Ca-Sr-Ba-Si-Al-C-S-Fe-Cu-Zn-Pb$, включающей частицы в растворе, минералы и газы. Исходной информацией служили аналитические данные по минеральному и химическому составу вещества. Окислительно-восстановительные условия воссоздавались при открытии системы по кислороду, кислотность устанавливалась степенью окисления сульфидов при разных Eh, щелочность корректировалась присутствием в растворе карбонат- и бикарбонат-ионов в равновесии с $CO_{2(газ)}$, соответствующим атмосферному, т.е. $10^{-3.5}$ атм.

Результаты

Содержание оксидов силикатной группы в технологической пробе из отвала кварц-баритового состава представлено в табл. 1.

По данным рентгенофазового и минералогического анализов минеральный состав пробы представлен кварцем (50–55%), баритом (10–13%) и сульфидами (3–5%), среди которых преобладает пирит, в меньшем количестве галенит, халькопирит, сфалерит и теннантит. В составе также встречаются мусковит с парагонитом (10–15%), хлорит

со смектитом (5–10%), ярозит (5%), каолинит (5%), гётит (5%), калиевые полевые шпаты (КПШ) (5%). Отмечены следы гипса, ангидрита, сидерита, рутила.

Минералого-геохимическая зональность отвала представлена в табл. 2. Распределение BaO в разрезе крайне неравномерно, содержание варьирует от 0,30 до 55,05 вес. %. Самые низкие содержания характерны для почвенного слоя и кварц-альбит-хлоритовых сланцев (табл. 2), самые высокие наблюдаются в кварц-барит-пиритовом горизонте.

Компонент	Концентрация, %
SiO ₂	61,11
TiO ₂	0,42
Al ₂ O ₃	5,62
Fe ₂ O ₃	8,27
MnO	< 0,01
MgO	< 0,05
CaO	0,16
Na ₂ O	0,49
K ₂ O	0,85
P ₂ O ₅	< 0,01
BaO	13,01
SO ₃	5,16
V ₂ O ₅	0,01
Cr ₂ O ₃	< 0,01
NiO	< 0,01
PbO	0,15
SrO	0,05
ThO ₂	0,01
Sb ₂ O ₃	< 0,01
Rb ₂ O	< 0,01
ZnO	< 0,01
Cl	< 0,01
CuO	< 0,01
As ₂ O ₃	< 0,01
LOI	4,69
SUM	100,00

Табл. 1. Химический состав усредненной пробы отвала кварц-баритового состава

Выделенные зоны разреза	Состав твердых фаз реальный	Средние содержания оксидов породообразующих элементов (вес. %)
Горизонт 1 с выцветами на поверхности	Основная масса вещества состоит из барита, пирита и кварца, которые сцементированы вторичными фазами: ярозитом, плюмбоярозитом, мелантеритом, копиапитом, состав которых варьирует. Отмечаются единичные зерна рутила, ангидрита, плагиоклаза	SiO ₂ 34,72; Fe ₂ O ₃ 4,58; BaO 37,52; SO ₃ 16,33; PbO 0,22; Al ₂ O ₃ 1,56; ППП 3,91
Горизонт 2 (hardpan, верхняя часть)	Основная масса вещества состоит из ангидрита/гипса в сростании с кальцитом/арагонитом и гидроксидами железа (лимонитом, гетитом, магнетитом). Барит и кварц отмечены в виде вкрапленников или скоплений, ярозит заполняет межзерновое пространство, встречаются единичные зерна сульфидов, рутила, ильменита, циркона, монацита	SiO ₂ 11,31; Fe ₂ O ₃ 5,66; BaO 7,55; SO ₃ 14,61; Al ₂ O ₃ 1,48; CaO 25,82; PbO 0,12; ППП 17,86
Горизонт 3 (hardpan, нижняя часть)	Основная масса вещества состоит из ангидрита/гипса, в сростании с кальцитом/арагонитом и гидроксидами железа (лимонитом, гетитом, магнетитом). Барит и кварц отмечены в виде вкрапленников или скоплений в массе и в сростании. Ярозит – как цементирующее вещество	SiO ₂ 40,19; Fe ₂ O ₃ 13,26; BaO 10,88; SO ₃ 10,92; Al ₂ O ₃ 6,22; CaO 5,86; PbO 0,05; ППП 10,42
Горизонт 4 (основание отвала)	Кварц-альбит-хлоритовые сланцы, глинистые минералы, обильные гидроксиды железа, почва	SiO ₂ 63,00; Fe ₂ O ₃ 10,00; BaO 0,30; SO ₃ 0,30; Al ₂ O ₃ 12,00; CaO 0,70; Na ₂ O 1,60; K ₂ O 1,80; ППП 9,00

Табл. 2. Химический и минеральный состав по разрезу кварц-баритового отвала

Типоморфные характеристики. Цвет барита варьирует от молочно-белого прозрачного до желтовато-белого. Размерность зерен изменяется от 1–2 до 300 мкм. По морфологии встречаются: 1) зерна игольчатого габитуса; 2) обломки неправильной формы (часто трещиноватые); 3) вытянутые овальной формы зерна; 4) таблитчатые и пластинчатые кристаллы. Отмечены сростания барита с пиритом, галенитом, ярозитом, ангидритом и кварцем.

Доминирующей формой нахождения бария в веществе отходов является барит ($BaSO_4$). Как примесь BaO отмечен в полевых шпатах (до 1,45 мас. %) и вторичных пленках ярозитового состава (до 1,91 мас. %).

По данным гранулометрического анализа (табл. 3) барит распределяется неравномерно, отмечается снижение его количества в крупных классах $-2...+0,315$ мм. Это может быть связано с процессами диспергации: за счет своей хрупкости барит в результате физико-химического выветривания легко разрушается, растрескивается, способствуя увеличению его количества в мелких классах. Повышенные содержания барита в классе $-2...+1$ мм можно объяснить наличием сростков или сцементированных агрегатов вмещающих пород и сульфидов с баритом. Тогда как для мелких, тонкодисперсных классов меньше 0,1 мм отмечается активное вторичное минералообразование аутигенного барита.

В результате изучения штучных образцов были выделены следующие разновидности барита, которые

Классы, мм	Содержание $BaSO_4$, %
$-2...+1$	8,70
$-1...+0,5$	2,14
$-0,5...+0,315$	2,83
$-0,315...+0,25$	9,81
$-0,25...+0,16$	14,60
$-0,16...+0,1$	17,44
$-0,1...+0,071$	16,96
$-0,071...+0,005$	16,07
$-0,005$	11,45

Табл. 3. Гранулометрическое распределение $BaSO_4$ по классам крупности по данным РФА

различаются по морфологии и химическому составу (рис. 2).

Барит типа 1 представлен обломками и зернами размерностью 50–300 мкм. Зерна однородные, реже трещиноватые, встречаются во всех образцах повсеместно. Его можно отнести к остаточному (первичному), образованному непосредственно на месторождении. В основной массе вещества отходов барит находится в виде вкрапленников в сростании с пиритом, халькопиритом, кварцем, ангидритом и сцементирован ярозитом.

Барит типа 2 отличается наличием примеси Pb до 6,33 мас. %. Частицы встречаются в виде единичных зерен округлых, вытянутых форм размерностью 1–2 мкм до более крупных образований (агрегатного строения), которые

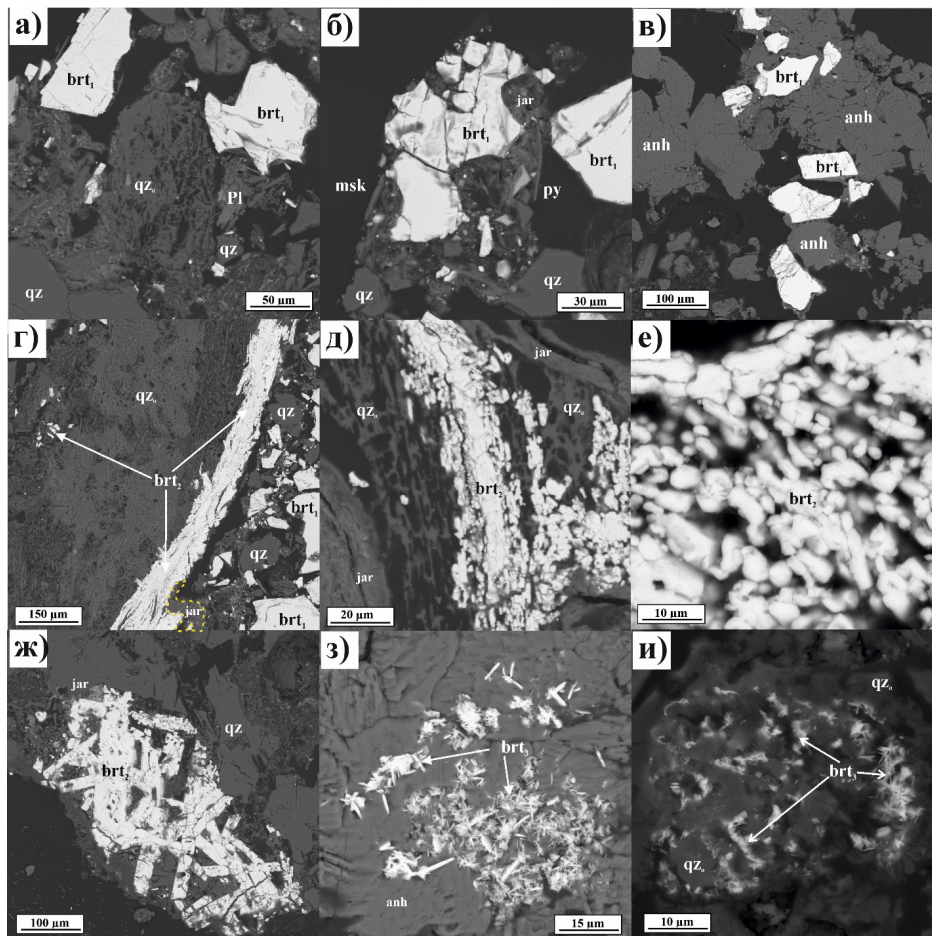


Рис. 2. Морфология барита: а)–в) остаточный (рудный) барит; г)–ж) новообразованный барит с примесью Pb ; з)–и) новообразованный игольчатый барит. Условные обозначения: brt_1 – остаточный барит; brt_2 – новообразованный барит с примесью Pb ; brt_3 – новообразованный игольчатый барит; qz – кварц; $qz-a$ – аморфный кварц; jar – ярозит; anh – ангидрит; msk – мусковит; Pl – плагиоклаз

слагают прожилки в кремнистом матриксе, в ассоциации с ярозитом и ангидритом. Однако они являются несцементированными, неуплотненными, при механическом воздействии крошатся. Кроме того, встречаются единичные зерна таблитчатого габитуса с примесью Pb. Такой барит является новообразованным.

Характерной особенностью барита типа 3 являются игольчатые кристаллы в сростании как с ангидритом, так и с аморфным кварцем. Такой барит является новообразованным. Примесей не обнаружено.

Для штучных образцов из верхних горизонтов отвала (рис. 1 в–д) характерна пятнистая текстура (рис. 2 а–в) с неравномерным распределением зерен барита по массе в сочетании с прожилковой текстурой (рис. 2 г), заполненной новообразованным баритом. В горизонте hardpan (рис. 1 е) преобладает колломорфно-натечная текстура с неравномерным или гнездовым (рис. 2 з–и) распределением вкрапленников барита по общей массе вещества отходов.

В почти всех зернах барита в качестве примеси присутствует Fe до 1 мас. %, которое устанавливается при анализе из пленок ярозита и плумбоярозита.

По данным микрозондового анализа остаточный барит (типа 1) не имеет примесей Pb, примесь Sr варьирует от 0,06 до 0,71 мас. % (среднее – 0,35 мас. %

по 45 анализам). Новообразованный барит (типа 2) имеет примесь Pb до 6,33 мас. % (среднее – 3,57 мас. %), примесь Sr варьирует от 0,03 до 0,94 мас. % (среднее – 0,35 мас. % по 10 анализам). К сожалению, из-за неконсолидированной структуры новообразованного барита и малой размерности зерен не удалось получить точный анализ в точках с помощью микрозондового анализа для новообразованного барита (типа 2, 3).

Более детальные исследования с помощью сканирующей микроскопии показали, что в отвалах происходит активное вторичное минералообразование за счет деятельности микроорганизмов (рис. 3), а именно образуются барит, ангидрит, ярозит, кальцит и аморфный кварц. Повышенные содержания SiO₂ в окисленных рудах могут быть связаны с вторичным его перераспределением и переотложением микроорганизмами, в частности диатомовыми водорослями.

Обобщенная физико-химическая модель

Главной задачей термодинамического моделирования является объяснение механизмов перераспределения барита и других минералов по разрезу отвалов и возможность образования горизонтов вторичного обогащения.

Как было сказано выше, изученные зоны с баритом находятся на глубине около 8–10 м. Характер моделируемой

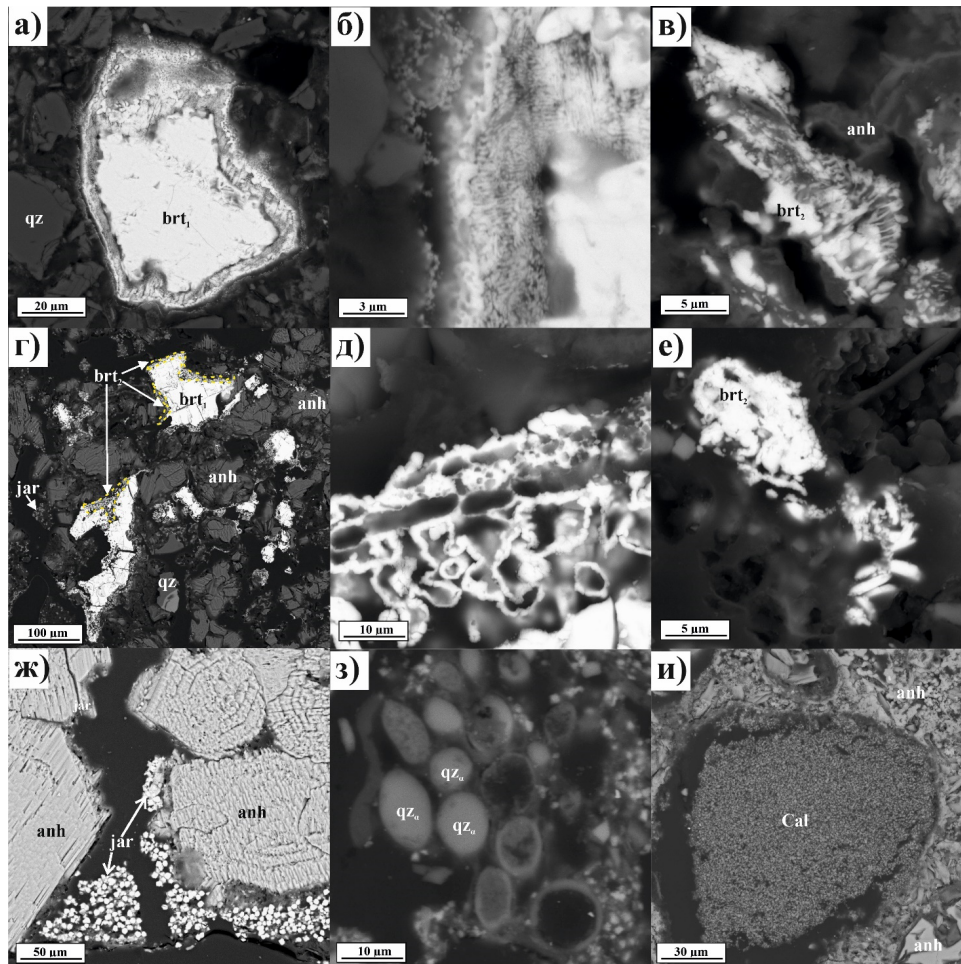


Рис. 3. Биогенные формы вторичных минералов: а) образование вторичной каймы по остаточному бариту; б) увеличенный фрагмент изображения «а»; в)–е) псевдоморфозы барита с участием цианобактерий; з) каймы новообразованного барита по остаточному бариту в ассоциации с ангидритом и ярозитом; д) увеличенный фрагмент изображения з); ж) колония нитчатых цианобактерий ярозитового состава с ангидритом; з) округлые, шарообразные выделения аморфного кварца; и) мелкозернистый кальцит/арагонит вокруг ангидрита. Условные обозначения см. на рис. 2

зональности означает присутствие обильного барита и пирита с сульфатами железа в «верхнем» горизонте (BaO 37,52%), ниже преобладают ангидрит/гипс в сравнении с кальцитом/арагонитом и гидроксидами железа (лимонитом, гетитом, магнетитом, Fe₂O₃ 5,66%, CaO 25,82%), еще ниже в буром горизонте доминируют кварц (SiO₂ 40,19%), Fe₂O₃ 5,66%), а CaO всего 5,86%. Параметры равновесия системы не зависят от количества твердой фазы, определяющим является ее присутствие/исчезновение. Поэтому рассмотрим устойчивость BaSO₄ в контрастных ассоциациях с пиритом (**1**, **1a**, табл. 4), сульфатами железа (**2**, табл. 4), гидроксидами железа, гипсом и кальцитом (**3**, табл. 4). Предварительно нужно пояснить, что в равновесных термодинамических условиях пирит и ярозит одновременно существовать не могут, т.е. пирит FeS₂ в хвостохранилище просто не подвергнется полному окислению за текущее время.

Верхний горизонт, где присутствует больше всего барита, служит подтверждением инертности этого минерала даже в сильно кислых окислительных условиях. С другой стороны, именно в этом горизонте образуются новообразованные прожилки, заполненные Pb-баритом (рис. 2 г–е), и ярозитом, содержащим до 1,91 мас. % Ва. Это связано с тем, что твердые растворы барита с англезитом PbSO₄ и целестином SrSO₄ имеют меньшую растворимость, чем чистый BaSO₄ (модельный состав твердого раствора указан жирным шрифтом в табл. 5), поэтому логично ожидать образования именно барита с примесью свинца или стронция в ассоциациях **1** и **1a** (табл. 4).

В табл. 4 указаны концентрации Ва, Fe, Са, Si при ступенчатом равновесии (развитии процесса окисления) ряда ассоциаций и характерные для них Eh–рН-условия (рис. 4).

В исходной ассоциации были заданы жильные минералы, такие как кальцит и анортит, в предположении их устойчивости в «начальной точке» химического выветривания вещества. Равновесие рассчитано при условиях минимального присутствия кислорода (Eh –0,3 В) (**1**) и развитии окислительного процесса (Eh –0,06 В) (**1a**). В случае **1** раствор нейтральный рН 8,3, но бария больше всего, т.е. 1,9 мг/л. Это происходит потому, что часть сульфатной серы восстанавливается до HS⁻, а Ва²⁺ остается в растворе. Многие процессы при участии микроорганизмов идут в таких глубоко восстановительных условиях, в частности чрезвычайно активны сульфатредукторы. Образование прожилков, заполненных Pb-баритом, происходит за счет опосредованного действия восстановительного биохимического барьера.

Твердые растворы барита с англезитом PbSO₄ и целестином SrSO₄ имеют меньшую растворимость, чем

Минерал / твердый раствор	Ba	Pb	Sr
BaSO ₄	1,08 · 10 ⁻²	–	–
BaSO₄₉₀PbSO₄₁₀	2,62 · 10⁻³	4,03 · 10⁻²	–
PbSO ₄	–	1,4 · 10 ⁻¹	–
SrSO ₄	–	–	6,0 · 10 ⁻¹
BaSO₄₉₅SrSO₄₀₅	1,12 · 10⁻³	–	1,13 · 10⁻¹

Табл. 5. Растворимость чистых минералов и твердых растворов на их основе при 25 °С в чистой воде (Eh 0,45 В; рН 5,66), ммоль/л. Индексы около формулы – мольные доли минералов

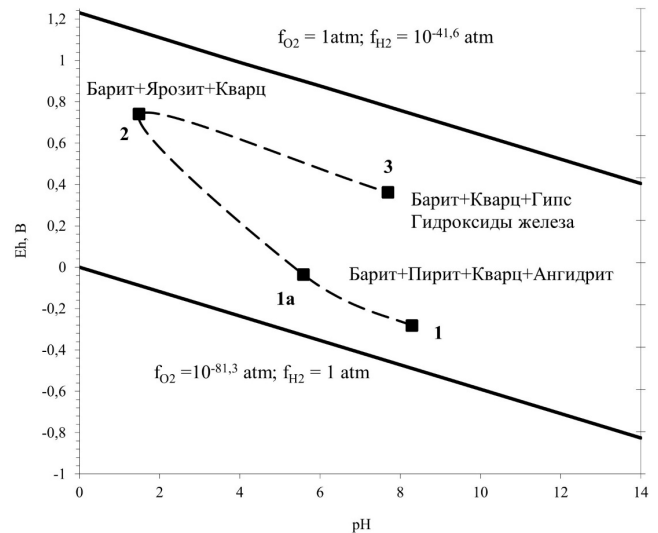
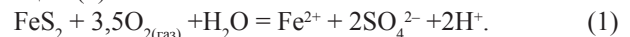


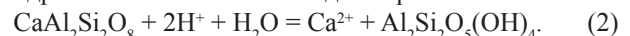
Рис. 4. Изменение Eh–рН-характеристик гипергенных растворов в процессе выветривания сульфидсодержащих ассоциаций Ново-Урского хвостохранилища при 25 °С. Жирными линиями ограничено поле устойчивости воды, пунктирные линии отражают ход эволюции растворов в равновесии с минеральными ассоциациями (табл. 4).

чистый BaSO₄ (модельный состав твердого раствора указан жирным шрифтом в табл. 5). Поэтому логично ожидать образования именно барита с примесью свинца в ассоциациях **1** и **1a**.

В случае **1a** пирит еще устойчив, но значительная его часть подвергается окислению; в слабокислом растворе (рН 5,6) присутствует 198 мг/л сульфатной серы за счет реакции (1):



В таких условиях растворяется кальцит, анортит преобразуется в каолинит (2), кальций в растворе будет мигрировать вниз по разрезу и осаждаться в виде гипса/ангидрита в зависимости от водного режима:



№	Ассоциация	Eh, В	рН	Ba	Fe	Ca	Si	SO _{4(общ)}
1	Барит, пирит, кварц, ангидрит	–0,3	8,3	1,9	1,6 · 10 ⁻⁶	21,0	29	1,14
1a	Барит, пирит, кварц, ангидрит и каолинит (следы)	–0,06	5,6	1,6 · 10 ⁻²	64,7 (Fe ²⁺)	46,4	28	198
2	Барит, кварц, ярозит, мелантерит, копиапит	0,7	1,5	5,0 · 10 ⁻³	1860	400	28	5800
3	Ангидрит/гипс, кальцит/арагонит, гидроксидами железа (лимонит, гетит, магнетит). Барит и кварц	0,33	7,7	5,9 · 10 ⁻³	3,52 · 10 ⁻⁵	763	28	1221

Табл. 4. Eh–рН-условия, концентрации ряда элементов и сульфат-ионов в равновесии с указанными ассоциациями, мг/л

В растворе содержится много железа, потому что оно находится в мобильной форме Fe^{2+} . Цвет горизонта, как указано выше, серо-синеватый (закисное железо не окрашивает породу в рыжие цвета). В случае достаточного порового пространства оно будет диффундировать в нижние горизонты, а в случае застоя за счет цементации вторичными минералами будут образовываться мелантерит $Fe^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$ (железный аналог халькантиста), коппапит $Fe^{2+}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$ и ярозиты $KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$. Образуется ассоциация 2.

Как только в растворе появляется дополнительный сульфат за счет окисления пирита (1), идет образование вторичного барита (3), согласно правилу Ле Шателье, и концентрация бария в растворе падает на два порядка до $1,6 \cdot 10^{-2}$ мг/л (в конкретном случае):



Хорошо известно, что для образования ассоциации водных сульфатов железа необходимо наличие сильно кислых растворов. Действительно, при pH 1,5 концентрация SO_4 составляет 5800 мг/л, железа 1860 мг/л, а концентрация бария падает до $5 \cdot 10^{-3}$ мг/л. В этой зоне отложение вторичного барита идет за счет действия сульфатного концентрационного барьера (разновидность термодинамических барьеров). Формы железа в растворе чрезвычайно разнообразны: $FeSO_4^+$, в приблизительно равных количествах Fe^{2+} и Fe^{3+} , сульфатные комплексы закисного и окисного железа. Сульфатные комплексы, наряду с ионными, также характерны для бария и кальция.

При отсутствии сульфидных минералов в нижнем горизонте 3 Eh–pH-обстановка резко меняется. Это нейтральные, умеренно окислительные, Ca– SO_4 -растворы, не содержащие практически железа за счет выпадения гидроксидов Fe(III). Высокие содержания кальция в поровых водах (763 мг/л) регулируют гипс и кальцит. Концентрация бария незначимо повышается, а кремния остается на том же уровне (регулируется растворимостью кремнезема). Витерита ($BaCO_3$) не обнаружено в этой ассоциации, поскольку сульфата слишком много (1221 мг/л), а HCO_3^- меньше на два порядка.

Обсуждение результатов

В системе вода – порода основными формами Ba в веществе отходов являются ионы бария (Ba^{2+}), молекулы $BaSO_{4(aq)}$ и твердые фазы $BaSO_{4(solid)}$. Твердые фазы, преимущественно представленные баритом, являются преобладающими формами в веществе отходов.

Перечислим возможные источники бария в рассматриваемой техногенной системе и механизмы образования аутигенного барита.

1. Попадание в раствор ионов бария при разрушении Ba-содержащих минералов. Доказательством является присутствие примеси BaO в полевых шпатах (до 1,45 мас. %) и вторичных пленках ярозитового состава (до 1,91 мас. %). Это можно объяснить тем, что основными концентраторами бария являются минералы калия вследствие близости ионных радиусов K^+ и Ba^{2+} . Содержание BaO в полевых шпатах может достигать 0,2%, в слюдах – 2,5% (Бетехтин, 2018).

2. Растворение твердых фаз барита с переходом в раствор ионов бария и сульфата. Источником может являться сам тонкодисперсный, неконсолидированный барит.

Хотя барит считается инертным минералом, его растворимость в воде составляет 0,0015 г/л при нормальных условиях. Согласно (Перельман, 1989) растворимость частиц диаметром 0,1–0,5 мкм выше на 80%. По результатам гранулометрического анализа, в отвалах окисленных руд около 11,5% барита приходится на классы менее 5 мкм, а размерность новообразованных зерен барита составляет 1–2 мкм. Кроме того, отмечено активное растрескивание и диспергация остаточных зерен барита.

3. Переосаждение твердых фаз $BaSO_4$ при насыщении раствора ионами бария и сульфатом. Хемогенное формирование баритов наблюдается в морских условиях (Королев и др., 2012; Деркачев и др., 2015; Рубан и др., 2020; Леин, Кравчишина, 2021), где в результате выхода барий-содержащих флюидов непосредственно на дно формируются ажурные баритовые постройки, сложенные преимущественно баритом с характерной морфологией кристаллов. Процесс также может быть связан с диффузионным просачиванием флюидов через толщу осадков, в результате чего происходит диагенетическое связывание бария в зоне сульфатредукции остаточным сульфатом поровых вод, обогащенным тяжелым изотопом серы.

Аналогичные процессы будут происходить в теле техногенных отвалов. В результате активного окисления пирита в верхних горизонтах отвала формируются сильно-кислые сульфатные поровые воды (Оленченко и др., 2016), которые при взаимодействии с ионами Ba образуют барит.

Морфология кристаллов барита зависит от физических и химических параметров среды, в которой он формируется (Radanovic-Guzvica, 1999). Идиоморфные пластинчатые кристаллы барита образуются на границе разделов жидкость – жидкость (Sermon et al., 2004); растворы с высокой ионной силой и присутствие двухвалентных катионов, отличных от бария (например, Ca^{2+} и Mg^{2+}), способствуют образованию призматических, а не таблитчатых форм кристаллов (Hennessy, Graham, 2002). Полиэдрические и ромбические бариты также более распространены с увеличением пересыщения (Su et al., 2002; Wagner et al., 2005).

4. Биогенное переосаждение твердых фаз $BaSO_4$ в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Барий в водной толще и в осадках в основном относится к литогенным компонентам. За последние 30 лет получены доказательства образования его в водной толще в восстановительных микросредах с высоким содержанием разлагающегося органического вещества и активными микробными процессами (Леин, Кравчишина, 2021; Dehairs et al., 1980, 1990; Griffith, Paytan, 2012).

Бактерии и другие микроорганизмы могут влиять на круговорот металлов, принимая участие в следующих основных процессах (Tourney, Ngwenya, 2014; Keren et al., 2017; Martinez-Ruiz et al., 2018):

1) адсорбция клеточной поверхности, т.е. неметаболическое поглощение ионов металлов и других растворенных веществ на поверхности клеток бактерий и других микроскопических организмов;

2) метаболическое поглощение, которое может привести к отложению металлов внутри клетки, используемых для синтеза ферментов и обмена веществ;

3) биоминерализация, осаждение минералов внутри микробной клетки, на поверхности клетки или в тесной

ассоциации с клеткой. Биоминерализация может быть индуцированной в зависимости от механизма минерального осаждения;

4) микробные окисление и восстановление металлов, происходящие вследствие клеточных метаболических процессов. Металлы часто используются бактериями как доноры электронов, так и терминальные акцепторы электронов. Последующее изменение степени окисления металла может привести к осаждению, если полученные соединения малорастворимы.

Считается, что ионы бария биотоксичны. Современные исследования показали, что микроорганизмы могут осаждать барит: *Mucococcus xanthus* (González-Muñoz et al., 2003), *Theonella swinhoei* (Keren et al., 2017), *Idiomarina loihiensis*, *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* и *Planomicrobium okeanokoites* (Martinez-Ruiz et al., 2018). Согласно (Dymond et al., 1992; Mizutani, Rafter, 1973), в морских обстановках первоначальным источником бария являются «биобариты» кремнистого планктона, т.е. диатомовых водорослей.

На примере горячих источников в Стинк-Спрингс (штат Юта, США) показано, что диатомовые водоросли, цианобактерии и сульфатредуцирующие бактерии, образующие микробные маты, содержат барит (Bonny, Jones, 2007). Биоаккумуляция и адсорбция бария внеклеточным путем диатомовых водорослей обеспечивают насыщение барита при литификации микробных матов и обуславливают его осаждение. Кроме того, в микробных матах отмечено преимущественное осаждение кремния в виде кварца и плагиоклаза (Лебедева и др., 2023). Наличие диатомовых водорослей на Ново-Урском хвостохранилище показано в работах (Saryg-ool et al., 2017; Myagkaya et al., 2020; Артамонова и др., 2023). Диатомеи являются постоянным компонентом микробиомов водных и наземных экосистем Салирского низкогорья и характеризуются быстрым расселением в техногенных субстратах (Артамонова, Бортникова, 2016). Жизнедеятельные особи обнаружены в лессовидном суглинке, обнаженном при лесоразработках и добыче россыпного золота на Салаире (Артамонова, 2002), каменного угля на КАТЭЖе (Артамонова, 1993), в Кузбассе (Шушуева, 1977). Останки ископаемых (неогеновых) диатомей обнаружены в углистых породах еще в прошлом веке на территории Западной Сибири (Ларищев, 1937). Согласно (Бреховских и др., 2008), сапропели являются местообитанием диатомей, где они участвуют в образовании пеллет, детрита, ила. Это дает основание полагать, что углистые породы осадочного происхождения, современные молодые почвоподобные образования и хвостохранилища – это экониши раннего и современного развития диатомовых водорослей, центры трофических цепей, биогенной минерализации, фоссилизации и возможного баритообразования. В работах (Martinez-Ruiz et al., 2018; Kaleigh et al., 2023) отмечено, что осадки $BaSO_4$ наиболее распространены в морских системах, несмотря на очень низкие концентрации Ba, что предполагает активный и селективный биологический механизм концентрирования. Новообразование барита обнаружено также в торфянистом сапропеле (Мальцев и др., 2019), где выявлено значительное содержание биогенного кремнезема в виде створок диатомовых водорослей родов *Cymbella* и *Synedra*. Виды данных родов обнаружены нами

на поверхности субстрата хвостохранилища. Кроме того, наряду с диатомовыми водорослями в жизнедеятельном и фоссилизированном (покрытом чехлом минеральных солей, как полностью, так и частично) состояниях находились нитчатые цианобактерии, диагностируемые в некоторых ситуациях до вида (Артамонова и др., 2023). Отложению кальцита способствовали полисахариды внеклеточной слизи. В условиях дефицита азота не исключено отложение арагонита. Предполагается, что откладываемую кристаллическую форму карбоната определяет белковый компонент. Кроме того, цианобактерии синтезируют сидерофоры – соединения, связывающие железо. Цианобактерии обладают высокой сорбционной ёмкостью по отношению к металлам: поглощение Pb из жидкой среды составляет у *Nostoc paludosum* около 80%, *N. muscorum* – 91,3% изначальной концентрации, у изолятов рода *Phormidium* (в мг металла/г сорбента): 5–150 для Cu, 5–400 для Pb, 5–340 для U. Внутри клеток *Nostoc muscorum* и *Plectonema boryanum* могут образовываться нерастворимые сульфиды. Отмершие клетки способны удерживать накопленные элементы не менее прочно, чем живые, а в некоторых случаях десорбция из мертвых особей меньше, чем из живых. Таким образом, при отложении минеральных солей в чехлах трихомов цианобактерий не только меняется их химическое содержание, но и образуются псевдоморфозы. Не исключено, что в присутствии карбоната и сульфата барий выпадает в осадок на поверхности хвостохранилища. Такое поведение бария отмечено в (Natasha et al., 2023).

Поскольку образование минералов происходит только в колониях живых бактерий, благоприятные условия для кристаллизации возникают в прямой зависимости от их метаболизма (González-Muñoz et al., 2003). В то же время отмечается, что некоторые виды водорослей образуют на поверхности клеток экзометаболиты, например полифенолы, которые, наоборот, подавляют образование кристаллов, например $CaCO_3$ (Reynolds, 1978). Поэтому механизмы биогенного баритообразования требуют глубокого комплексного изучения.

Отличительной особенностью новообразованного барита из Ново-Урского хвостохранилища является примесь Pb до 6,32 мас. %. Разновидность, богатую Pb до 30% ($PbSO_4$), называют хокуталит/англизиобарит (Бетехтин, 2018). Известно, что англизит изоструктурен с баритом и имеет сходные параметры элементарной ячейки, между ними существует полная смесимость. На месторождении Дальнезападный Жайрем (Казахстан) баритовые руды обогащены галенитом, содержание которого достигает 1–3 об. %. Галенит более или менее равномерно рассеян в породе, а между баритовыми и галенит-баритовыми рудами существуют постепенные переходы. В зоне окисления этот минерал интенсивно замещается церусситом, при этом барит подвержен собирательной перекристаллизации, в результате чего руда приобретает церуссит-баритовый (\pm реликты галенита) состав (Брусницын и др., 2018; 2022a, b). Таким образом, в зоне окисления Ново-Урского месторождения часть барита с включениями галенита также могла перекристаллизоваться, где Pb частично заместил Ba в связи с их близкими химическими свойствами. Однако морфологические признаки и местонахождение новообразованного Pb-содержащего барита

(типа 2) свидетельствуют об его образовании *in situ*. Источником Pb в барите (типа 2) является плюмбоярозит (см. рис. 2 г, д, ж), где при нехватке Ba при образовании барита происходило замещение Pb.

Согласно исследованиям (Егорова, 2011), к признакам высокой степени информативности, показывающим однозначную и достоверную информацию об условиях образования барита, относится барий-стронциевый модуль (Ba/Sr). В зависимости от типа происхождения выделяют следующие значения: 1) гидротермального генезиса: Ba/Sr-модуль – от 10,5 до 69,14; 2) гидротермально-метасоматического: Ba/Sr-модуль – от 32,99 до 153,94; 3) гидротермально-осадочного: Ba/Sr-модуль – от 107,89 до 895. Ново-Урское месторождение относится к колчеданно-полиметаллическому типу (Ковалев, 1969; Дистанов, 1977). Остаточный барит (типа 1) имеет Ba/Sr-модуль от 89,89 до 1161,41, что соответствует гидротермально-осадочному типу генезиса. Для новообразованного барита (типа 2) Ba/Sr-модуль варьирует от 66,47 до 1844,32, давая большой разброс значений. Таким образом, Ba/Sr-модуль на примере Ново-Урского хвостохранилища не позволил идентифицировать и разделить бариты по способу их образования. Таким образом, морфология частиц и минеральный парагенезис являются более достоверными признаками.

Заключение

В отвале кварц-баритового состава Ново-Урского хвостохранилища помимо остаточного барита присутствуют аутигенные его разновидности. Зерна остаточного барита встречаются в виде обломков неправильных форм, реже в виде зерен таблитчатого габитуса, имеют размерность 50–400 мкм, среди примесей отмечен Sr (до 0,71 мас. %). Новообразованный барит встречается в виде единичных зерен либо скоплений округлых и вытянутых форм или игольчатых кристаллов, размерность варьирует от 1–2 мкм до более крупных агрегатов, которые слагают прожилки или скопления в кремнистом матриксе в ассоциации с плюмбоярозитом, ярозитом и/или ангидритом. Среди примесей отмечен Pb (до 6,33 мас. %), реже Fe до 0,73 мас. %, Sr до 0,94 мас. %.

Установлено, что наиболее информативными типоморфными признаками, доказывающими, что барит образовался в условиях хвостохранилища, являются морфология частиц, минеральная ассоциация и химический состав. По Ba/Sr-модулю не удалось однозначно определить типы барита по генезису.

С помощью термодинамического моделирования показано, что концентрации Ba, SO_4 , Fe и Ca в растворе при смене минерального состава зон насыпей хвостов варьируют в пределах нескольких порядков в зависимости от Eh–pH-условий их образования. Образование барита вместе с пиритом может происходить в результате действия восстановительного биогеохимического барьера или сульфатного концентрационного барьера в более глубоких частях разреза, где достигается пересыщение.

Определенную роль в образовании аутигенного барита могут играть цианобактерии и водоросли, присутствие которых диагностируется в жизнедеятельном и погибшем состояниях. Кроме того, цианобактерии встречаются в фоссилизированном виде, когда чехлы трихомов

и влагилица покрыты слоем минеральных отложений. Для уточнения их химизма, скорости и особенностей сорбции минеральных солей необходимы дальнейшие комплексные исследования.

Финансирование/Благодарности

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда №23-27-00340 (<https://rscf.ru/project/23-27-00340/>).

Авторы выражают большую благодарность анонимным рецензентам за ценные замечания и предложения, которые способствовали улучшению работы.

Литература

- Артамонова В.С. (1993). Сукцессии в сообществе фототрофных микроорганизмов. *Сукцессии и биологический круговорот*. Отв. ред. В.М. Курачев. Новосибирск: «Наука», Сибир. изд. фирма, с. 52–61.
- Артамонова В.С. (2002). Особенности микробиологических свойств почв урбанизированных территорий. *Сибирский экологический журнал*, 9(3), с. 349–354.
- Артамонова В.С., Бортникова С.Б. (2016). Диатомовые водоросли в почвообразовании. *Теоретическая и прикладная экология*, (2), с. 4–11.
- Артамонова В.С., Бортникова С.Б., Хусаинова А.Ш. (2023). Бактерии и водоросли – участники первичного почвообразования на отходах переработки полиметаллических руд. *Материалы III Всерос. конф. с междунар. участием, посвящ. 80-летию д.б.н., проф. Б.Б. Намсараева, 100-летию Республики Бурятия, 300-летию Рос. акад. наук*. Новосибирск: СО РАН, с. 10–11.
- Астахов А.С., Ивин В.В., Карнаух В.Н., Коптев А.А., Ли Б.Я., Суховеев Е.Н. (2017). Современные геологические процессы и условия формирования баритовой залежи в котловине Дерюгина Охотского моря. *Геология и геофизика*, 58(2), с. 200–214. <https://doi.org/10.15372/GiG20170202>
- Ахманов Г.Г., Булаткина Т.А., Егорова И.П., Кузьмина И.А., Кочергин А.В., Галимов Н.Р. (2019). Месторождения остаточного типа Республики Башкортостан – основа для создания сырьевой базы «небурового» барита. *Разведка и охрана недр*, (6), с. 14–18.
- Ахманов Г.Г., Булаткина Т.А., Егорова И.П., Кузьмина И.А., Кочергин А.В., Галимов Н.Р. (2019). Месторождения остаточного типа Республики Башкортостан – основа для создания сырьевой базы «небурового» барита. *Разведка и охрана недр*, (6), с. 14–18.
- Ахманов Г.Г., Васильев Н.Г., Егорова И.П., Ходаковский Ф.И., Единцев Е.С. (2007). Новый тип месторождений барита в Хакасии. *Отечественная геология*, (3), с. 65–70.
- Ахманов Г.Г., Егорова И.П., Булаткина Т.А. (2017). Состояние и перспективы развития минерально-сырьевой базы барита. *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*, (6), с. 4–14.
- Бахтин А.И., Хасанов Р.А., Винокуров В.М. (1973). ЭПР и оптические спектры поглощения некоторых дефектных центров в баритах и целестинах. *Состав, структура и свойства минералов*. Казань: Изд-во КРУ, с. 84–90.
- Бетехтин А.Г. (2018). Курс минералогии. М.: ИД КДУ, 4-е изд., испр. и доп., 736 с.
- Блинов И.А. (2015). Самородные металлы, селениды, галогениды и ассоциирующие минералы из бурых железняков Амурского и Верхне-Аршинского месторождений (Южный Урал). *Литосфера*, (1), с. 65–74.
- Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. (2021). Обзор состояния производства и потребления баритового сырья в России. *Известия Томского политехнического университета, Инжиниринг георесурсов*, 332(10), с. 180–191. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/10/3403>
- Бреховских В.П., Казмирук В.Д., Вишневецкая Г.Н. (2008). Биота в процессах массопереноса в водных объектах. М.: Наука, 2008. 315 с.
- Брусиныцын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Летникова Е.Ф., Школьник С.И., Иванов А.В. (2018). Барит-свинцово-цинковые и железо-марганцевые месторождения Жайремского рудного узла: геологическая экскурсия в центральный Казахстан. *Минералогия*, 4(3), с. 82–92.
- Брусиныцын А.И., Перова Е.Н., Логинов Е.С., Платонова Н.В., Панова Л.А., Верещагин О.С., Бритвин С.Н. (2022a). Минералогия и условия формирования зоны окисления барит-свинцовых руд месторождения Ушкатын- III, Центральный Казахстан. *Записки российского минералогического общества*, 151(5), с. 1–26. <https://doi.org/10.31857/S0869605522050021>

- Брусницын А.И., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагина О.С. (2022b). Генезис барит-галенитовых руд комплексного (Fe, Mn, Pb, BaSO₄) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан: анализ геологических, минералогических и изотопных ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) данных. *Геология рудных месторождений*, 64(3), с. 247–275. DOI: 10.31857/S0016777022030029
- Войтов М.Д., Вети А.А. (2012). Анализ запасов Кызыл-Таштыгского полиметаллического месторождения для обоснования строительства рудника. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*, (6), с. 45–48.
- Держачев А.Н., Николаева Н.А., Баранов Б.В., Баринин Н.Н., Можеровский А.В., Минами Х., Хачикубо А., Соджи Х. (2015). Проявление карбонатно-баритовой минерализации в районе мезотазисов в Охотском море на западном склоне Курильской котловины. *Океанология*, 55(3), с. 432–443. <https://doi.org/10.7868/S0030157415030028>
- Дистанов Э.Г. (1977). Колчеданно-полиметаллические месторождения Сибири. Новосибирск: Наука, 351 с.
- Егорова И.П. (2011). Типоморфные особенности барита как индикаторы генетического типа баритового оруденения: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Казань, 28 с.
- Замятин Н.И. (1974). Закономерности вариаций изотопного состава серы, стратиформных полиметаллических месторождений Восточного Казахстана в связи с условиями; их формирования: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Алма-Ата, 18 с.
- Ковалев К.Р. (1969). Особенности формирования руд колчеданно-полиметаллических месторождений Северо-Восточного Салаира и Восточной Тувы: Дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Новосибирск, 283 с.
- Королев Э.А., Умаров Н.Н., Хасанов Р.А., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М., Николаева В.М., Акдасов Э.И. (2012). Бариты терригенных комплексов верхнеюрских отложений западной части Республики Татарстан. *Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки*, 154(3), с. 173–185.
- Кузнецов Д.С. (2018). Баритовые месторождения Республики Коми и перспективы их освоения. *Актуальные проблемы, направления и механизмы развития производительных сил Севера – 2018: Сб. ст. Шестой Всерос. науч.-практ. конф. (с междунар. участием)*. Сыктывкар, Ч. 2, с. 46–50.
- Кудачин В.В. (1990). Бариты Казахстана (Геология и минералогия): Дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Алма-Ата, 396 с.
- Ларищев А.А. (1937). Об образовании одного третичного угля из области низовьев р. Оби. *Химия твердого топлива*, (3), с. 201–207.
- Лебедева Е.Г., Харитонов Н.А., Брагин И.В., Кузьмина Т.В. (2023). Микробные сообщества кульдульских термальных источников и их участие в накоплении микроэлементов и минералообразовании. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 334(1), с. 116–125. <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/1/3796>
- Лейн А.Ю., Кравчишина М.Д. (2021). Геохимический цикл бария в океане. *Литология и полезные ископаемые*, (4), с. 293–310. <https://doi.org/10.31857/S0024497X21040054>
- Логвина Е.А. (2008). Различные сценарии формирования аутигенных минералов в отложениях очагов разгрузки флюидов. *Вестник Санкт-петербургского университета. Сер. 7*, (4), с. 46–61.
- Максимович Н.Г. (2016). Формирование барита при использовании искусственных геохимических барьеров для очистки карьерных вод Холбольдинского угольного разреза (Бурятия). *Минералогия техногенеза*, 17, с. 74–82.
- Малинин С.Д., Учайейшвили Н.Е., Куровская Н.А. (1986). Физико-химические условия формирования месторождений барита и флюорита. *Условия образования рудных месторождений: Труды VI симпозиума МАГРМ*. М.: Наука, Т. 1, с. 395–399.
- Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К. (2019). Геохимия сапропелей голоценовых разрезов из малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья. Новосибирск: Гео, 443 с.
- Оленченко В.В., Кучер Д.О., Бортникова С.Б., Гаскова О.Л., Еделев А.В., Гора М.П. (2016). Вертикальное и латеральное распространение высокоминерализованных растворов кислого дренажа по данным электропромографии и гидрогеохимии (Урской отвал, Салаир). *Геология и геофизика*, 57(4), с. 782–795. <https://doi.org/10.15372/GiG20160410>
- Перельман А.И. (1989). Геохимия. М.: Высш. шк., 528 с.
- Петров В.П., Делицин И.С. (отв. ред.) (1986). Барит: Сб. ст. М.: Наука, 253 с.
- Петрова С.Н. (1977). Геохимические особенности бария и типы месторождений барита. *Труды государственного научно-исследовательского института горнохимического сырья (ГИГХС). Геология месторождений и обогащение баритовых руд*. Москва, Вып. 42, с. 18–27.
- Петрова С.Н. (1979). Геолого-минералогические особенности, типы руд и условия образования баритового месторождения Чиганак (Ю. Казахстан): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Москва, 16 с.
- Рубан А.С., Рудмин М.А., Гершелес Е.В., Леонов А.А., Мазуров А.К., Дударев О.В., Семилетов И.П. (2020). Аутигенные минералы в донных осадках силовых областей моря Лаптевых. *Известия Томского политехнического университета, Инжиниринг георесурсов*, 331(7), с. 24–36. <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/7/2716>
- Силаев В.И., Назарова Г.С., Кузнецов Г.В., Таранина Т.И. (1986). Минералогические критерии типизации и оценки баритовой и барит-сульфидной минерализации. *Сер. науч. докл. Коми филиала АН СССР*, Вып. 55, 24 с.
- Сребродольский Б.И. (1986). Генерации барита в Роздольском месторождении серы. *ДАН СССР*, 289(5), с. 1215–1216.
- Таранина Т.И. (1981). Генетико-информационное значение изотопного состава серы сульфидов и сульфатов баритовых месторождений. *Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР*; Вып. 34, с. 34–43.
- Учайейшвили Н.Е., Малинин С.Д. (1986). Условия образования баритовых месторождений Большого Кавказа. Барит. М.: Наука, с. 22–29.
- Учайейшвили Н.Е., Малинин С.Д., Хитаров Н.И. (1980). Геохимические данные к процессам формирования баритовых месторождений. М.: Наука, 123 с.
- Хусаинова А.Ш., Гаскова О.Л., Калинин Ю.А., Бортникова С.Б. (2020). Физико-химическая модель преобразования золота в продуктах переработки колчеданно-полиметаллических месторождений (Салаирский край, Россия). *Геология и геофизика*, 61(9), с. 1181–1193. <https://doi.org/10.15372/GiG2020120>
- Шваров Ю.В. (2008). HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows. *Геохимия*, (8), с. 898–903.
- Шушуева М.Г. (1977). Распространение азотфиксирующих сине-зелёных водорослей на отвалах угольных разработок в Кузбассе. *Восстановление техногенных ландшафтов Сибири: теория и технология: Сб. ст. Отв. ред. С.С. Трофимов*. Новосибирск: Наука. С. 56–64.
- Юшкин Н.П., Кунц А.Ф., Таранина Т.И. (2002). Бариты Уральско-Пайхойской провинции. Рос. акад. наук, Урал. отд-ние, Коми науч. центр, Ин-т геологии. Екатеринбург: УрО РАН, 337 с.
- Belogub E.V., Novoselov K.A., Spiro B., Yakovleva V. (2003). Mineralogical and sulphur isotopic features of the supergene profile of Zapadno-Ozernoye massive sulphide and gold-bearing gossan deposit, South Urals. *Mineralogical Magazine*, 67(2), pp. 339–354. <https://doi.org/10.1180/0026461036720105>
- Bonny S.M., Jones Br. (2007). Diatom-mediated barite precipitation in microbial mats calcifying at Stinking Springs, a warm sulphur spring system in Northwestern Utah, USA. *Sedimentary Geology*, 194(3–4), pp. 223–244. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2006.06.007>
- Carter S.C., Paytan A., Griffith E.M. (2020). Toward an Improved Understanding of the Marine Barium Cycle and the Application of Marine Barite as a Paleoproductivity Proxy. *Minerals*, 2020, 10(5), 421. <https://doi.org/10.3390/min10050421>
- Dehairs F., Chesselet R., Jedwab J. (1980). Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2), pp. 528–550. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90094-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90094-1)
- Dehairs F., Goeyens L., Stroobants N., Bernard P., Goyet C., Poisson A., Chesselet R. (1990). On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 4(1), pp. 85–102. <https://doi.org/10.1029/GB004i001p00085>
- Dymond J., Suess E., Lyle M. (1992). Barium in deep-sea sediment – a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 7(2), pp. 163–181. <https://doi.org/10.1029/92PA00181>
- Gingele F.X., Zabel M., Kasten S., Bonn W.J., Niimberg C.C. (1999). Biogenic barium as a proxy for paleoproductivity: methods and limitations of application. *Fischer G., Wefer G. (Eds.) Use of Proxies in Paleoceanography*, Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 345–364.
- González-Muñoz M.T., Fernández-Luque B., Martínez-Ruiz Fr., Chekroun K.B., Arias J.M., Rodríguez-Gallego M., Martínez-Cañamero M., de Linares C., Paytan A. (2003). Precipitation of Barite by *Myxococcus xanthus*: Possible Implications for the Biogeochemical Cycle of Barium. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(9), pp. 5722–5725. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.9.5722-5725.2003>
- Griffith E.M., Paytan A. (2012). Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications. *Sedimentology*, 59(6), pp. 1817–1845. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2012.01327.x>
- Hennessy A.J.B., Graham G.M. (2002). The effect of additives on the co-crystallisation of calcium with barium sulphate. *Journal of Crystal*

Growth, 237–239, Pt. 3, pp. 2153–2159. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02258-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02258-8)

Keren R., Mayzel B., Lavy A., Polishchuk I., Levy D., Fakra S.C., Pokroy B., Ilan M. (2017). Sponge-associated bacteria mineralize arsenic and barium on intracellular vesicles. *Nature Communications*, 8, 14393. <https://doi.org/10.1038/ncomms14393>

Krejci M.R., Finney L., Vogt St., Joester D. (2011). Selective Sequestration of Strontium in Desmid Green Algae by Biogenic Co-precipitation with Barite. *ChemSusChem*, 4(4), pp. 470–473. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000448>

Martinez-Ruiz F., Jroundi F., Paytan A., Guerra-Tschuschke I., Abad M.D.M., González-Muñoz M.T. (2018). Barium bioaccumulation by bacterial biofilms and implications for Ba cycling and use of Ba proxies. *Nature Communications*, 9(1), 1619. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04069-z>

Matýšek D., Jirásek J., Skupien P. (2022). Formation of baryte and celestine during supergene processes on sedimentary rock outcrops. *International Journal of Earth Sciences*, 111, pp. 623–639. <https://doi.org/10.1007/s00531-021-02136-3>

Mizutani Y., Rafter T.A. (1973). Isotopic behaviour of sulfate oxygen in the bacterial reduction of sulfate. *Geochemical Journal*, 6(4), pp. 183–191. <https://doi.org/10.2343/geochemj.6.183>

Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Zaikovskii V.I., Zhmodik S.M. (2020). Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: Authigenic mineralization (case study of Ursk sulfide tailings, Kemerovo region, Russia). *Journal of Geochemical Exploration*, 211, 106456. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106456>

Natasha, Khalid S., Shahid M., Rabbani F., Dumat C. (2023). Non-transition elements: Metals and metalloids in soils. *Goss M.J., Oliver M. (Eds.) Encyclopedia of Soils in the Environment*. Acad. Press, Vol. 2, pp. 214–224. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00176-2>

Radanovic-Guzvica, B. (1999). The average structural density of barite crystals of different habit types. *Geologia Croatia*, 52(1), pp. 59–65.

Reitz A., Pfeifer K., de Lange G.J., Klump J. (2004). Biogenic barium and the detrital Ba/Al ratio: a comparison of their direct and indirect determination. *Marine Geology*, 204(3–4), pp. 289–300. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(04\)00004-0](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(04)00004-0)

Reynolds R.C. Jr. (1978). Polyphenol inhibition of calcite precipitation in Lake Powell. *Limnology and Oceanography*, 23(4), pp. 585–597. <https://doi.org/10.4319/lo.1978.23.4.0585>

Saryg-ool B.Yu., Myagkaya I.N., Kirichenko I.S., Gustaytis M.A., Shuvaeva O.V., Zhmodik S.M., Lazareva E.V. (2017). Redistribution of elements between wastes and organic-bearing material in the dispersion train of gold-bearing sulfide tailings: Part I. Geochemistry and mineralogy. *Science of the Total Environment*, 581–582, pp. 460–471. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.154>

Sermon P.A., McLellan N.M., Collins I.R. (2004). Formation of BaSO₄ nanoribbons from a molecular mangle. *Crystal Engineering Communications*, 6, pp. 469–473. <https://doi.org/10.1039/b406745m>

Smieja-Król B., Janeczek J., Wiedermann J. (2014). Pseudomorphs of barite and biogenic ZnS after phyto-crystals of calcium oxalate (whewellite) in the teat layer of a poor fen. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(11), pp. 7227–7233. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2700-7>

Su H.-Y., Lee J.-Sh., Yu Sh.-Ch. (2002). Dopant effect on hokutolite crystals synthesized with hydrothermal process. *Western Pacific Earth Sciences*, 2(3), pp. 301–318.

Tourney J., Ngwenya Br.T. (2014). The role of bacterial extracellular polymeric substances in geomicrobiology. *Chemical Geology*, 386, pp. 115–132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.08.011>

Wagner T., Kirnbauer T., Boyce A.J., Fallick A.E. (2005). Barite–pyrite mineralization of the Wiesbaden thermal spring system, Germany: a 500-kyr record of geochemical evolution. *Geofluids*, 5(2), pp. 124–139. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2005.00100.x>

Сведения об авторах

Наталья Викторовна Юркевич – канд. геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией, Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, д. 3
e-mail: yurkevichnv@ipgg.sbras.ru

Альфия Шамилевна Шавекина – канд. геол.-минерал. наук, научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН, Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, д. 3
e-mail: khusainovaas@ipgg.sbras.ru, khusainova@igm.nsc.ru

Ольга Лукинична Гаськова – доктор геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, д. 3
e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

Валентина Сергеевна Артамонова – доктор биол. наук, ведущий научный сотрудник, Институт почвоведения и агрохимии СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Лаврентьева, д. 8/2
e-mail: artamonovavs@yandex.ru, artamonova@issa-siberia.ru

Светлана Борисовна Бортникова – доктор геол.-минерал. наук, зав. лабораторией, Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, д. 3
e-mail: bortnikovasb@ipgg.sbras.ru

Сергей Сергеевич Волюнкин – научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, д. 3
e-mail: volynkinss@ipgg.sbras.ru

Статья поступила в редакцию 08.09.2023;

Принята к публикации 12.02.2024;

Опубликована 30.03.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Authigenic Barite in Tailing Dumps: Mineralogical and Geochemical Data and Results of Physico-Chemical Modeling

N.V. Yurkevich¹, A.Sh. Shavekina^{1,2}, O.L. Gaskova², S.B. Bortnikova¹, V.S. Artamonova³, S.S. Volynkin¹*

¹Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

²Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

³Institute of Soil Science and Agrochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

*Corresponding author: Alfia Sh. Shavekina, e-mail: khusainovaas@ipgg.sbras.ru, khusainova@igm.nsc.ru

Abstract. On the example of the Novo-Ursk tailing dump (Salair Ridge), the typomorphic characteristics of barite are considered. It was found that in the dumps, in addition to residual barite from pyrite-polymetallic ores, there are its authigenic varieties. Ore barite grains are found in the form of fragments of irregular shapes, less often grains of a tabular habit, have a dimension of 50–400 microns, Sr up to 1.41 wt.%. Newly formed barite occurs as single grains or clusters of round and elongated shapes or acicular crystals, ranging in size from 1–2 μm to larger aggregates that form veinlets or clusters in the siliceous matrix in association with jarosite and/or anhydrite. Among the impurities, Pb up to 6.33 wt.% was noted, less often Fe up to 0.73 wt.%, Sr up to 0.94 wt.%. It was shown by using thermodynamic modeling that the concentrations of Ba, SO_4 , Fe and Ca in solution vary within several orders of magnitude when the mineral composition of the tailings mound zones changes depending on the Eh–pH conditions of their formation. It has been suggested that the formation of barite along with pyrite may occur as a result of the action of a reductive biogeochemical barrier or a sulfate concentration barrier in the deeper parts of the section where supersaturation is achieved. The most informative typomorphic feature proving that barite was formed under tailings conditions is particle morphology, mineral association and chemical composition.

Keywords: authigenic barite, typomorphic characteristics, thermodynamic modeling, geochemical barriers

Recommended citation: Yurkevich N.V., Shavekina A.Sh., Gaskova O.L., Bortnikova S.B. Artamonova, V.S., Volynkin S.S. (2024). Authigenic Barite in Tailing Dumps: Mineralogical and Geochemical Data and Results of Physico-Chemical Modeling. *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 38–51. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.1>

Acknowledgements

The study was supported by the Russian Science Foundation grant №23-27-00340 (<https://rscf.ru/project/23-27-00340/>). The authors are very grateful to the anonymous referees for valuable comments and suggestions that contributed to the improvement of the work.

References

- Ahmanov G.G., Bulatkina T.A., Egorova I.P., Kuz'mina I.A., Kochergin A.V., Galimov N.R. (2019). Deposits of the residual type of the republic of Bashkortostan – basis for the creation of raw material base of “non-drilling” barite. *Razvedka i ohrana nedr*, 6, pp. 14–18. (In Russ.)
- Ahmanov G.G., Vasil'ev N.G., Egorova I.P., Hodakovskij F.I., Edincev E.S. (2007). A new type of barite deposit in Khakassia. *Otechestvennaya geologiya*, 3, pp. 65–70. (In Russ.)
- Akhmanov G.G., Bulatkina T.A., Egorova I.P., Kuzmina I.A., Kochergin A.V., Galimov N.R. (2019). Residual deposits of the Republic of Bashkortostan are the basis for creating a raw material base for “non-drilling” barite. *Razvedka i ohrana nedr*, 6, pp. 14–18. (In Russ.)
- Akhmanov G.G., Egorova I.P., Bulatkina T.A. (2017). State and prospects for the development of the mineral resource base of barite. Mineral resources of Russia. *Ekonomika i upravlenie*, 6, pp. 4–14. (In Russ.)
- Artamonova V.S. (1993). Succession in the community of phototrophic microorganisms. Succession and biological circulation. Novosibirsk: VO “Nauka”. Sibirskaya izdatel'skaya firma, pp. 52–61. (In Russ.)
- Artamonova V.S. (2002). Features of microbiological properties of soils in urban areas. *Sibirskiy ekologicheskij zhurnal*, 9(3), pp. 349–354. (In Russ.)
- Artamonova V.S., Bortnikova S.B. (2016). Diatoms in soil formation. *Theoretical and applied ecology*, 2, pp. 4–11. (In Russ.)

Artamonova V.S., Bortnikova S.B., Husainova A.Sh. (2023). Bacteria and algae are participants in the primary soil formation on waste from the processing of polymetallic ores. *Proc. III All-Russian. Conf.*, pp. 10–11. (In Russ.)

Astahov A.S., Ivin V.V., Karnauh V.N., Koptev A.A., Li B.Ja., Suhoveev E.N. (2017). Barite mineralization in the deryugin basin of the Okhotsk sea: active processes and formation conditions. *Russian geology and geophysics*, 58(2), pp. 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2017.01.002>

Bakhtin A.I., Khasanov P.A., Vinokurov V.M. (1973). PGE and optical absorption spectra of some defect centers in barites and celestines. Composition, structure and properties of minerals. Kazan: KRU Publishing House, pp. 84–90. (In Russ.)

Belogub E.V., Novoselov K.A., Spiro B., Yakovleva V. (2003). Mineralogical and sulphur isotopic features of the supergene profile of Zapadno-Ozernoye massive sulphide and gold-bearing gossan deposit, South Urals. *Mineralogical Magazine*, 67(2), pp. 339–354. <https://doi.org/10.1180/0026461036720105>

Betehtin A.G. (2018). Mineralogy course. Moscow: KDU, 736 p. (In Russ.)

Blinov I.A. (2015). Native metals, selenides, halogenides and associated minerals from brown ores in the Amur and Verkhnyaya Arsha deposits (Southern Urals). *Litosfera = Lithosphere (Russia)*, 1, pp. 65–74. (In Russ.)

Bojarko G.Ju., Hat'kov V.Ju. (2021). Current state of production and consumption of barite raw materials in Russia. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, Inzhiniring georesursov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 10(332), pp. 180–191. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/10/3403> (In Russ.)

Bonny S.M., Jones Br. (2007). Diatom-mediated barite precipitation in microbial mats calcifying at Stinking Springs, a warm sulphur spring system in Northwestern Utah, USA. *Sedimentary Geology*, 194(3–4), pp. 223–244. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2006.06.007>

Brekhovskikh V.P., Kazmiruk V.D., Vishnevskaya G.N. (2008). Biota in mass transfer processes in water bodies. Moscow: Nauka, 315 p. (In Russ.)

Brunsnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Letnikova E.F., Shkol'nik S.I., Ivanov A.V. (2018). Barite–lead–zinc and iron–manganese deposits of the Zhaimere ore district: a geological field trip to Central Kazakhstan. *Mineralogiya*, 4(3), pp. 82–92. (In Russ.)

Brunsnitsyn A.I., Perova E.N., Loginov E.S., Platonova N.V., Panova L.A., Vereshchagin O.S., Britvin S.N. Mineralogy and genesis of the oxidation zone of baryte-lead ores, of the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan. *Zapiski RMO = Proceedings of the Russian Mineralogical Society*, 5, pp. 1–26. <https://doi.org/10.31857/S0869605522050021>

Brunsnitsyn A.I., Sadykov S.A., Perova E.N., Vereshchagin O.S. (2022). Genesis of barite–galena ores at the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan: analysis of geological, mineralogical, and isotopic ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) data. *Geology of Ore Deposits*, 64(3), pp. 78–103. <https://doi.org/10.31857/S0016777022030029>

Carter S.C., Paytan A., Griffith E.M. (2020). Toward an Improved Understanding of the Marine Barium Cycle and the Application of Marine Barite as a Paleoproductivity Proxy. *Minerals*, 2020, 10(5), 421. <https://doi.org/10.3390/min10050421>

Dehairs F., Chesselet R., Jedwab J. (1980). Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2), pp. 528–550. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90094-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90094-1)

Dehairs F., Goeyens L., Stroobants N., Bernard P., Goyet C., Poisson A., Chesselet R. (1990). On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 4(1), pp. 85–102. <https://doi.org/10.1029/GB004i001p00085>

Derkachev A.N., Nikolaeva N.A., Baranov B.V., Barinov N.N., Mozherovskij A.V., Minami H., Hachikubo A., Sodzhi H. (2015). Manifestation of carbonate-barite mineralization around methane seeps in the sea of Okhotsk (the western slope of the Kuril basin). *Oceanologiya*, 55(3), pp. 432–443. <https://doi.org/10.7868/S0030157415030028>

Distanov Ed.G. (1977). Pyrite-polymetallic deposits of Siberia. Novosibirsk: Nauka, 351 p. (In Russ.)

Dymond J., Suess E., Lyle M. (1992). Barium in deep-sea sediment – a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 7(2), pp. 163–181. <https://doi.org/10.1029/92PA00181>

Egorova I.P. (2011). Typomorphic features of barite as indicators of the genetic type of barite mineralization: Abstract Cand. geol.-mineral. sci. diss. Kazan: KFU, 28 p. (In Russ.)

Gingele F.X., Zabel M., Kasten S., Bonn W.J., Niimberg C.C. (1999). Biogenic barium as a proxy for paleoproductivity: methods and limitations of application. *Fischer G., Wefer G. (Eds.) Use of Proxies in Paleoceanography*, Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 345–364.

- González-Muñoz M.T., Fernández-Luque B., Martínez-Ruiz Fr., Chekroun K.B., Arias J.M., Rodríguez-Gallego M., Martínez-Cañamero M., de Linares C., Paytan A. (2003). Precipitation of Barite by *Myxococcus xanthus*: Possible Implications for the Biogeochemical Cycle of Barium. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(9), pp. 5722–5725. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.9.5722-5725.2003>
- Griffith E.M., Paytan A. (2012). Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications. *Sedimentology*, 59(6), pp. 1817–1845. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2012.01327.x>
- Hennessy A.J.B., Graham G.M. (2002). The effect of additives on the co-crystallisation of calcium with barium sulphate. *Journal of Crystal Growth*, 237–239, Pt. 3, pp. 2153–2159. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02258-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02258-8)
- Keren R., Mayzel B., Lavy A., Polishchuk I., Levy D., Fakra S.C., Pokroy B., Ilan M. (2017). Sponge-associated bacteria mineralize arsenic and barium on intracellular vesicles. *Nature Communications*, 8, 14393. <https://doi.org/10.1038/ncomms14393>
- Korolev Ed.A., Umarov N.N., Hasanov R.A., Nizamutdinov N.M., Hasanova N.M., Nikolaeva V.M., Akdasov Je.I. (2012). Barytes of terrigenous complexes of Upper Jurassic deposits in the western part of the Republic of Tatarstan. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki = Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series*, 154(3), pp. 173–185. (In Russ.)
- Kovalev K.R. (1969). Features of the formation of ores of pyrite-polymetallic deposits of North-Eastern Salair and Eastern Tuva. Dr. geol.-mineral. sci. diss. Novosibirsk, 283 p. (In Russ.)
- Krejci M.R., Finney L., Vogt St., Joester D. (2011). Selective Sequestration of Strontium in Desmid Green Algae by Biogenic Coprecipitation with Barite. *ChemSusChem*, 4(4), pp. 470–473. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000448>
- Kulinich V.V. (1990). Barytes of Kazakhstan (Geology and mineralogy): Dr. geol.-mineral. sci. diss. Alma-Ata, 396 p. (In Russ.)
- Kuznecov D.S. (2018). Barite deposits of the Komi Republic and prospects for their development. Current problems, directions and mechanisms for the development of the productive forces of the North. Syktyvkar: Komi respublikanskaja tipografija, pp. 46–50. (In Russ.)
- Larishchev A.A. (1937). About the formation of one tertiary coal from the region of the lower reaches of the river Ob. *Himiya tvorodogo topliva*, 3, pp. 201–207. (In Russ.)
- Lebedeva E.G., Haritonova N.A., Bragin I.V., Kuz'mina T.V. (2023). Microbial communities of the Kuldur thermal springs and their participation in the accumulation of microelements and mineral formation. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 334(1), pp. 116–125. (In Russ.) <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/1/3796>
- Lein A.Y., Kravchishina M.D. (2021) Barium Geochemical Cycle in the Ocean. *Lithol Miner Resour*, 56, 293–308. <https://doi.org/10.1134/S0024490221040052>
- Logvina E.A. (2008). Different scripts of authigenic mineral formation in the fluid discharge structure-sediments. *Vestnik Sankt-peterburgskogo universiteta = Bulletin of the Saint Petersburg State University*, 7(4), pp. 46–61. (In Russ.)
- Maksimovich N.G. (2016). Formation of barite when using artificial geochemical barriers to purify quarry waters of the Kholboldzhinsky coal mine (Buryatia). *Mineralogija tehnogeneza*, 17. Miass: IM UrO RAN, pp. 74–82. (In Russ.)
- Malinin S.D., Uchameishvili N.E., Kurovskaya N.A. (1986). Physical and chemical conditions for the formation of barite and fluorite deposits. *Conditions for the formation of ore deposits: Proc. VI Symposium of the MAGRM*. Moscow: Nauka, pp. 395–399. (In Russ.)
- Maltcev A.E., Leonova G.A., Bobrov V.A., Krivonogov S.K. (2019). Geochemistry of holocene sapropels from small lakes of the southern Western Siberia and Eastern Baikal regions. *Novosibirsk: Geo*, 444 pp. (In Russ.)
- Martínez-Ruiz F., Jroundi F., Paytan A., Guerra-Tschuschke I., Abad M.D.M., González-Muñoz M.T. (2018). Barium bioaccumulation by bacterial biofilms and implications for Ba cycling and use of Ba proxies. *Nature Communications*, 9(1), 1619. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04069-z>
- Matýšek D., Jirásek J., Skupien P. (2022). Formation of baryte and celestine during supergene processes on sedimentary rock outcrops. *International Journal of Earth Sciences*, 111, pp. 623–639. <https://doi.org/10.1007/s00531-021-02136-3>
- Mizutani Y., Rafter T.A. (1973). Isotopic behaviour of sulfate oxygen in the bacterial reduction of sulfate. *Geochemical Journal*, 6(4), pp. 183–191. <https://doi.org/10.2343/geochemj.6.183>
- Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Zaikovskii V.I., Zhmodik S.M. (2020). Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: Authigenic mineralization (case study of Ursk sulfide tailings, Kemerovo region, Russia). *Journal of Geochemical Exploration*, 211, 106456. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106456>
- Natasha, Khalid S., Shahid M., Rabbani F., Dumat C. (2023). Non-transition elements: Metals and metalloids in soils. *Goss M.J., Oliver M. (Eds.) Encyclopedia of Soils in the Environment*. Acad. Press, Vol. 2, pp. 214–224. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00176-2>
- Olenchenko V.V., Kucher D.O., Bortnikova S.B., Gas'kova O.L., Edelev A.V., Gora M.P. (2016). Vertical and lateral spreading of highly mineralized acid drainage solutions (Ur dump, Salair): electrical resistivity tomography and hydrogeochemical data. *Russian geology and geophysics*, 4(57), pp. 617–628. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.05.014>
- Perelman A.I. (1989). *Geochemistry*. Moscow: Vysshaya Shkola, 528 p. (In Russ.)
- Petrov V.P., Delicin I.S. (1986). *Barit*. Moscow: Nauka, 253 p. (In Russ.)
- Petrova S.N. (1977). Geochemical features of barium and types of barite deposits. *Proceedings of the State Research Institute of Mining Chemical Raw Materials (GIGHS). Geology of deposits and enrichment of barite ores*. Moscow, Vol. 42, pp. 18–27. (In Russ.)
- Petrova S.N. (1979). Geological and mineralogical features, types of ores and conditions for the formation of the Chiganak barite deposit (Southern Kazakhstan). Abstract Cand. geol.-mineral. sci. diss. Moscow, 16 p. (In Russ.)
- Radanovic-Guzvica, B. (1999). The average structural density of barite crystals of different habit types. *Geologia Croatia*, 52(1), pp. 59–65.
- Reitz A., Pfeifer K., de Lange G.J., Klump J. (2004). Biogenic barium and the detrital Ba/Al ratio: a comparison of their direct and indirect determination. *Marine Geology*, 204(3–4), pp. 289–300. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(04\)00004-0](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(04)00004-0)
- Reynolds R.C. Jr. (1978). Polyphenol inhibition of calcite precipitation in Lake Powell. *Limnology and Oceanography*, 23(4), pp. 585–597. <https://doi.org/10.4319/lo.1978.23.4.0585>
- Ruban A.S., Rudmin M.A., Gershelis E.V., Leonov A.A. (2020). Authigenic minerals in the bottom sediments from seeps of the Laptev sea. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 331(7), pp. 24–36. (In Russ.) <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/7/2716>
- Saryg-ool B.Yu., Myagkaya I.N., Kirichenko I.S., Gustaytis M.A., Shuvaeva O.V., Zhmodik S.M., Lazareva E.V. (2017). Redistribution of elements between wastes and organic-bearing material in the dispersion train of gold-bearing sulfide tailings: Part I. Geochemistry and mineralogy. *Science of the Total Environment*, 581–582, pp. 460–471. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.154>
- Sermon P.A., McLellan N.M., Collins I.R. (2004). Formation of BaSO₄ nanoribbons from a molecular mangle. *Crystal Engineering Communications*, 6, pp. 469–473. <https://doi.org/10.1039/b406745m>
- Shushueva M.G. (1977). Distribution of nitrogen-fixing blue-green algae on coal mine dumps in Kuzbass. Restoration of technogenic landscapes of Siberia: theory and technology. Novosibirsk: Nauka, pp. 56–64. (In Russ.)
- Shvarov Ju.V. (2008). HCh: New opportunities for thermodynamic modeling of geochemical systems provided by Windows. *Geochemistry International*, 8, pp. 898–903.
- Silae V.I., Nazarova G.S., Kuznetsov G.V., Taranina T.I. (1986). Mineralogical criteria for typing and evaluating barite and barite-sulfide mineralization. *Ser. nauch. dokl. Komi filiala AN SSSR*, Vol. 55, 24 pp. (In Russ.)
- Smieja-Król B., Janeczek J., Wiedermann J. (2014). Pseudomorphs of barite and biogenic ZnS after phyto-crystals of calcium oxalate (whewellite) in the teat layer of a poor fen. *Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 21, № 11, pp. 7227–7233. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2700-7>
- Srebrodol'skiy B.I. (1986). Generation of barite in the Rozdol sulfur deposit. *DAN SSSR*, 289(5), pp. 1215–1216. (In Russ.)
- Su H.-Y., Lee J.-Sh., Yu Sh.-Ch. (2002). Dopant effect on hokutolite crystals synthesized with hydrothermal process. *Western Pacific Earth Sciences*, 2(3), pp. 301–318.
- Taranina T.I. (1981). Genetic information value of the isotopic composition of sulfur in sulfides and sulfates of barite deposits. *Tr. In-ta geol. Komi fil. AN SSSR*, Vol. 34, pp. 34–43. (In Russ.)
- Tourney J., Ngwenya Br.T. (2014). The role of bacterial extracellular polymeric substances in geomicrobiology. *Chemical Geology*, 386, pp. 115–132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.08.011>
- Uchameishvili N.E., Malinin S.D. (1986). Conditions for the formation of barite deposits in the Greater Caucasus. *Barite*. Moscow: Nauka, pp. 22–29. (In Russ.)
- Uchameishvili N.E., Malinin S.D., Khitarov N.I. (1980). Geochemical data on the formation processes of barite deposits. Moscow: Nauka, 123 p. (In Russ.)

Voytov M.D., Veti A.A. (2012). The analysis of stocks of the Kyzyl-Tashtygsy polymetallic field, for justification of construction of mine. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 6(94), pp. 45–48. (In Russ.)

Wagner T., Kirnbauer T., Boyce A.J., Fallick A.E. (2005). Barite–pyrite mineralization of the Wiesbaden thermal spring system, Germany: a 500-kyr record of geochemical evolution. *Geofluids*, 5(2), pp. 124–139. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2005.00100.x>

Yushkin N.P., Kunz A.F., Taranina T.I. (2002). Barites of the Ural-Paikhoi province. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 337 p. (In Russ.)

Zamyatin N.I. (1974). Patterns of variations in the isotopic composition of sulfur, stratiform polymetallic deposits of Eastern Kazakhstan in connection with conditions; their formation. Abstract Cand. geol.-mineral. sci. diss. Alma-Ata, 18 p. (In Russ.)

About the Authors

Natalia V. Yurkevich – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Head of Laboratory, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Ac. Koptyug Av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: yurkevichnv@ipgg.sbras.ru

Alfiia Sh. Shavekina – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3, Ac. Koptyug Av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: khusainovaas@ipgg.sbras.ru
khusainova@igm.nsc.ru

Olga L. Gaskova – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3, Ac. Koptyug Av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

Valentina S. Artamonova – Dr. Sci. (Biology), Leading Researcher, Institute of Soil Science and Agrochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

8/2, Ac. Lavrentiev Av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: artamonova@issa-siberia.ru
artamonovavs@yandex.ru

Svetlana B. Bortnikova – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Head of Laboratory, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3, Ac. Koptyug Av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: bortnikovasb@ipgg.sbras.ru

Sergei S. Volynkin – Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3, Ac. Koptyug Av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: volynkinss@ipgg.sbras.ru

Manuscript received 8 September 2023;

Accepted 12 February 2024; Published 30 March 2024

Условия осадконакопления, вещественный состав и реконструкция пород питающих провинций отложений визейского яруса Башкирского свода (по результатам изучения керна скважины на юге Пермского края)

А.В. Плюснин¹, А.И. Сулима², Д.А. Староселец¹, Е.М. Томилина², Г.А. Исаева³, И.В. Афонин⁴,
И.С. Федотов³, Е.С. Рабцевич⁵, Д.М. Бобров², М.С. Сергеев³

¹Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

³Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» в г. Перми, Пермь, Россия

⁴Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

⁵Центр коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем», Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

Проведены литолого-фациальные, минералогические, петрографические, литогеохимические исследования визейских терригенных отложений в разрезе скважины на Башкирском своде, позволившие уточнить источники вещества и условия седиментации. Терригенные породы радаевского и бобриковского горизонтов характеризуются преимущественно хорошими сортировкой и окатанностью обломочного материала. Сделано предложение о значительном удалении от источника сноса. Терригенные породы этих горизонтов являются осадками первого и второго циклов седиментации. Породы тульского горизонта имеют средние сортировку и окатанность, что указывает на близость источника сноса к бассейну седиментации. Они относятся к первому циклу седиментации. Установлено, что источником обломочного материала для радаевского и тульского горизонтов являлись породы кислого состава. Для бобриковского горизонта установлены кислый и основной источники сноса. Седиментация пород происходила в прибрежно-морских обстановках на пассивной континентальной окраине при поступлении обломочного материала из внутренних частей Восточно-Европейской платформы. Такой снос осуществлялся за счет как перемыва осадочных пород девона и протерозоя, так и разрушения выступов фундамента. Активизация последних произошла в ранневизейское время в период формирования внутриплатформенной складчатости.

Ключевые слова: Башкирский свод, радаевский горизонт, бобриковский горизонт, тульский горизонт, минералогия, петрография, литогеохимия, условия формирования, состав источника сноса, геодинамика

Для цитирования: Плюснин А.В., Сулима А.И., Староселец Д.А., Томилина Е.М., Исаева Г.А., Афонин И.В., Федотов И.С., Рабцевич Е.С., Бобров Д.М., Сергеев М.С. (2024). Условия осадконакопления, вещественный состав и реконструкция пород питающих провинций отложений визейского яруса Башкирского свода (по результатам изучения керна скважины на юге Пермского края). *Георесурсы*, 26(1), с. 52–70. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.5>

Введение

Визейский ярус со стратиграфическим несогласием залегает на турнейском ярусе, по визейскому ярусу фиксируется рубеж ранне- и позднегерцинского этапов развития Восточно-Европейской платформы (ВЕП). Общее сжатие Уральской палеоокеанической системы в это время привело к воздыманию центральных районов ВЕП и активизации сноса терригенных осадков на пассивную континентальную окраину.

Терригенные породы визейского яруса востока Восточно-Европейской платформы и Западного склона Урала имеют более чем двухсотлетнюю историю изучения. Они были объектами разработки бурых железняков в Кизеловском руднике и каменного угля в Кизеловском

угольном бассейне, в настоящее время являются резервуарами углеводородного сырья на большей части территории Волго-Уральской нефтегазоносной провинции.

Современные публикации в основном посвящены вопросам нефтегазоносности, литолого-фациального строения и стратиграфии Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (Ракинцева, Удальчикова, 2002; Арефьев и др., 2021; Потапов и др., 2022; Рябинкина, Шадрин, 2023; и др.). При этом не уделялось должного внимания изучению вещественного состава и реконструкции пород питающей провинции. Результаты таких исследований позволили бы расшифровать фундаментальные закономерности развития глобальной по своим масштабам геодинамической системы «древний кратон – палеоокеан» и в дальнейшем могли быть использованы при проведении широких палеогеографических реконструкций.

Таким образом, целью настоящего исследования являются реконструкция условий осадконакопления и определение состава пород – источников сноса терригенных отложений визейского яруса на основе следующих

* Ответственный автор: Алексей Владимирович Плюснин
e-mail: a.v.plyusnin@mail.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

анализов: литолого-фациальный, минералогический, петрографический и литогеохимический.

Материал и методы

Объектом исследования стали терригенные отложения визейского яруса нижнего отдела каменноугольной системы Башкирского свода Волго-Уральской антеклизы на юге Пермского края (рис. 1А). В ходе работ была изучена скв. Левинская 601 (скв. 601) в интервале тульского, бобриковского, радаевского и косьвинского горизонтов терригенной части визейского яруса. Вынос керна составил 61 м, что практически соответствует 100%. Основой для анализа послужили результаты геофизического исследования скважин, а именно гамма-каротажа (ГК) и нейтронного гамма-каротажа (НГК). Данный материал позволил провести стратиграфическую увязку керна, при которой мы руководствовались данными литологического описания керна и палинологических исследований, проведенных в опорной скважине Чернушинская 190 (скв. 190), пробуренной на Башкирском своде (Стукова, 2012). Схема корреляции скважин представлена на рис. 1Б.

Косьвинский горизонт (C_1ks) в разрезе скв. 601 выделен в интервале 1587,6–1590,6 м и литологически представлен аргиллитами темно-серыми, микрослоистыми с ходами илоедов, выполненными пиритизированным материалом. С помощью детальной скважинной корреляции по материалам ГИС (Рекомендации к методике построения геологических моделей..., 2014; Методические рекомендации..., 2013) выполнено сопоставление рассматриваемого интервала с интервалом распространения отложений косьвинского горизонта в разрезе скв. 190 (Стукова, 2012), в которой он выделен на глубине 1703,5–1707 м. В скв. 190 стратиграфические границы горизонтов подтверждены палинологическими

исследованиями. Граница косьвинского горизонта с нижележащим кизеловским выделена по впервые установленным видам *Simozonotriletes intortus* (Waltz) R.Pot. et Kr., *S. conduplicatus* (Andr.) Isch., *Monilospora culta* Byvsch., *Reticulatisporites magnus* (Kedo) Byvsch., *Triquitrites batillatus* Hugh. et Playf. (Стукова, 2012).

Радаевский горизонт (C_1rd) в разрезе скв. 601 расположен в интервале 1582,5–1587,6 м и представлен переслаиванием аргиллитов и алевролитов. Аргиллиты темно-серые, микрослоистые. Алевролиты серые с включениями зерен мелкой песчаной размерности, глинистые. В породах наблюдаются ходы илоедов, включения углефицированного растительного детрита и гнезд пирита. В разрезе скв. 190 горизонт выделяется в интервале 1691–1703,5 м, в которой граница косьвинского горизонта с радаевским выделена по впервые отмеченным в разрезе видам: *Cincturasporites planus* (Naum.) Oshurk., *Gorgonispora appendices* (Hacq. et Barss) Oshurk., *Monilospora subcrenata* (Waltz) Byvsch., *Murospora aurita* (Waltz) Playf. (Стукова, 2012).

Бобриковский горизонт (C_1bb) в скв. 601 выделен в интервале 1547,5–1582,5 м и представлен терригенными породами. Песчаники мелкозернистые, характеризующиеся таблитчатой крупной косой, троговой косой, волнистой прерывистой и полого-волнистой слоистостями. Алевролиты нередко глинистые с волнистой, полого-волнистой и комковатой текстурами. Аргиллиты микрослоистые плитчатые. В породах наблюдаются включения углефицированного растительного детрита, пирита и ихнофоссилий. В разрезе скв. 190 горизонт выделен в интервале 1659,8–1691 м, где граница радаевского и бобриковского горизонтов определена на основании значительного пополнения комплекса новыми видами: *Camarozonotriletes triangulatus* (Byvsch.) Oshurk., *Diatomozonotriletes saetosus*

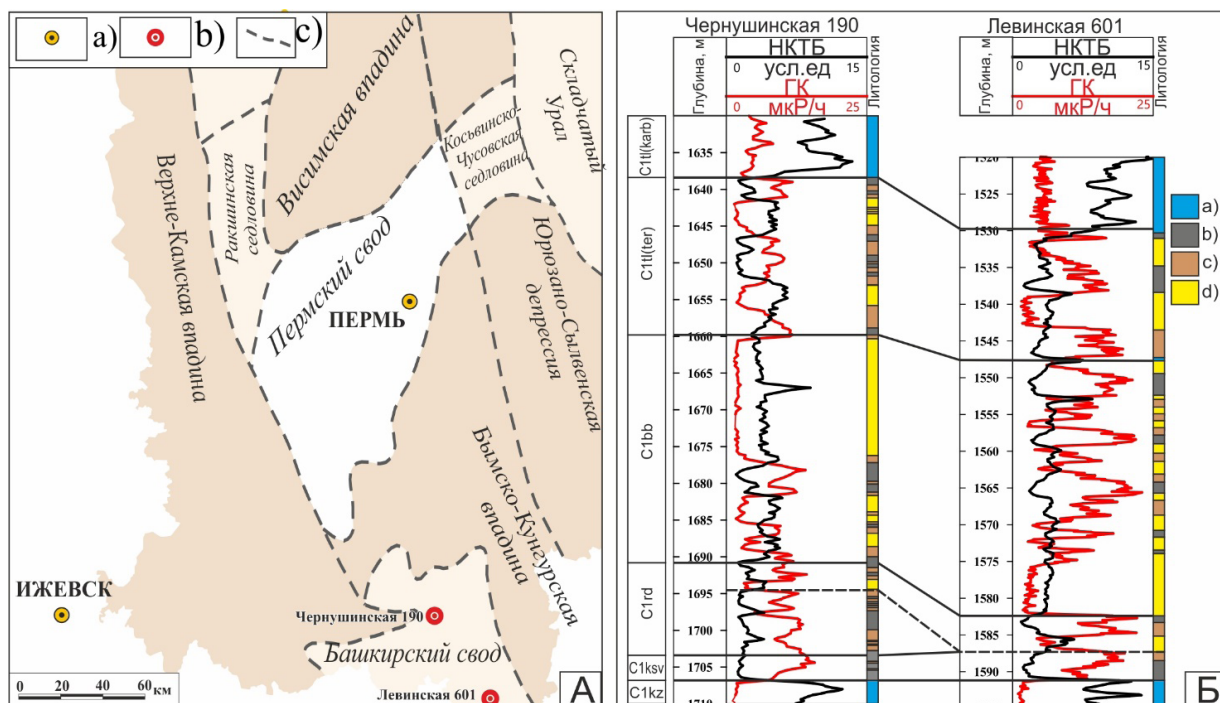


Рис. 1. Местоположение изученной скважины на фрагменте тектонической схемы Пермского края по (Коноплев, 2012) (А) и схема корреляции изученного разреза скв. Левинская 601 и опорного разреза скв. Чернушинская 190 (Б). Условные обозначения к рис. (А): а – города; б – скважины; с – границы тектонических структур. Условные обозначения к рис. (Б): а – карбонатные породы; б – аргиллиты; с – алевролиты; д – песчаники

(Hacq. et Barss) Hugh. et Playf., *Diaphanospora tessellata* (Stapl.) Byvsch., *Auroraspora granulatifunctata* (H., St. et M.) Turnau, *A. limpida* Jushko et Byvsch., *A. rugosiuscula* (Kedo) Byvsch. (Стукова, 2012).

Тульский горизонт (C_1t) в скв. 601 выделен в интервале 1529,8–1547,5 м, где он представлен переслаиванием песчаников, алевролитов и аргиллитов, в кровле отмечаются известняки. Песчаники от среднезернистых до мелкозернистых с таблитчатой косою, волнистой и линзовидной слоистостями. Алевролиты с прерывистой волнистой слоистостью. Аргиллиты микрослоистые плитчатые. Наблюдаются ихнофоссилии со следами пиритизации, включения частиц угля и углефицированного растительного детрита. В разрезе скв. 190 граница бобриковского и тульского горизонтов установлена на основании впервые определенных видов: *Gorgonispora danilovae* Stukova, *Granulatisporites piroformis* Loose (Стукова, 2012).

При литолого-фациальном анализе керн и определении ихнофоссилий мы использовали руководства О.С. Черновой (Чернова, 2018) и Х.Г. Рединга (Reading, 1987).

Петрографическое изучение шлифов проведено на поляризационном микроскопе Olympus BX51 (Olympus Optical Co., Япония) в проходящем свете с использованием методов скрещенных николей. Были сделаны также снимки шлифов в проходящем свете и в скрещенных николях при увеличении 50× и 100× (аналитик Е.М. Томилина, ПГНИУ).

Исследования минерального состава пород и глинистой фракции проводили с помощью рентгеновского дифрактометра XRD 6000 (Shimadzu, Япония). Общий минеральный состав определяли по дифрактограммам истертых до порошка валовых проб. Глинистую фракцию выделяли седиментационным способом после предварительной обработки 10%-ным раствором уксусной кислоты для удаления карбонатного цемента. Для диагностики основных групп глинистых минералов полученные после осаждения на стекла ориентированные препараты исследовали в воздушно-сухом состоянии после насыщения этиленгликолем, прокаливания при температурах 350 °C и 550 °C и обработки 10%-ным раствором теплой соляной кислоты (Рентгенография..., 1983). Содержания минералов в валовых пробах определяли с помощью метода Ритвелда (Rietveld, 1967, 1969; Young, 1993) в программе Topas 5.0. Соотношения минералов в глинистой фракции рассчитывали по интегральным интенсивностям основных диагностических отражений с использованием корундовых коэффициентов (Bergaya, 2006) (аналитик Г.А. Исаева, ПермНИПИнефть).

Содержания породообразующих оксидов определяли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре S8 TIGER (Bruker, Германия) (аналитик И.С. Федотов, ПермНИПИнефть) (Thomsen, 2007). Для анализа породообразующих элементов изготавливали стеклообразные диски путем плавления гомогенизированной смеси порошка из прокаленного материала пробы с боратами лития при температуре 1100 °C в платиновых тиглях в печи индукционного плавления. Примесные и микропримесные элементы (с содержанием < 5%) определяли с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой согласно аттестованной методике определения элементов СТО ТГУ 048-2012 (Хрушева и др., 2019) (аналитик

Е.С. Рабцевич, ТГУ). Пределы обнаружения следовых количеств элементов составляют 0.001 г/т. Анализ проведен на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500cx (Agilent Technologies Inc., США) с использованием внутреннего стандарта (Internal Standard, Inorganic Ventures, США) и внешнего стандарта СГД-2А (ГСО 8670–2005).

История изученности

Визейские терригенные отложения, выходящие на поверхность на западном склоне Среднего Урала, были известны еще первым русским рудознателям, проводившим свои исследования в XVIII в. вблизи Горного Урала. Интерес к этим отложениям возрос после открытия пластов каменного угля среди красновато-серых песчаников в 1786 г. на р. Полуденный Кизел. Тогда терригенную толщу стали называть угленосной, ее геологическое изучение началось только в XIX в. Историю геологического изучения визейских терригенных отложений Западного Урала можно условно подразделить на пять периодов.

К *первому периоду* (XVIII в. – конец XIX в.) относится стратификация отложений раннего карбона в Западной Европе с последующим выделением визейского яруса, на территории Урала велись эпизодические маршрутные исследования под руководством Р. Мурчисона (1841–42), Х. Пандера (1862) и др. Первоначально визейская стадия каменноугольной системы была названа так бельгийским геологом Андре Дюмоном в 1832 г. в честь г. Визе. Позднее, в 1882–1883 гг. ранг «визейский ярус» был введен геологом Эдуардом-Франсуа Дюпоном (Dupont).

Второй период (конец XIX в. – 1917 г.) известен более систематическим изучением каменноугольных отложений западного склона Среднего Урала. Начало этому было положено А.П. Карпинским (1880, 1884, 1913), который составил геологическую карту Урала. В 1883 году горный инженер и известный геолог П.И. Кротов в ходе геологических исследований на территории Чердынского и Соликамского уездов Пермской губернии впервые расчленил угленосную толщу Кизеловского месторождения на две части: нижнюю (сланцевую) и верхнюю (песчаниковую). А.А. Краснопольский – старший геолог Геолкома, в период 1882–1892 гг. занимался исследованием отложений каменноугольной системы западного склона Урала. Он (1889) стратифицировал собственно угленосную толщу и разделил ее на три части: верхняя (серые глины с прослойками песчаника и роговика); средняя (кварцевые и глинистые песчаники с прослоями глинистых сланцев и пластами каменного угля); нижняя (глины и глинистые сланцы с прослойками роговика).

Третий период (1917–1945 гг.) характеризуется ростом геологических исследований в связи с развитием угольной промышленности и началом становления с 1929 года нефтяной промышленности. В 1923 г. А.Д. Архангельский, знаменитый русский и советский геолог, в своем фундаментальном труде «Введение в изучение геологии Европейской России. Часть 1» связал генезис угленосных отложений западного склона Урала с прибрежно-морскими условиями их формирования.

Большой вклад в дальнейшее геологическое изучение визейской угленосной толщи внес И.И. Горский (Горский, 1932), проводивший детальную геологическую съемку Кизеловского бассейна, результатом которой стали

детальная геологическая карта бассейна и схема стратиграфического расчленения угленосной толщи на пять свит преимущественно по литологическим признакам. Генезис кизеловских углей И.И. Горский связал с лимническими условиями и заключил, что угли имеют в основном автохтонное происхождение.

С 1929 г. начинаются систематические исследования пермских и каменноугольных отложений Пермского Прикамья с помощью глубокого бурения. Это позволило на различных участках описать также литологию визейских терригенных отложений, их фациальное строение и минералогический состав. С этим периодом (1936–1941 гг.) связаны работы В.Н. Ларионовой, П.А. Софроницкого, Н.П. Герасимова, А.Н. Иванова, П.В. Васильева и др. Наиболее подробную схему расчленения визейской угленосной толщи разработал П.В. Васильев (Васильев, 1937а, 1937б, 1940). Им было выделено девять пачек данной толщи и указано на циклическое строение угленосной толщи Кизеловского бассейна.

Четвертый период (1945 г. – начало 1980 г.). В послевоенный период в Пермском Прикамье продолжились и значительно усилились поисковые работы на нефть и газ с бурением глубоких поисковых и параметрических скважин, что способствовало изучению отложений нижнего карбона не только в пределах западного склона Урала, но и восточной окраины Восточно-Европейской платформы.

В региональном плане в 1951 г. во Всесоюзном нефтяном научно-исследовательском геологоразведочном институте (ВНИГРИ) была разработана первая унифицированная схема стратиграфии карбона Русской платформы и западного склона Урала. В 1952 г. вышел в свет «Атлас литолого-фациальных карт Русской платформы» под редакцией В.Д. Наливкина, где представлена восточная концепция сноса терригенного материала. Г.А. Смирнов выделил типы разрезов для Урала в целом и для его западного склона в частности и впервые составил литолого-фациальные схемы визейского яруса (1957 г.).

Начиная с 1959 г. велось изучение стратиграфии, литологии, фаций и тектоники каменноугольных отложений на территории западного склона Урала и Приуралья литолого-фациальной группой Пермского политехнического института под руководством И.В. Пахомова и О.А. Щербакова. В 1962 г. решением Межведомственного стратиграфического комитета СССР (МСК) была утверждена новая унифицированная стратиграфическая схема каменноугольных отложений Восточно-Европейской платформы, в том числе и визейского яруса, который был представлен четырьмя надгоризонтами (подъярусами) снизу вверх: 1) малиновский; 2) яснополянский; 3) окский; 4) серпуховский. Визейская терригенная толща выделялась в объеме елховского (косьвинского), радаевского, бобриковского горизонтов и нижней части тульского горизонта.

На результатах работ и научных исследований литолого-фациальной группы под руководством И.В. Пахомова и О.А. Щербакова 1959–1980 гг. базируется современное научное представление об условиях залегания, вещественном составе и распространении визейской терригенной толщи. Основопологающим трудом, объединившим все результаты исследований, стала монография «Визейская

угленосная формация западного склона Среднего Урала и Приуралья» (Пахомов, Пахомов, 1980). В составе терригенной толщи авторами выделены аллювиально-дельтовые, болотные, морские и переходные от континентальных к морским фации. Ими представлена схема осадконакопления в пределах всего Западного склона Урала, намечены три основных этапа седиментации и составлены три схематические фациальные карты времени формирования радаевского, бобриковского и тульского горизонтов. Установлено, что источниками сноса являлась размываемая суша к северо-западу от Камского свода.

Пятый период (1980 г. – настоящее время). К 1980 г. нижне-средневизейский нефтегазоносный комплекс становится основным продуктивным горизонтом Пермского Прикамья, поэтому при поисково-разведочном и эксплуатационном бурении интервал проходки визейской терригенной толщи всегда проводился с отбором керна и систематического изучения кернового материала. В этом плане интересна работа В.Н. Коскова и В.И. Пахомова по интерпретации геологических данных «Использование методов ГИС при фациально-циклическом анализе визейской терригенной толщи Пермского Прикамья» для литологического расчленения разреза (Косков, Пахомов, 2000).

В связи с унификацией стратиграфической схемы девонских и каменноугольных отложений Восточно-Европейской платформы (Русской плиты) и Урала в 1989 г. решением МСК визейский ярус был подразделен на нижний и верхний подъярусы (соответственно на кожимский и окский надгоризонты). Кожимский надгоризонт выделен в объеме косьвинского, радаевского и бобриковского горизонтов, окский – в составе тульского, алексинского, михайловского и веневского горизонтов.

Новым направлением исследований в этот период стало картирование сейсморазведкой визейских терригенных врезов, являющихся протоками палеodelьты и служивших каналами вторичной миграции углеводородов (КВМ). Исследования по КВМ в 80–90-е годы XX в. проводились учеными и инженерами ПО «Пермнефтегеофизики» К.С. Шершневым, В.М. Негановым, С.Н. Калабиным, М.С. Зотеевым, А.П. Ильиных и др.

С 1995 г. началось регулярное использование пространственной сейсморазведки (или 3D-сейсморазведки). На площадных участках нефтяных месторождений составлялись сейсмофациальные схемы как всей визейской терригенной толщи, так и косьвинско-радаевского, бобриковского и тульского циклов отложений. При этом выделялись прогнозные сейсмофациальные зоны глинисто-алевролитово-песчаных отложений с повышенным содержанием песчаников (коллекторы), и песчано-алевролитово-глинистых отложений (неколлекторы) с мощностными интервалами и с фиксацией разломов. Данными работами и анализом результатов исследований в период 1995–2010 гг. занимались В.М. Неганов, О.А. Винокурова, Е.В. Пятунина, В.С. Попова, Н.А. Кузнецова, М.А. Климовских, Л.В. Захарова, С.И. Ваксман, А.И. Сулима. В монографии В.М. Неганова «Сейсмогеологическая интерпретация геофизических материалов Среднего Приуралья и перспективы дальнейших исследований на нефть и газ» (Неганов, 2010) отражены многие аспекты строения визейской терригенной толщи. С тех лет и по настоящее время эти исследования продолжаются,

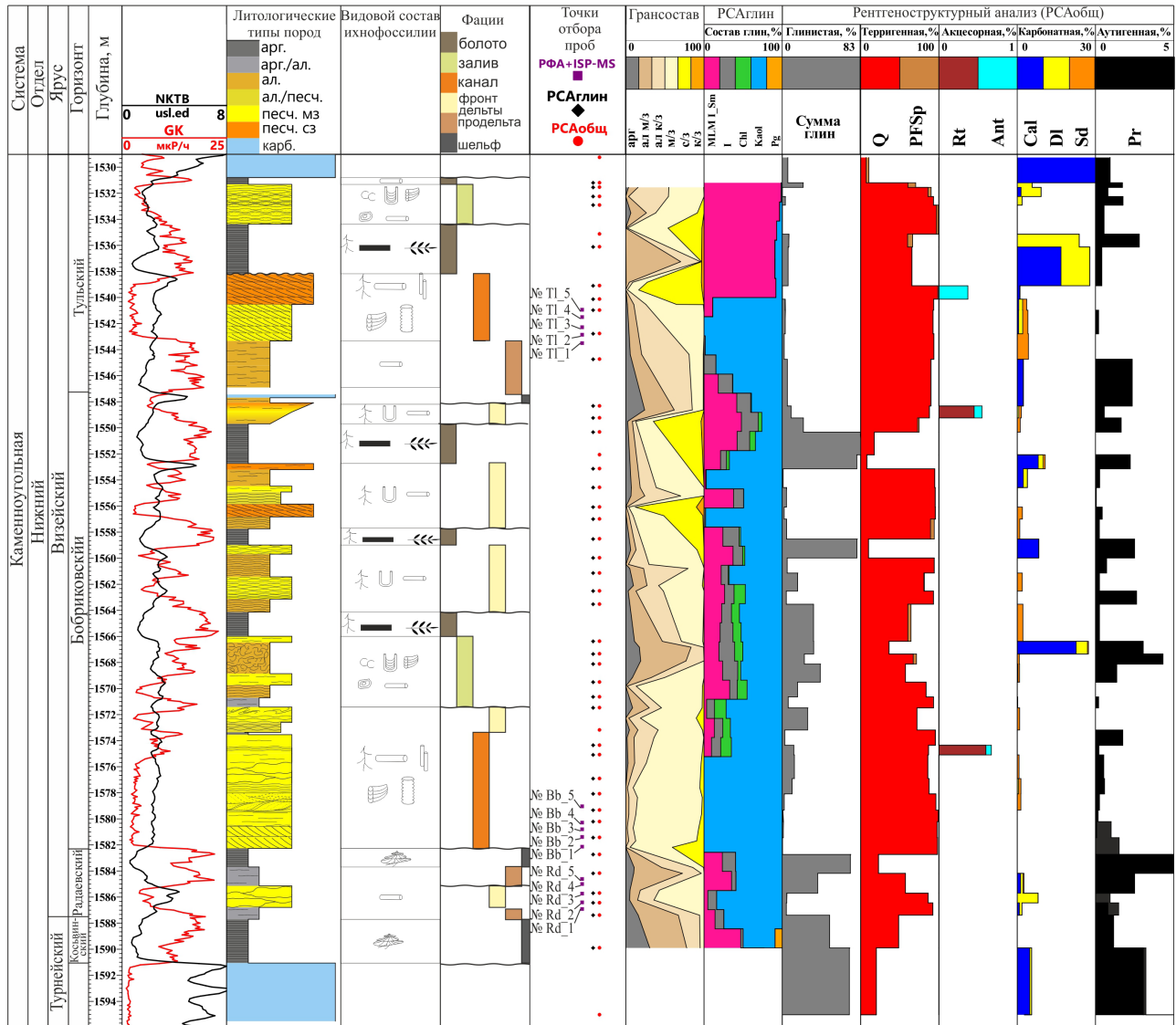
как в ПАО «Пермнефтегеофизика», так и в филиале ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» в г. Перми.

В настоящее время для большинства нефтяных месторождений с продуктивным визейским нефтегазоносным комплексом выполнены сейсмофациальные исследования.

Литолого-фациальный анализ

В интервале визейского яруса в разрезе скв. 601 выделены фации: шельфа, прodelьтовый склон, фронт дельты, распределительный дельтовый канал, межрусловый залив, приморские болота (рис. 2, 3).

Отложения шельфа отмечаются в следующих интервалах: 1587,70–1590,60, 1582,1–1583,2 и 1547,1–1547,4 м. Интервалы 1587,70–1590,60 и 1582,1–1583,2 м представлены аргиллитами серыми с глинистой фракцией более 75%. Глины имеют преимущественно каолиновый состав с монтмориллонитовой и иллитовой составляющими, суммарно не превышающими 45%. Отмечено незначительное количество аутигенных минералов (пирита), около 5%. В породе наблюдается ихнотаксон *Zoophycos*. Контакт с ниже- и вышележащими породами резкий.



Условные обозначения:

- 1 - неправильная слоистость
- 2 - таблитчатая крупная косая слоистость
- 3 - волнистая прерывистая и нечеткая слоистость
- 4 - троговая крупная косая слоистость / с хорошо выраженными детритовыми и двойными глинистыми слоями
- 5 - тонкая полого-волнистая слоистость
- 6 - волнистая слоистость
- 7 - текстуры конседиментационных деформаций
- 8 - комковатая слоистость
- 9 - тонкая неритмичная горизонтальная слоистость в аргиллитах и глинистых алевролитах
- 10 - углефицированные остатки корневой системы растений (ризокреции) / в нарушенном оползнем залегании
- 11 - *Zoophycos*
- 12 - *Planolites*
- 13 - *Skolithos*
- 14 - *Teichichmus*
- 15 - *Ophiomorpha*
- 16 - *Asterosoma*
- 17 - *Palaeophycus*
- 18 - обилие углистого детрита
- 19 - отпечатки и углефицированные остатки стеблей наземных растений
- 20 - монтмориллонит
- 21 - иллит
- 22 - хлорит
- 23 - каолинит
- 24 - галлуазит
- 25 - кварц
- 26 - калиевый полевой шпат
- 27 - рутил
- 28 - анатаз
- 29 - кальцит
- 30 - доломит
- 31 - сидерит
- 32 - пирит
- 33 - номер точки отбора проб

Рис. 2. Геолого-геофизический разрез скв. Левинская 601. Обозначения: 1 – неправильная слоистость; 2 – таблитчатая крупная косая слоистость; 3 – волнистая прерывистая и нечеткая слоистость; 4 – троговая крупная косая слоистость / с хорошо выраженными детритовыми и двойными глинистыми слоями; 5 – тонкая полого-волнистая слоистость; 6 – волнистая слоистость; 7 – текстуры конседиментационных деформаций; 8 – комковатая слоистость; 9 – тонкая неритмичная горизонтальная слоистость в аргиллитах и глинистых алевролитах; 10 – углефицированные остатки корневой системы растений (ризокреции) / в нарушенном оползнем залегании; 11 – *Zoophycos*; 12 – *Planolites*; 13 – *Skolithos*; 14 – *Teichichmus*; 15 – *Ophiomorpha*; 16 – *Asterosoma*; 17 – *Palaeophycus*; 18 – обилие углистого детрита; 19 – отпечатки и углефицированные остатки стеблей наземных растений; 20 – монтмориллонит; 21 – иллит; 22 – хлорит; 23 – каолинит; 24 – галлуазит; 25 – кварц; 26 – калиевый полевой шпат; 27 – рутил; 28 – анатаз; 29 – кальцит; 30 – доломит; 31 – сидерит; 32 – пирит; 33 – номер точки отбора проб

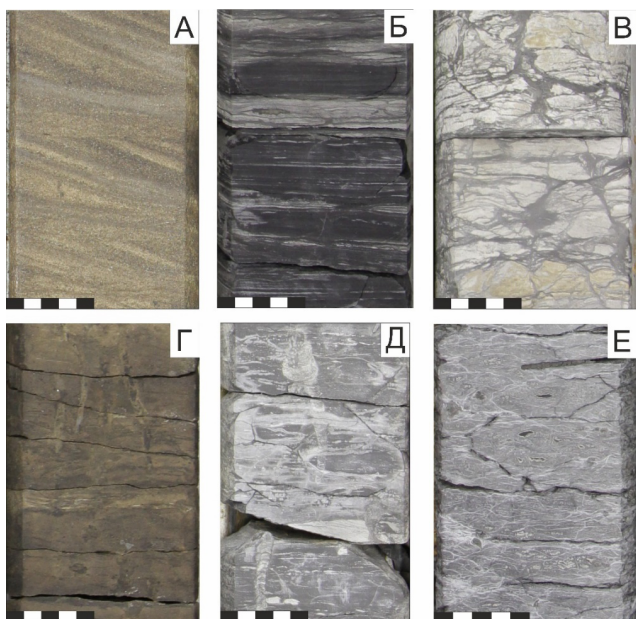


Рис. 3. Фотографии ядра основных выделенных фаций. А) Фация распределительного дельтового канала. Песчаники мелкозернистые с таблитчатой косой слоистостью, подчёркнутой углефицированным растительным детритом и глинистым материалом. Б) Фация приморского болота. Аргиллиты микрослоистые, плитчатые со слоями алевролитов. Включения пирита. В) Фация межруслового залива. Переслаивание песчаников мелкозернистых и алевролитов глинистых с комковатой и прерывисто-волнистой текстурами. Г) Фация фронта дельты. Песчаник мелкозернистый алевролитовый с волнистой слоистостью. Следы жизнедеятельности *Arenicolites*. Д) Фация продельтового склона. Аргиллиты с прослоями песчано-алевролитового материала с волнистой прерывистой нечеткой слоистостью. Следы жизнедеятельности *Teichichnus*. Е) Фация шельфа. Аргиллиты серые с микрослоистой текстурой и включениями пирита

В интервале 1547,1–1547,4 м отложения сложены темно-серыми известняками алевролитовыми с включениями зерен песчаника, органогенно-детритовыми, глинистыми. Детрит кальцитизирован и представлен одиночными кораллами, брахиоподами, неопределимыми обломками. Интервал не охарактеризован исследованиями рентгеноструктурного анализа. Контакт с нижележащими породами резкий, с вышележащими постепенный, отчетливый.

Вид кривой ГК с прямыми, реже наклонными зубчатыми кровельной и подошвенной линиями и с прямой боковой линией (Муромцев, 1984).

Отложения продельтового склона выделены в следующих интервалах: 1583,3–1585, 1586,60–1587,5 и 1543,2–1547,1 м.

Интервалы 1583,3–1585 и 1586,60–1587,5 м представлены алевролитами, тонко переслаивающимися с аргиллитами.

Интервал 1543,2–1547,1 м сложен алевролитами с прослоями аргиллитов и песчаников. Глинистая фракция имеет в основном каолиновый состав. Слоистость волнистая прерывистая и нечеткая. Отмечаются ходы *Planolites*, включения углистого растительного детрита и пирита.

Вид кривой ГК с прямыми кровельной и подошвенной линиями и вертикальной зубчатой боковой линией.

Отложения фронта дельты выделены в интервале 1585–1586,60 м. Песчаники коричневатые-серые с незначительным содержанием глин, карбонатизированные (доля карбонатов около 5%) с неправильной слоистостью. Имеются следы *Planolites*, включения пирита и гидроокислов железа. Контакт с породами выше- и нижележащих фаций резкий.

Интервал 1571,50–1573,50 м представлен снизу вверх переходом от алевролита песчаного до песчаника мелкозернистого. Глинистая фракция сложена преимущественно каолинитом с иллитовой, хлоритовой и монтмориллоновой составляющими, суммарно не превышающими 35%. Наблюдается последовательный переход с волнистой слоистости на текстуры конседиментационных деформаций. Контакт с подстилающими и перекрывающими породами резкий.

Интервал 1559–1564 м представлен последовательным переходом вверх по разрезу от тонкого переслаивания алевролитов и аргиллитов к песчаникам мелкозернистым, затем снова к переслаиванию и далее снова к песчаникам. Последние имеют волнистую слоистость, а переслаивание алевролитов и аргиллитов характеризуется тонкой полого-волнистой слоистостью. По интервалу глинистая составляющая варьирует от 4% до 20% и в основном представлена каолинитом. В основании также присутствуют глины монтмориллоновой, иллитовой и хлоритовой составов, в то время как в верхней части интервала глины хлоритового состава отсутствуют. Наблюдаются следы биотурбаций *Planolites* и *Arenicolites* и включения углефицированных остатков корней. Контакт с нижележащими породами резкий, с вышележащими постепенный.

Интервал 1552,7–1557,7 м представлен переходом вверх по разрезу от алевролитов с тонкой полого-волнистой слоистостью к песчаникам среднезернистым с таблитчатой крупной косой слоистостью, затем к переслаиванию песчаников и алевролитов с тонкой полого-волнистой слоистостью, переходящих в прослой песчаников мелкозернистых и прослой алевролитов с волнистой прерывистой слоистостью. Заканчивается интервал фации песчаником среднезернистым толщиной в первые десятки сантиметров с волнистой прерывистой слоистостью. Примесь глинистого вещества представлена незначительным объемом. Отмечаются следы *Planolites* и *Arenicolites* и включения углефицированных остатков корней. Контакт с нижележащими породами резкий, с вышележащими постепенный.

Интервал 1547,4–1549,7 м характеризуется переходом от песчаников разнозернистых к алевролитам с глинистой составляющей в 5–10%. Глины представлены преобладающе монтмориллоном и в меньшей степени каолинитом и иллитом. Текстура волнистая прерывистая нарушенная активной биотурбацией *Planolites* и *Arenicolites*. Контакт с ниже- и вышележащими породами резкий, характеризующийся размывом.

Вид кривой ГК – прямая, подошвенная наклонная – зубчатая, боковая линия – зубчатая.

Отложения распределительного дельтового канала отмечаются в двух интервалах: 1573,5–1582,2 и 1538–1543,2 м. Интервал 1573,5–1582,2 м отложен песчаником мелкозернистым алевролитистым, доля алевролитовой составляющей увеличивается вверх по разрезу с 10% до 25%.

В основании песчаника содержится до 25% среднезернистой песчаной фракции.

Наблюдается последовательный переход от таблитчатой крупной косоугольной слоистости в основании в троговую косоугольную слоистость с хорошо выраженными детритовыми и двойными глинистыми слоями, затем в неправильную, переходящую в волнистую прерывистую и нечеткую слоистость, в полого-волнистую слоистость. Как правило, слоистость подчеркнута углефицированным растительным детритом.

В породе наблюдаются многочисленные включения частиц и прожилков угля размером до 2 см, углефицированные остатки корневой системы растений, прожилки гидроокислов железа и гнезда пирита размером 7×6 мм, в редких случаях 30×15 мм. Отмечены следы жизнедеятельности ихнотаксонов *Planolites*, *Skolithos*, *Teichichnus*, *Ophiomorpha*. В интервале 1574–1575 м выявлено повышенное содержание рутила (0,7%). Контакт с подстилающими и перекрывающими породами резкий.

В интервале 1538–1543,2 м протока представлена песчанником мелкозернистым алевритовым, переходящим вверх по разрезу в среднезернистый с незначительной долей алевритовой фракции. Доля глинистой фракции не превышает первые проценты, она представлена каолинитом и монтмориллонитом. Текстура породы таблитчатая с крупной косоугольной слоистостью, нарушенная следами активной биотурбации. Первичная слоистость подчеркнута углефицированным растительным детритом и глинистым материалом. Наблюдаются включения углистого вещества, частиц углей. Отмечены следы жизнедеятельности *Planolites*, *Skolithos*, *Teichichnus*, *Ophiomorpha*. В интервале 1538,5–1539,5 м выявлено повышенное содержание анатаза (0,4%). Контакт с подстилающими породами резкий, верхняя граница характеризуется контактом размыва.

Вид кривой ГК с прямыми кровельной и подошвенной границами, с вертикальной волнистой боковой линией. Появление пиков кривой связано с глинистыми прослоями в верхней части интервала.

Отложения межруслового залива выявлены в двух интервалах: 1566–1571,5 и 1532,7–1534 м. Интервал 1566–1571,5 м представлен переходом вверх по разрезу от тонкого переслаивания алевролитов и аргиллитов с волнистой прерывистой слоистостью к алевролитам с полого-волнистой слоистостью и мелкозернистым песчаником с волнистой прерывистой слоистостью, далее порода сменяется на алевролиты с комковатой слоистостью и на прослой песчаника с волнистой прерывистой слоистостью. Глинистые фракции занимают в среднем 10–20% и представлены монтмориллонитом, иллитом, хлоритом и каолинитом. Отмечаются следы жизнедеятельности *Palaeophycus*, *Planolites*, *Diplocraterion*, *Teichichnus*, *Asterosoma*. Контакт с нижележащими породами резкий, с вышележащими постепенный.

Интервал 1532,7–1534 м сложен песчаником мелкозернистым алевритистым с линзовидно-волнистой и тонкой полого-волнистой слоистостью. Отмечаются следы *Planolites*, *Skolithos*, *Teichichnus*, *Ophiomorpha* и включения углистого материала. Контакт с нижележащими породами резкий, с вышележащими постепенный.

Вид кривой ГК с прямой кровельной границей и зубчатой наклонной подошвенной границей. Боковая линия вертикальная волнистая.

Отложения приморского болота наблюдаются в следующих интервалах: 1564–1566, 1557,7–1559, 1549,7–1552,7, 1534–1538 и 1530,7–1532,7 м. Представлены аргиллитами микрослоистыми, плитчатыми. В отдельных случаях отмечаются слои алевролита. Глинистое вещество в интервале 1530,7–1532,7 м почти полностью представлено монтмориллонитом, в то время как в остальных интервалах – монтмориллонитом, иллитом, хлоритом и каолинитом, последний из которых характеризуется наибольшими объемами. Интервал 1530,7–1532,7 м фации болота также характеризуется повышенной карбонатностью, достигающей 28%. Отмечаются включения углефицированных корней растений, линзочки угля и отпечатков и углефицированных остатков стеблей наземных растений. Верхняя граница фаций, как правило, резкая, размытая, нижняя – постепенная.

Вид кривой ГК с наклонной зубчатой кровельной и прямой подошвенной границами и боковой зубчатой линией.

Минеральный состав

Теперь рассмотрим минеральный состав выделенных фаций (рис. 4).

Отложения шельфа косьвинского и радаевского горизонтов, изученные рентгенодифрактометрическим методом, представлены аргиллитами с высоким содержанием глинистых минералов (71,1–72,2%) и подчиненным количеством кварца (20,1–22,8%) (рис. 4). В породах определены пирит (3–5%), кальцит (5%) и доломит (0,7%). Глинистая компонента аргиллитов косьвинского горизонта состоит из иллит-сметита (55%) и палыгорскита (16%) (рис. 5Г), тогда как в породах радаевского горизонта преобладает каолинит (39%), а иллит (14%) и иллит-сметит (19%) содержатся в меньшем количестве. Доля смектитовых слоев в иллит-сметитах составляет 20–25%.

Отложения продельтового склона радаевского горизонта сложены преимущественно глинистыми минералами: их суммарное количество в алевролитах колеблется на уровне 38–50% (рис. 4). Аутигенные минералы представлены пиритом (до 3%) и карбонатами (кальцитом, анкеритом, сидеритом), которые неравномерно распределены в породах. В алевролитах преобладает каолинит (60–69%), а иллит-сметит (25–36%) и иллит (4–5%) содержатся в меньшем количестве, причем смектитовые слои составляют не более 10% иллит-сметита (рис. 5В).

Отложения продельтового склона тульского горизонта представлены алевролитами, состоящими преимущественно из кварца (90%) (рис. 4). Глинистые минералы (каолинит, иллит) составляют порядка 6%. Вторичная минерализация отмечена наличием кальцита и пирита (около 2%).

Отложения фронта дельты, развитые в радаевском и преимущественно в бобриковском горизонте, состоят из кварца (60–95%) и глинистых минералов (1–33%) (рис. 4). В качестве постоянной примеси встречаются сидерит (до 2%) и пирит (до 3%), а калиевые полевые шпаты (до 5%), кальцит (2%), анкерит (2%), рутил (0,5%) и анатаз (0,1%) установлены в единичных образцах.

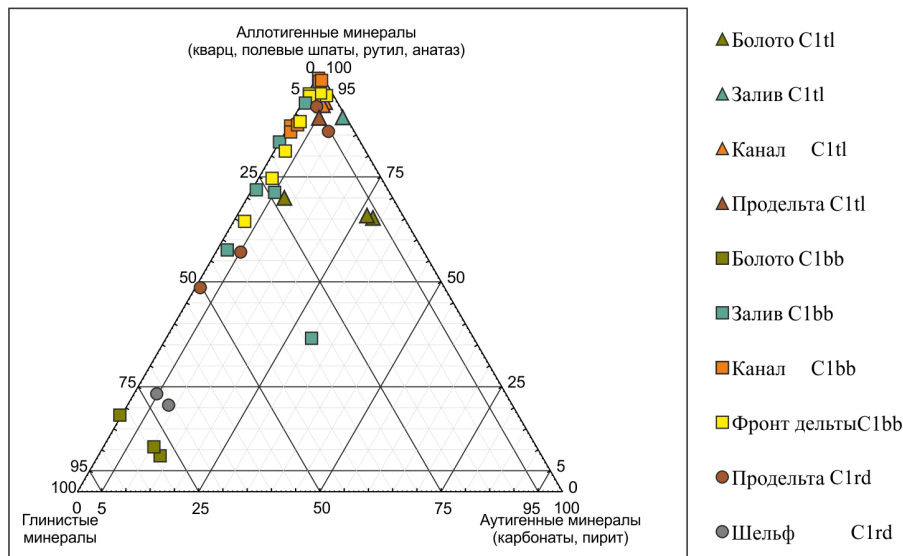


Рис. 4. Тройная диаграмма «аллотигенные минералы – аутигенные минералы – глинистые минералы» для фаций визейских отложений

Глинистая часть песчаников радаевского горизонта представлена каолинитом (81–88%) с подчиненным количеством иллита (13–19%).

Глинистая фракция пород бобриковского горизонта в верхней и нижней частях интервала характеризуется полиминеральным составом, тогда как в средней части в некоторых прослоях с низким содержанием глинистой компоненты определен только каолинит. В целом среди глинистых минералов попеременно преобладают каолинит (24–100%) и иллит-сметтит (до 58%), а иллит (до 27%) и хлорит (до 21%) содержатся в меньшем количестве. Количество набухающих слоев в иллит-сметтитах составляет от 5% до 15%.

Отложения распределительного дельтового канала бобриковского горизонта сложены кварцем (56–99%) с подчиненным количеством глинистых минералов (1–13%) (рис. 4). Аутигенные минералы представлены пиритом (до 2%) и сидеритом (до 1,4%). В одном образце в примесном количестве встречены рутил (0,6%) и анатаз (0,1%). Глинистая фракция пород протоки бобриковского горизонта состоит из каолинита, за исключением одного образца (1574,35 м), где помимо каолинита (65%) определены иллит-сметтит (8%), иллит (12%) и хлорит (15%). Хлорит определен по рефлексам с межплоскостным расстоянием $d = 14,20; 7,10; 3,54 \text{ \AA}$ (Котельников, Конюхов, 1986). В отличие от каолинита, при температурной обработке до 550 °C пики хлорита сохраняются с некоторым уменьшением интенсивности.

Отложения распределительного дельтового канала тульского горизонта состоят преимущественно из кварца (93–99%) (рис. 4). В незначительном количестве в породах содержатся глинистые минералы (до 3%), кальцит (до 1%), анкерит (1,5%), сидерит (до 4%). В единичных образцах установлены пирит (0,2%) и анатаз (0,4%). Глинистая фракция пород протоки тульского горизонта состоит из каолинита, за исключением одного образца (1539,10 м), где она сложена иллит-сметтитом (89%) и каолинитом (11%).

Отложения межруслового залива бобриковского горизонта состоят из кварца (36–93%) и глинистых минералов (6–40%) (рис. 4). Встречен карбонатизированный прослой с повышенными содержаниями кальцита (23%)

и доломита (анкерита) (4%). В незначительном количестве определены калиевые полевые шпаты (4%), сидерит (до 1%) и пирит (до 4%). Глинистые минералы в породах залива бобриковского горизонта характеризуются полиминеральной ассоциацией. Среди них преобладает каолинит (44–73%), а иллит-сметтит (до 39%), иллит (5–26%) и хлорит (1–17%) содержатся в подчиненном количестве.

Отложения межруслового залива тульского горизонта сложены преимущественно кварцем (86–97%) (рис. 4). Второстепенные и примесные минералы представлены анкеритом (до 8%), глинистыми минералами (3%), калиевыми полевыми шпатами (до 4%), кальцитом (1,5%) и пиритом (до 2%). Пелитовая фракция отложений залива тульского горизонта практически полностью состоит из иллита (89–100%). В отдельных прослоях встречены хлорит (11%) и каолинит (5%).

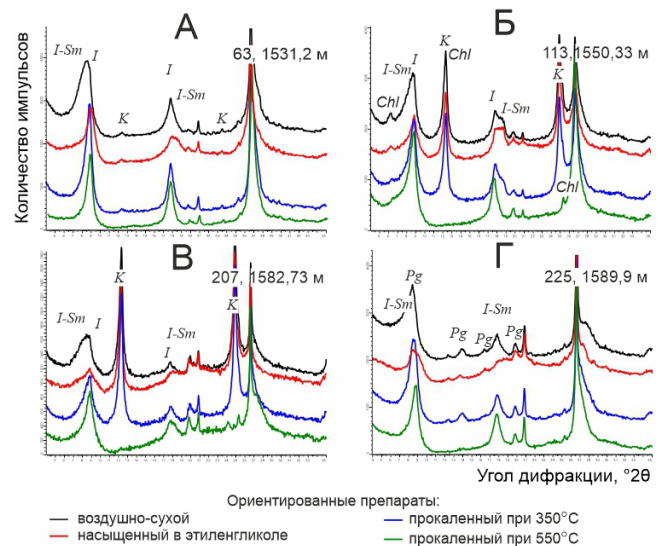


Рис. 5. Дифрактограммы глинистой фракции изученных отложений: А – тульский горизонт, фация приморского болота; Б – бобриковский горизонт, фация приморского болота; В – радаевский горизонт, фация прodelьтового склона; Г – косьвинский горизонт, фация шельфа. Глинистые минералы: I – иллит, I-Sm – иллит-сметтит, K – каолинит, Chl – хлорит, Pg – палыгорскит

Отложения приморского болота бобриковского горизонта представлены аргиллитами и состоят из глинистых минералов (79–83%) и кварца (8–18%) (рис. 4). В породах встречены кальцит (до 8%), анкерит (2%), сидерит (1%) и пирит (до 3%). Глинистые минералы отложений болота бобриковского горизонта состоят из иллит-сметкита (42–48%), каолинита (31–35%), иллита (15–16%) и хлорита (6–7%) (рис. 5Б). Количество смектитовых слоев в иллит-сметките составляет 15%.

Отложения приморского болота тульского горизонта характеризуются карбонатно-терригенным составом (рис. 4). Преобладающим минералом является кварц (60–66%), а кальцит (до 17%), анкерит (до 24%) и глинистые минералы (6–22%) содержатся в подчиненном количестве. Содержание пирита не превышает 3%. Глинистая компонента отложений болота тульского горизонта представлена иллит-сметкитом (86–98%) с количеством набухающих слоев от 10% до 20%, а также каолинитом (2–14%) (рис. 5А).

Петрографическая характеристика

Минеральный состав терригенных пород *радаевского горизонта*, по классификации Н.В. Логвиненко (Логвиненко, 1974), соответствует полевошпат-кварцевым алевролитам и песчаникам (рис. 6).

Снизу вверх по разрезу степень сортировки меняется от средней до хорошей. Хорошая сортировка преобладает в большинстве образцах. Окатанность обломочного материала меняется от хорошей до средней, что указывает на изменение дальности переноса обломочного материала. Структура псаммитовая, алевритовая, размер зерен изменяется от 0,01 до 0,22 мм, преобладают зерна 0,05–0,1 мм. Среди обломков различаются полуокатанные (60–80%) и неокатанные (10–35%), отмечаются окатанные обломки (5–10%) (рис. 7А, 7Б). Для пород характерно бесцементное контактное или регенерационное кварцевое соединение зерен с формированием конформных контактов (рис. 7В, 7Г). В некоторых образцах выделяется пленочно-поровый тип цементации, минеральный состав цемента: седиментогенный, глинистый, преимущественно гидрослюдистый. Неравномерно по шлифу в отдельных породах развивается каолинит, плохо раскристаллизованный, с редкой примесью гидрослюды. По периметру

и на контакте зерен имеются редкие крустификационные пленки, где обломочные зерна обрастают листочками гидрослюды. Неравномерно также наблюдается поровый цемент карбонатного состава. Карбонатная составляющая цемента представлена кальцитом, неравномерно распределена в межзерновом пространстве, реже представлена в виде пойкилитовых зерен (рис. 7Д).

Средний минеральный состав пород *радаевского горизонта*: кварц (~82%), полевые шпаты (~5%), слюда (~9%) и обломки пород различного генезиса (~4%). Обломки пород представлены кварцитами, микросланцами, глинистыми и кремневыми породами. Присутствуют обломки слюд (мусковит). В породах установлены минералы, характерные для магматических пород кислого состава: циркон, турмалин, сфен, лейкоксен, а также единичные окатанные зерна амфибола (основной состав) (рис. 8).

Минеральный состав терригенных пород *бобриковского горизонта*, по классификации Н.В. Логвиненко, соответствует кварцевым песчаникам (рис. 6). Снизу вверх по разрезу степень сортировки меняется от средней до хорошей. Хорошая сортировка преобладает в большинстве образцах. Окатанность обломочного материала практически не изменяется, преобладающая часть – это полуокатанные обломки (рис. 7Е). Структура псаммитовая, алевритовая, размер зерен варьирует от 0,04 до 0,25 мм, преобладают зерна 0,1–0,18 мм. Среди обломков пород преобладают полуокатанные (80–90%), встречаются также неокатанные (10–15%), редко окатанные обломки (5%). В породах преобладает цементация вдавливания с конформной микроструктурой. Это бесцементное контактное соединение зерен кварца и обломков различного генезиса, а так же регенерационное кварцевое соединение зерен (рис. 7Ж, 7З). В редких случаях в порах развивается каолинит разной степени раскристаллизованности с редкой примесью гидрослюды (рис. 7К). Средний минеральный состав пород *бобриковского горизонта*: кварц (~97%), полевые шпаты (~2%) и единичные обломки кварцитов (~1%). В породах диагностированы минералы, характерные для магматических пород кислого и основного составов: циркон (рис. 7И), турмалин, лейкоксен, амфиболы и пироксены (рис. 8).

Фигуративные точки изученных пород *тульского горизонта* на классификационной диаграмме Н.В. Логвиненко



Рис. 6. Классификационная диаграмма для терригенных пород визейского яруса по (Логвиненко, 1974)

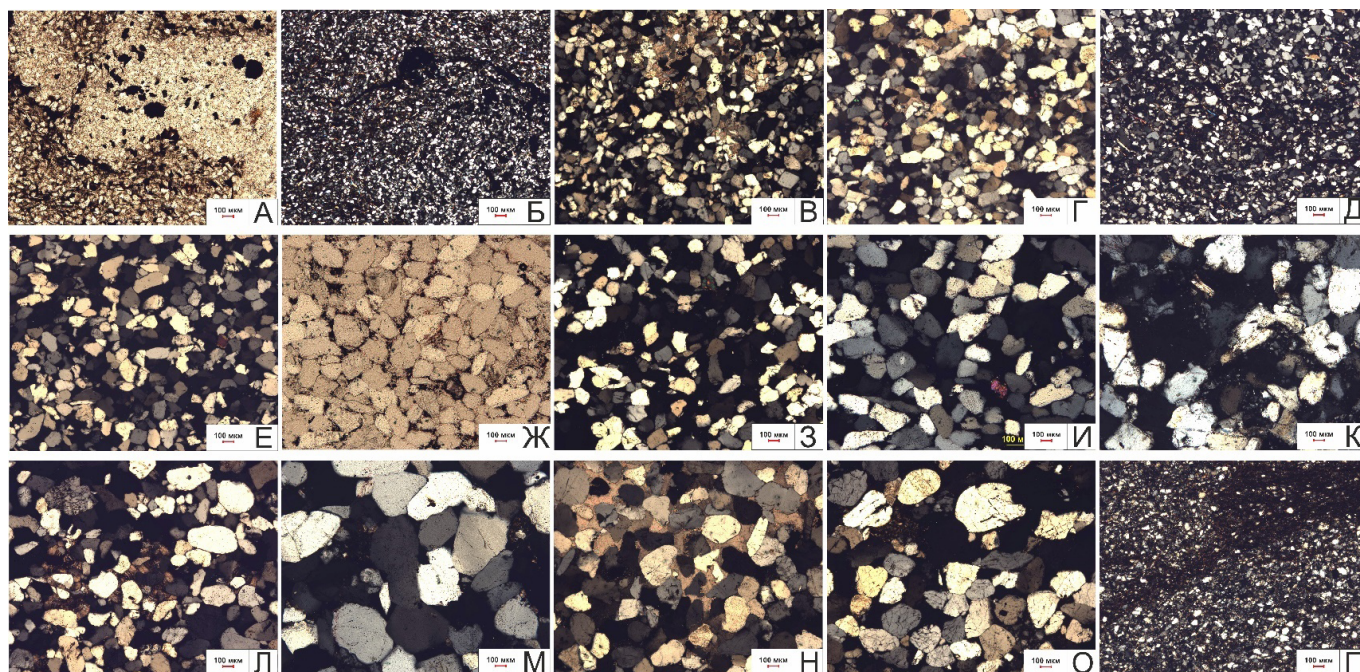


Рис. 7. Микрофотографии шлифов терригенных пород радаевского (А–Д), бобриковского (Е–К) и тульского (Л–П) горизонтов. А – алевролит разномзернистый кварцевый, биотурбированный (фрагмент шлифа без анализатора); Б – алевролит разномзернистый кварцевый (фрагмент шлифа с анализатором); В – песчаник алевритистый мелкозернистый с поровым карбонатным цементом; Г – песчаник алевритистый мелкозернистый, бесцементное контактное и регенерационное кварцевое соединение зерен; единичные зерна циркона; Д – алевролит разномзернистый, образование конформной структуры, укрупнение чешуек гидрослюдистого цемента; Е – песчаник алевритистый мелкозернистый кварцевый; Ж – песчаник алевритистый мелкозернистый кварцевый, структура вдавливания и образование конформных структур за счет регенерации кварца и уплотнения обломков; единичное зерно пироксена (фрагмент шлифа без анализатора); З – тот же фрагмент шлифа с анализатором; И – песчаник алевритистый мелкозернистый, бесцементное контактное соединение зерен характеризуется конформной структурой, единичное зерно циркона; К – песчаник алевритистый мелкозернистый, в порах развивается каолинит разной степени раскристаллизованности; Л – сидерит в межзерновом пространстве в виде овальных стяжений; М – регенерационное кварцевое соединение зерен с формированием конформных контактов в песчанике; Н – поровый карбонатный цемент; О – пора сверху заполнена пластичным глинистым микросланцем, пора внизу каолинитом; П – алевролит мелкозернистый кварцевый слюдястый с пленочно-поровым глинистым цементом, слабобиотурбированный. Длина масштабной линейки 100 мкм

расположились в поле значений полевошпат-кварцевых песчаников и алевролитов (рис. 6). Снизу вверх по разрезу степень сортировка изменяется от средней до плохой, преобладает средняя сортировка. Структура псаммитовая, алевритовая, размер зерен варьирует от 0,01 до 0,22 мм, преобладают зерна 0,1–0,18 мм. Среди обломков различаются полуокатанные (70–85%), окатанные (5–20%) и неокатанные (10%). Для пород характерен пленочно-поровый глинистый, каолинит-гидрослюдистого состава цемент. А так же бесцементное контактное или регенерационное кварцевое соединение зерен (рис. 7М) с формированием конформных контактов. В порах развивается каолинит, чаще всего плохо раскристаллизованный. По периметру и на контакте зерен встречаются редкие крустификационные пленки, где обломочные зерна обрастают листочками гидрослюды, хлорита. Иногда поры заполнены пластичными глинистыми микросланцами (преимущественно гидрослюдистого состава) (рис. 7О). В некоторых образцах также встречается поровый карбонатный цемент. Карбонатная составляющая цемента представлена кальцитом и сидеритом. Кальцит образует пойкилитовые кристаллы (рис. 7Н), сидерит находится в межзерновом пространстве в виде изометричных зерен или овальных стяжений (рис. 7Л). Средний минеральный состав пород тульского горизонта: кварц (~81%), полевые шпаты (~7%), слюда (~3%) и обломки пород различного

генезиса (~9%). Последние представлены кварцитами, микросланцами, глинистыми и кремневыми породами. В породах обнаружены минералы, характерные для магматических пород кислого состава: циркон, турмалин, сфен и лейкоксен.

Петрогенные оксиды

Содержания петрогенных оксидов и рассчитанные значения основных химических индексов CIA (Nesbitt, Young, 1982; Юдович, Кетрис, 1980) и ICV (Cox, Lowe, 1995) приведены в табл. 1.

Радаевский горизонт. Содержания оксидов в алевролитах варьируют в пределах (мас. %): SiO_2 – 78,3–86,5; TiO_2 – 0,3–0,7; Al_2O_3 – 1,9–5,3; Fe_2O_3 – 1,3–3,4; MgO – 0,2–2,3; CaO – 0,1–4,9; Na_2O – 0,2–0,4; K_2O – 0,1–0,3 (табл. 1). На классификационной диаграмме Ф. Петтиджона (Pettijohn et al., 1972) фигуративные точки состава алевролитов радаевского горизонта располагаются в поле субаркоз (рис. 9А). Содержания оксидов в песчаниках варьируют в пределах (мас. %): SiO_2 – 89,3–90,9; TiO_2 – 0,5–0,6; Al_2O_3 – 2,3–3,8; Fe_2O_3 – 0,3–0,9; MgO – 0,3–0,5; CaO – 0,2–0,9; Na_2O – 0,4; K_2O – 0,2–0,3 (табл. 1). На диаграмме Петтиджона фигуративные точки состава песчаников радаевского горизонта располагаются в поле сублитаренитов (рис. 9А).

Горизонт	Порода	Микрофотографии шлифов (николи х)			
Радаевский	Олигомиктовые (полевошпат-кварцевые) песчаники				
	Олигомиктовые (полевошпат-кварцевые) алевролиты				
Бобриковский	Кварцевые песчаники				
Тульский	Олигомиктовые (полевошпат-кварцевые) песчаники				
	Олигомиктовые (полевошпат-кварцевые) алевролиты				

Рис. 8. Фототаблица микрофотографий шлифов терригенных пород радаевского, бобриковского, тульского горизонтов. Обозначения: q – кварц; am – амфибол; fs – полевошпат; mu – мусковит; zr – циркон; h – гидрослюда; px – пироксен; K – кварцит; sr – сидерит; kl – каолинит; cl – хлорит

На диаграмме (рис. 9Б) видно, что песчаники имеют значения CIA и ICV в диапазоне 17–48 и 1,22–4,90 соответственно и что они расположены в поле незрелых слабовыветрелых пород. Для алевролитов значения CIA и ICV варьируют в диапазоне 75–88 и 0,68–0,91 соответственно, фигуративные точки алевролитов концентрируются в поле зрелых интенсивно выветрелых пород.

Бобриковский горизонт. Содержания оксидов в песчаниках варьируют в пределах (мас. %): SiO₂ – 92,2–96,3; TiO₂ – 0,1–0,3; Al₂O₃ – 0,8–1,5; Fe₂O₃ – до 0,4; MgO – 0,1–0,2; CaO – 0,1–2,5; Na₂O – 0,2–0,5; K₂O – до 0,2 (табл. 1). На диаграмме Петтиджона фигуративные точки состава песчаников бобриковского горизонта находятся в поле сублитаренитов (рис. 9А). На диаграмме (рис. 9Б) видно, что для песчаников значения CIA и ICV лежат в диапазоне 14–63 и 0,78–4,24 соответственно и фигуративные точки сконцентрированы в поле зрелых и незрелых слабовыветрелых пород.

Тульский горизонт. Содержания оксидов в песчаниках и единичном образце алевролита варьируют в пределах (мас. %): SiO₂ – 83,9–93,6; TiO₂ – до 0,1; Al₂O₃ – 1,0–1,9; Fe₂O₃ – 0,8–6,1; MgO – 0,2–0,8; CaO – 0,3–1,2; Na₂O – 0,2–0,4; K₂O – до 0,1 (табл. 1). На диаграмме Петтиджона фигуративные точки состава терригенных пород тульского горизонта концентрируются в поле сублитаренитов (рис. 9А). На диаграмме (рис. 9Б) видно, что песчаники и алевролиты имеют значения CIA и ICV в диапазоне 36–57 и 1,18–7,24 соответственно и что они расположены в поле незрелых слабовыветрелых пород.

Редкоземельные элементы

Содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в изученных образцах радаевского, бобриковского и тульского горизонтов представлены в табл. 1. Для наглядного представления особенностей распределения этих элементов проведено их нормирование на хондрит (Boynnton, 1984).

Для пород *радаевского горизонта* характерны фракционированные спектры распределения РЗЭ ((La/Yb)*n* = 5,94–12,00) и обогащение легкими лантаноидами ((La/Sm)*n* = 1,09–4,29) относительно тяжелых ((Ga/Yb)*n* = 1,42–3,62). На спектрах фиксируется ярко выраженная отрицательная европиевая аномалия (Eu/Eu* = 0,01–0,55) (рис. 9Д).

Терригенные породы *бобриковского горизонта* характеризуются фракционированными спектрами распределения РЗЭ (((La/Yb)*n* = 7,21–20,23), они обогащены легкими лантаноидами ((La/Sm)*n* = 1,60–8,82) относительно тяжелых ((Ga/Yb)*n* = 1,01–5,55). Отмечается наличие как отрицательной, так и положительной европиевой аномалии (Eu/Eu* = 0,01–1,16) (рис. 9Г).

Для песчаников и алевролитов *тульского горизонта* типичны фракционированные спектры распределения РЗЭ (((La/Yb)*n* = 6,9–24,58) и обогащение легкими лантаноидами ((La/Sm)*n* = 1,23–4,69) относительно тяжелых (((Ga/Yb)*n* = 1,78–3,72). Кроме того, наблюдается слабовыраженная отрицательная европиевая аномалия (Eu/Eu* = 0,55–0,76) (рис. 9В).

Лабораторный №	Tl_5	Tl_4	Tl_3	Tl_2	Tl_1	Bb_5	Bb_4	Bb_3	Bb_2	Bb_1
Глубина, м	1538,45	1539,33	1540,88	1541,91	1542,58	1576,56	1577,07	1578,41	1579,64	1580,15
Литология	Песчаник	Песчаник	Песчаник	Песчаник	Алевролит	Песчаник	Песчаник	Песчаник	Песчаник	Песчаник
Компонент (мас. %)	Тульский горизонт					Бобриковский горизонт				
SiO ₂	85,73	92,99	84,33	93,64	83,85	93,87	95,94	95,09	96,27	92,18
TiO ₂	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,25	0,12	0,13	0,10	0,07
Al ₂ O ₃	1,06	1,00	1,85	1,56	1,80	1,51	1,00	0,99	0,76	0,76
Fe ₂ O ₃	6,09	1,91	5,24	0,80	5,52	0,25	0,04	0,07	0,07	0,35
MnO	0,11	0,13	0,13	0,13	0,18	0,12	0,14	0,13	0,11	0,07
MgO	0,39	0,23	0,82	0,26	0,64	0,14	0,15	0,14	0,14	0,14
CaO	0,61	0,31	0,85	0,39	1,16	0,10	0,11	0,11	0,11	2,46
Na ₂ O	0,36	0,24	0,39	0,23	0,35	0,40	0,32	0,46	0,30	0,21
K ₂ O	0,13	0,10	0,14	0,11	0,13	0,05	0,10	0,16	0,05	0,01
P ₂ O ₅	0,21	0,05	0,06	0,05	0,30	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
потери при прокаливании	3,91	1,70	4,87	1,37	4,65	2,13	0,81	1,51	0,84	2,28
Сумма	98,67	98,71	98,73	98,59	98,63	98,84	98,75	98,80	98,78	98,57
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	81,11	92,71	45,61	59,87	46,61	62,21	96,42	95,66	126,34	121,29
K ₂ O/Na ₂ O	0,36	0,42	0,35	0,48	0,36	0,12	0,32	0,34	0,16	0,05
CIA	36,48	48,67	44,19	56,52	39,02	63,10	54,38	47,11	50,21	13,59
ICV	7,24	2,84	4,06	1,18	4,36	0,78	0,84	1,06	1,02	4,26
ppm										
La	14,22	5,67	7,70	6,78	7,88	7,21	4,60	4,82	4,50	5,24
Ce	31,47	10,57	14,45	12,50	16,62	12,40	8,25	9,04	8,44	11,91
Pr	4,06	1,27	1,78	1,44	2,38	1,49	0,92	1,00	0,89	1,91
Nd	15,90	4,77	6,76	5,28	11,47	5,46	3,30	3,61	3,12	10,71
Sm	2,24	0,95	1,43	0,91	4,02	1,01	0,55	0,60	0,51	3,27
Eu	0,32	0,15	0,26	0,15	0,94	0,35	0,09	0,09	0,04	0,01
Gd	1,32	0,72	1,15	0,67	3,55	0,84	0,43	0,45	0,38	2,74
Tb	0,18	0,11	0,17	0,09	0,51	0,13	0,07	0,07	0,06	0,33
Dy	0,80	0,49	0,79	0,41	2,13	0,63	0,34	0,34	0,28	1,27
Ho	0,13	0,10	0,16	0,08	0,39	0,13	0,07	0,07	0,05	0,22
Er	0,41	0,26	0,42	0,21	0,88	0,37	0,19	0,19	0,15	0,51
Tm	0,04	0,03	0,05	0,02	0,09	0,04	0,02	0,02	0,02	0,05
Yb	0,39	0,29	0,52	0,23	0,77	0,41	0,20	0,20	0,15	0,49
Lu	0,04	0,03	0,06	0,03	0,09	0,05	0,03	0,03	0,02	0,06
Eu/Eu*	0,57	0,55	0,62	0,59	0,76	1,16	0,57	0,53	0,28	0,01
(La/Yb) _n	24,58	13,18	9,98	19,87	6,9	11,86	15,51	16,25	20,23	7,21
(La/Sm) _n	3,99	53,75	3,39	74,69	1,23	4,49	5,26	5,05	5,55	1,01
(Gd/Yb) _n	2,73	2,00	1,78	2,35	3,72	1,65	1,73	1,82	2,04	4,51

Табл. 1. Петрохимический состав и содержания редкоземельных элементов в терригенных породах визейского яруса. Примечания: CIA = $[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \cdot 100$; ICV = $(TiO_2 + Fe_2O_3 + MnO + MgO + CaO + K_2O + Na_2O) / Al_2O_3$; Eu/Eu* = $1/2 \cdot ((Eu)_n / ((Sm)_n \cdot (Gd)_n))$; (La/Yb)_n, (La/Sm)_n, (Ga/Yb)_n – отношения, нормированные по хондриту (Boynon, 1984)

Лабораторный №	Rd_5	Rd_4	Rd_3	Rd_2	Rd_1
Глубина, м	1581,93	1582,57	1583,90	1584,21	1585,35
Литология	Алевролит	Алевролит	Песчаник	Песчаник	Алевролит
Компонент (мас, %)	Радаевский горизонт				
SiO ₂	86,49	78,34	90,92	89,32	84,58
TiO ₂	0,74	0,34	0,48	0,56	0,59
Al ₂ O ₃	4,75	1,87	2,28	3,78	5,25
Fe ₂ O ₃	1,76	1,31	0,34	0,93	3,44
MnO	0,16	0,13	0,12	0,12	0,08
MgO	0,24	2,27	0,47	0,25	0,20
CaO	0,21	4,91	0,87	0,23	0,10
Na ₂ O	0,37	0,21	0,42	0,35	0,15
K ₂ O	0,34	0,10	0,19	0,28	0,28
P ₂ O ₅	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04
потери при прокаливании	3,60	8,04	2,44	2,80	4,08
Сумма	98,71	97,55	98,58	98,65	98,78
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	18,22	42,01	39,86	23,62	16,11
K ₂ O/Na ₂ O	0,90	0,46	0,45	0,80	1,82
CIA	77,63	16,60	47,88	74,69	87,72
ICV	0,77	4,90	1,22	0,68	0,91
ppm					
La	28,90	18,58	18,97	23,67	21,73
Ce	53,44	41,02	36,50	44,68	42,06
Pr	6,61	6,47	4,81	5,59	5,27
Nd	24,60	33,71	20,13	20,95	20,06
Sm	4,24	10,74	4,46	3,70	3,83
Eu	0,12	0,02	0,74	0,50	0,20
Gd	3,39	9,46	3,81	2,97	3,22
Tb	0,53	1,29	0,57	0,45	0,51
Dy	2,55	5,38	2,58	2,17	2,52
Ho	0,56	0,98	0,53	0,44	0,55
Er	1,54	2,20	1,37	1,24	1,54
Tm	0,20	0,25	0,16	0,16	0,20
Yb	1,77	2,11	1,45	1,33	1,83
Lu	0,23	0,125	0,19	0,18	0,24
Eu/Eu*	0,10	0,01	0,55	0,46	0,17
(La/Yb) <i>n</i>	11,01	5,94	8,82	12,00	8,01
(La/Sm) <i>n</i>	4,29	1,09	2,68	4,02	3,57
(Gd/Yb) <i>n</i>	1,55	3,62	2,12	1,8	1,42

Табл. 1. Продолжение

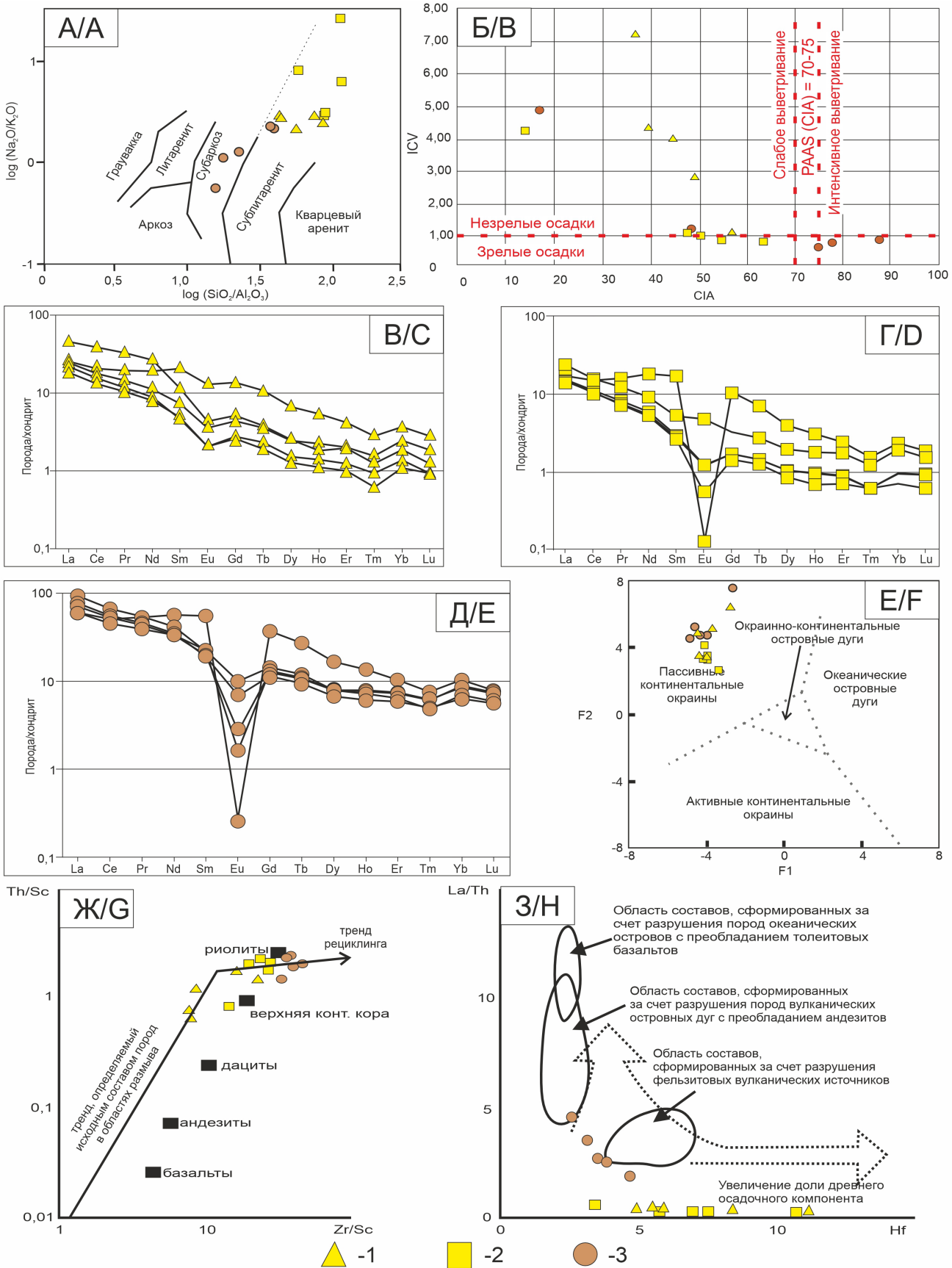


Рис. 9. Положение фигуративных точек на диаграммах Ф. Петтиджона (Pettijohn et al., 1972) (А/А); диаграмма CIA (индекс химического выветривания) (Nesbitt, Young, 1982) / ICV (индекс зрелости осадков) (Cox, Lowe, 1995) (Б/В); спектры распределения РЗЭ, нормированные по хондриту (Boynont, 1984) (В/С, Г/Д, Д/Е); палеогеодинамическая дискриминационная диаграмма F1 – F2 М. Бхатиа (Bhatia, 1983) (Е/Ф); дискриминационные диаграммы для определения состава источника сноса: (Ж/Г) – диаграмма Zr/Sc–Th/Sc (Cullers, 2002) и (3/Н) – диаграмма Hf–La/Th (Floyd, Leveridge, 1987). Терригенные пород визгейского яруса: (1) – тульский горизонт; (2) – бобриковский горизонт; (3) – радаевский горизонт

Обсуждение результатов

Генетическая типизация терригенных пород визейского яруса, проведенная с использованием системы индексов CIA/ICV (Nesbitt, Young, 1982; McLennan et al., 1993; Cox, Lowe, 1995; Fedo et al., 1995), позволила аттестовать алевролиты и песчаники радаевского и песчаники бобриковского горизонта как осадки первого и второго цикла седиментации, т.е. как породы, образованные за счет разрушения первично-магматических, метаморфических и осадочных пород. При этом песчаники радаевского горизонта характеризуются низкой степенью выветривания, а алевролиты – высокой. Для песчаников бобриковского горизонта характерна низкая степень выветривания. Фигуративные точки состава терригенных пород тульского горизонта находятся в поле осадков первого цикла седиментации, слабыветрелых пород.

В результате исследований изученные породы разделили на три естественные группы.

К первой группе относятся породы радаевского горизонта, которые характеризуются хорошей степенью сортировки и окатанности. Эти породы преимущественно полевошпат-кварцевого состава со средним содержанием слюды (~9%) и обломков пород различного генезиса (~4%). Анализ обломочной части и аксессуарных минералов показал, что в области источника разрушались преимущественно магматические и метаморфические породы кислого состава. Состав глинистой фракции пород радаевского горизонта (каолинит, иллит, иллит-сметит) указывают на петрофонд кислого состава. Для этой группы пород фиксируется наличие отрицательной европиевой аномалии. Таким образом, характер распределения спектров РЗЭ подтверждает сделанные выводы по результатам петрографических и минералогических исследований о кислом составе пород в области источника сноса.

Ко второй группе относятся породы бобриковского горизонта, которые характеризуются хорошей степенью сортировки и окатанности. Эти породы преимущественно кварцевого состава с единичными обломками кварцитов (~1%). Анализ обломочной части и минералов тяжелой фракции показал, что в области источника разрушались магматические и метаморфические породы кислого и основного составов. Появление хлорита в отложениях бобриковского горизонта свидетельствует о наличии фемических минералов в исходных продуктах разрушения, что позволяет предположить влияние источников сноса основного состава. Для этой группы пород фиксируется как наличие, так и отсутствие отрицательной европиевой аномалии. Подтверждается кислый и основной состав пород в области источника сноса.

К третьей группе относятся породы тульского горизонта, которые характеризуются средней степенью сортировки и окатанности. Эти породы преимущественно полевошпат-кварцевого состава со средним содержанием слюды (~3%) и обломков пород различного генезиса (~9%). Анализ обломочной части и минералов тяжелой фракции показал, что в области источника разрушались магматические и метаморфические породы кислого состава. В породах горизонта хлорит развит локально, вероятно, в результате переотложения ранее сформированных осадков, тогда как доминирующие снизу вверх в глинистой фракции каолинит, а затем иллит-сметит являются

производными преимущественно кислого петрофонда. Для этой группы пород фиксируется наличие отрицательной европиевой аномалии. В области источника сноса располагались преимущественно породы кислого состава.

Присущие в терригенных породах визейского яруса значения отношений Zr/Sc и Th/Sc указывают, в соответствии с представлениями (McLennan et al., 1993), на то, что в их составе доминирует материал первого цикла седиментации, источником которого были магматические породы преимущественно кислого состава. При этом фигуративные точки состава пород радаевского горизонта тяготеют к тренду рециклинга, что подтверждает ранее сделанные выводы (рис. 9Ж).

На диаграмме Hf–La/Th (рис. 9З) фигуративные точки образцов тульского и бобриковского горизонтов находятся в области нарастания древней осадочной составляющей, а радаевского горизонта располагаются вблизи полей преимущественно с кислым составом. Породы бобриковского и тульского горизонтов имеют отчетливо более высокие концентрации Hf по сравнению с образцами из радаевского. Существенный рост содержания Hf при относительно небольшой величине La/Th предполагает, что в размыв были вовлечены более древние осадочные образования (в этом случае в осадочных породах происходит накопление циркона – основного носителя Hf).

Полученный вывод не противоречит имеющимся представлениям о происхождении терригенных пород визейского яруса. В настоящее время основным источником сноса терригенного материала визейской угленосной формации считаются терригенные породы девона и протерозоя, развитые в западной части Пермского края и в районе Камского свода, а также породы выступов фундамента, сложенного гранитами и гранито-гнейсами (Еремеев, 1972).

Согласно современным представлениям, в раннем карбоне, на рубеже раннегерцинского и позднегерцинского этапов, которым соответствует региональная поверхность несогласия на границе козьвинского и радаевского горизонтов раннего визе, происходит принципиальная перестройка палеогеографии и палеотектоники. В это время происходило сводообразное воздымание центральных районов ВЕП, проявление общелитосферной складчатости, а также инверсия многочисленных рифтогенных структур, что свидетельствует о компрессионных геодинамических внутриплитных обстановках. По продолжительности она захватила радаевское и бобриковское время (обзор в работе (400 миллионов лет..., 2005)).

Накопление пород происходило в обстановках пассивной континентальной окраины, что подтверждается расположением фигуративных точек на палеогеодинамической диаграмме М. Бхатиа (Bhatia, 1983) (рис. 9Е).

Рассматриваемый стратиграфический интервал приурочен к тракту низкого стояния уровня моря визейско-башкирского суперсеквенса. В ранневизейское время фиксируется региональный локальный минимум относительного уровня моря, сопряженный с прибрежно-морскими и прибрежно-континентальными обстановками осадконакопления. В поздневизейское время (во второй половине тульского века) отмечается трансгрессия моря (Сулима и др., 2021).

Заключение

Таким образом, на основе вышесказанного можно сделать следующие выводы.

1. Разрез радаевского горизонта в пределах изучаемого участка представлен фациями шельфа, продельтового склона и фронта дельты. Контакт бобриковского и радаевского горизонтов резкий, эрозивный. Для радаевского горизонта характерно чередование трансгрессивно-регрессивных циклов отложений фронта дельты, распределительного дельтового канала и приморских болот с общим трендом снизу вверх на сокращение доли песчаного материала в виду трансгрессии. В подошве тульского горизонта фиксируются карбонатные отложения, свидетельствующие о максимальной трансгрессии. Терригенная часть тульского горизонта имеет регрессивно-трансгрессивное строение. Наблюдается смена терригенных дельтовых на карбонатные мелководно-морские отложения.

2. Терригенные породы радаевского горизонта являются осадками первого и второго циклов седиментации, образованными преимущественно за счет первично-магматических (кислого состава), метаморфических и осадочных пород. Песчаники бобриковского горизонта – это осадки первого и второго циклов седиментации, образованные также преимущественно за счет первично-магматических (кислого и основного состава), метаморфических и осадочных пород. Алевролиты и песчаники тульского горизонтов являются преимущественно осадками первого цикла седиментации, образованными за счет разрушения первично-магматических (кислого состава) и метаморфических пород, при этом не исключается поступление материала за счет размыва более древних осадочных образований.

3. Считаем, что породы радаевского и бобриковского горизонтов расположены в удалении от места размыва, а тульского, наоборот, вблизи к источнику сноса.

4. Полученные вещественные характеристики терригенных пород визейского яруса с учетом опубликованных данных о литолого-фациальных особенностях этих пород позволили предположить, что седиментация пород происходила на пассивной континентальной окраине при поступлении обломочного материала за счет как размыва ранее накопленных терригенных пород девона и протерозоя, которые были в экспозиции восточнее от основного места осадконакопления, так и разрушения выступов фундамента, активизация которых произошла в ранневизейское время при проявлении общелитосферной складчатости.

Литература

400 миллионов лет геологической истории южной части Восточной Европы. (2005). М.: Геокарт, ГЕОС, 388 с.

Арефьев Ю.М., Андреева Е.Е., Баранова А.Г., Ионов Г.М. (2021). О некоторых особенностях строения турнейских залежей на поднятиях с визейскими врезками. *Экспозиция Нефть Газ*, (3), с. 10–13. <https://doi.org/10.24412/2076-6785-2021-3-10-13>

Васильев П.В. (1937а). О ритмичности колебательных движений и цикличности в отложениях осадков угленосной толщи Кизеловского каменноугольного района. *Разведка недр*, (23), с. 8–22.

Васильев П.В. (1937б). Типы размывов пластов углей и отложений угленосной толщи в период ее формирования в Кизеловском каменноугольном районе. *Разведка недр*, (24), с. 14–17.

Васильев П.В. (1940). Кизеловский каменноугольный район. *Геология угольных месторождений СССР*. М.: Гостоптехиздат, Вып. 4, с. 24–58.

Горский И.И. (1932). Геологический очерк Кизеловского района. *Угленосные отложения западного склона Урала: Сб. М.-Л.*: Гос. науч.-тех. геол.-развед. изд-во, с. 1–85.

Еремеев В.В. (1972). Палеогеография и минералообразование нижнекарбонных угленосных отложений среднего Урала. М.: Наука, 224 с. (Труды. ГИН АН СССР, вып. 240)

Косков В.Н., Пахомов В.И. (2000). Использование методов ГИС при фациально-циклическом анализе визейской терригенной толщи Пермского Прикамья. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*, (5), с. 45–50.

Котельников Д.Д., Конохов А.И. (1986). Глинистые минералы осадочных пород. М.: Недра, 247 с.

Логвиненко Н.В. (1974). Петрография осадочных пород (с основами методики исследования). М.: Высш. шк., 416 с.

Методические рекомендации к корреляции разрезов скважин. (2013). Под ред. И.С. Гутмана. М.: Недра, 112 с.

Муромцев В.С. (1984). Электрометрическая геология песчаных тел – литологических ловушек нефти и газа. Л.: Недра, 260 с.

Неганов В.М. (2010). Сейсмогеологическая интерпретация геофизических материалов Среднего Приуралья и перспективы дальнейших исследований на нефть и газ. Пермь: Перм. гос. ун-т, 247 с.

Пахомов В.И., Пахомов И.В. (1980). Визейская угленосная формация западного склона Среднего Урала и Приуралья. М.: Недра, 152 с.

Потапов Д.В., Азанова Н.О., Подосенов А.Е., Ладейщиков С.В. (2022). Построение детальной литолого-фациальной трехмерной модели на основе комплексов геолого-геофизических данных на примере бобриковских отложений Батырбайского месторождения Пермского края. *Нефтепромысловое дело*, (11), с. 5–14. [https://doi.org/10.33285/0207-2351-2022-11\(647\)-5-14](https://doi.org/10.33285/0207-2351-2022-11(647)-5-14)

Ракинцева И.А., Удальчикова Н.В. (2002). Уточнение геологической модели месторождения на основе литолого-фациального анализа (на примере терригенных отложений визейского яруса Кыласовского месторождения). *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*, (8), с. 23–27.

Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) (1983). Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 359 с.

Рекомендации к методике построения геологических моделей при подсчете запасов углеводородного сырья (2014). М.: ФБУ «ГКЗ», 100 с.

Рябинкина Н.Н., Шадрин А.Н. (2023). Условия формирования терригенных отложений нижнего карбона южной части гряды Чернышева. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 18(1), с. 103–117.

Стукова Т.В. (2012). Палинологическая характеристика турнейско-визейских терригенных отложений Пермского Прикамья. *Lethaea rossica. Российский палеоботанический журнал*, 6, с. 32–45.

Сулима А.И., Плюсин А.В., Плешков Л.Д., Трубин Я.С., Тимофеев В.Д. (2021). Строение и этапы развития осадочного бассейна северо-востока Восточно-Европейской платформы в протерозое и палеозое на основе многолетних наблюдений геологических разрезов и исследований глубоких скважин. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 332(11), с. 141–160. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/11/2928>

Хрущева М.О., Тишин П.А., Чернышов А.И. (2019). Геохимическая характеристика рассолов и современных эвапоритов урочища Талое Озеро (Республика Хакасия). *Известия Иркутского государственного университета. Серия Науки о Земле*, 30, с. 130–140. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2019.30.130>

Чернова О.С. (2018). Научные основы построения геостатических моделей и геометризации юрско-меловых природных резервуаров Западной Сибири на базе петрофизических и седиментологических исследований керн: Дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Томск, 522 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2000). Основы литохимии. СПб.: Наука, 479 с.

Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (Eds.) (2006). Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Vol. 1, Elsevier, 1224 p. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01001-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9)

Bhatia M.R. (1983). Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. *The Journal of Geology*, 91(6), pp. 611–627. <https://doi.org/10.1086/628815>

Boynton W.V. (1984). Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. *Henderson P. (ed.) Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, pp. 63–114. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42148-7.50008-3>

Cox R., Lowe D.R.A. (1995). Conceptual review of regional-scale controls on the composition of clastic sediment and the co-evolution of continental blocks and their sedimentary cover. *Journal of Sedimentary*

Research. Section A, Sedimentary Petrology and Processes, 65(1), pp. 1–12. <https://doi.org/10.1306/D4268009-2B26-11D7-8648000102C1865D>

Cullers R.L. (2002). Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology*, 191(4), pp. 305–327. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00133-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00133-X)

Fedo C., Nesbitt H.W., Young G.M. (1995). Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance, *Geology*, 23(10), pp. 921–924. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023<0921:UT EOPM>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<0921:UT EOPM>2.3.CO;2)

Floyd P.A., Leveridge B.E. (1987). Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *Journal of the Geological Society*, 144, pp. 531–542. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.144.4.0531>

McLennan S.M., Hemming S., McDaniel D.K., Hanson G.N. (1993). Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. *Johnsson M.J., Basu A. (Eds.) Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments*. pp. 21–40. <https://doi.org/10.1130/SPE284-p21>

Nesbitt H.W., Young G.M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, pp. 715–717. <https://doi.org/10.1038/299715a0>

Pettijohn F.I., Potter P.E., Siever R. (1972). Sand and sandstone. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 634 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9974-6>

Reading H.G. (1987). Sedimentary environments and facies. Oxford; Boston: Blackwell, 626 p.

Rietveld H.M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22(1), pp. 151–152. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>

Rietveld H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, pp. 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>

Thomsen V. (2007). Basic fundamental parameters in X-ray fluorescence *Spectroscopy*, 22(5), pp. 46–50.

Young R.A. (ed.). (1993). The Rietveld Method. Oxford: Oxford Univ. Press, 308 p. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198555773.001.0001>

Сведения об авторах

Алексей Владимирович Плюснин – канд. геол.-минерал. наук, зав. старший научный сотрудник, Тюменский государственный университет

Россия, 625003, Тюмень, ул. Володарского, д. 6
e-mail: a.v.plyusnin@mail.ru

Александр Иванович Сулима – соискатель кафедры региональной и нефтегазовой геологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет

Россия, 614000, Пермь, ул. Букирева, д. 15
e-mail: super.sulima2013@yandex.ru

Дмитрий Андреевич Староселец – аспирант, Тюменский государственный университет

Россия, 625003, Тюмень, ул. Володарского, д. 6
e-mail: d_star1997@mail.ru

Елена Михайловна Томилина – старший преподаватель кафедры минералогии и петрографии, Пермский государственный национальный исследовательский университет
Россия, 614990, Пермь, ул. Букирева, д. 15
e-mail: tomilinaelena.psu@yandex.ru

Галина Андреевна Исаева – начальник отдела минералогических исследований, Управления комплексных исследований керн (г. Кунгур) ЦИКиПФ, Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» в г. Перми
Россия, 614000, Пермь, ул. Пермская, д. 3А
e-mail: Galina.Isaeva@pnn.lukoil.com

Игорь Викторович Афонин – канд. геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории структурной петрологии и минерогении, Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, д. 36
e-mail: heaven05@list.ru

Иван Сергеевич Федотов – инженер I категории, отдел минералогических исследований, Управления комплексных исследований керн (г. Кунгур) ЦИКиПФ, Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» в г. Перми

Россия, 614000, Пермь, ул. Пермская, д. 3А
e-mail: Ivan.Fedotov@pnn.lukoil.com

Евгения Сергеевна Рабцевич – канд. хим. наук, инженер-исследователь испытательного центра «Томский региональный центр коллективного пользования», Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, д. 36
e-mail: evgenia882-a@mail.ru

Дмитрий Михайлович Бобров – студент 2 курса магистратуры, Пермский государственный национальный исследовательский университет

Россия, 614990, Пермь, ул. Букирева, д. 15
e-mail: dima.nerenberg@yandex.ru

Михаил Сергеевич Сергеев – начальник отдела приемки, систематизации, первичной обработки и хранения керн, Управления комплексных исследований керн (г. Кунгур) ЦИКиПФ, Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» в г. Перми

Россия, 614000, Пермь, ул. Пермская, д. 3А
e-mail: Mikhail.Sergeev@pnn.lukoil.com

Статья поступила в редакцию 28.07.2023;
Принята к публикации 12.02.2024;
Опубликована 30.03.2024

Sedimentation Conditions, Material Composition, and Reconstruction of the Rock Composition of the Feeding Provinces of the Visean Terrigenous Stage of the Bashkir Dome (Based on the Results of the Study of the Borehole Core in the South of the Perm Territory)

A.V. Plyusnin^{1*}, A.I. Sulima², D.A. Staroselets¹, E.M. Tomilina², G.A. Isaeva³, I.V. Afonin⁴, I.S. Fedotov³, E.S. Rabtsevich⁵, D.M. Bobrov², M.S. Sergeev³

¹State University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation

²Perm State National Research University, Perm, Russian Federation

³Branch of OOO LUKOIL-Engineering PermNIPIneft in Perm, Perm, Russian Federation

⁴National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

⁵Center for Collective Use "Analytical Center for Geochemistry of Natural Systems" of the Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

*Corresponding author: Alexey V. Plyusnin, e-mail: a.v.plyusnin@mail.ru

Abstract. The lithologic-facial, mineralogical, petrographic, and lithochemical studies of Visean terrigenous sediments in the borehole section at the Bashkirian arch were carried out to clarify the sources of matter and sedimentation conditions. Terrigenous rocks of the Radayevsky and Bobrikovsky horizons are characterized by predominantly good sorting and pelletization of clastic material. A significant distance from the source of drifting is assumed. Terrigenous rocks of these horizons are sediments of the first and second sedimentation cycles. The rocks of the Tula horizon are characterized by average sorting and pelletization, which indicates the proximity of the drift source to the sedimentation basin. They are rocks of the first sedimentation cycle. The source of clastic material for the Radayevsky and Tula horizons was found to be rocks of acidic composition. For the beaver horizon, the acidic and the main source of drift was established. It is assumed that sedimentation of rocks occurred in coastal-marine conditions on the passive continental margin, with the inflow of clastic material from the inner parts of the East European Platform, due to overwashing of the early accumulated terrigenous rocks of the Devonian and Proterozoic, as well as destruction of the basement ledges, which were activated in the Early Visean time during the manifestation of folding. The presence of basic rocks in the Bobrikovsky horizon may indicate that the material came from the orogen.

Keywords: Bashkirian arch, Radayevsky, Tula, Bobrikovsky, mineralogy, petrogeochemistry, formation conditions, drift source composition, geodynamics

Recommended citation: Plyusnin A.V., Sulima A.I., Staroselets D.A., Tomilina E.M., Isaeva G.A., Afonin I.V., Fedotov I.S., Rabtsevich E.S., Bobrov D.M., Sergeev M.S. (2024). Sedimentation Conditions, Material Composition, and Reconstruction of the Rock Composition of the Feeding Provinces of the Visean Terrigenous Stage of the Bashkir Dome (Based on the Results of the Study of the Borehole Core in the South of the Perm Territory). *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 52–70. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.5>

References

400 million years of geological history of southern Eastern Europe (2005). Is. 1. Moscow: Geokart, 388 p. (In Russ.)

Arefiev Yu.M., Andreeva E.E., Baranova A.G., Ionov G.M. (2021). On some features of the structure of Tournaisian deposits on uplifts with Visean incisions. *Ekspozitsiya Neft' Gaz*, 3(82), pp. 10–13. (In Russ.)

Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (Eds.) (2006). Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Vol. 1, Elsevier, 1224 p. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01001-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9)

Bhatia M.R. (1983). Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. *The Journal of Geology*, 91(6), pp. 611–627. <https://doi.org/10.1086/628815>

Boynton W.V. (1984). Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. *Henderson P. (ed.) Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, pp. 63–114. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42148-7.50008-3>

Chernova O.S. (2018). Scientific foundations for building geostatic models and geometrization of Jurassic-Cretaceous natural reservoirs in Western Siberia based on petrophysical and sedimentological core studies. Dr. geol.-mineral. sci. diss. Tomsk, 522 p. (In Russ.)

Cox R., Lowe D.R.A. (1995). Conceptual review of regional-scale controls on the composition of clastic sediment and the co-evolution of continental blocks and their sedimentary cover. *Journal of Sedimentary Research. Section A, Sedimentary Petrology and Processes*, 65(1), pp. 1–12. <https://doi.org/10.1306/D4268009-2B26-11D7-8648000102C1865D>

Cullers R.L. (2002). Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology*, 191(4), pp. 305–327. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00133-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00133-X)

Eremeev V.V. (1972). Paleogeography and mineral formation of the Lower Carboniferous coal-bearing deposits of the Middle Urals. Moscow: Nauka, 223 p. (In Russ.)

Fedo C., Nesbitt H.W., Young G.M. (1995). Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23(10), pp. 921–924. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2)

Floyd P.A., Leveridge B.E. (1987). Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *Journal of the Geological Society*, 144, pp. 531–542. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.144.4.0531>

Gorsky I.I. (1932). Geological sketch of the Kizelovsky region. Coal-bearing deposits of the western slope of the Urals. Perm, 26 p. (In Russ.)

Guidelines for the correlation of well sections (2013). Ed. I.S. Gutman. Moscow: Nedra, 112 p. (In Russ.)

Khrushcheva M.O., Tishin P.A., Chernyshov A.I. (2019). Geochemical characteristics of brines and modern evaporites of the Taloe Ozero tract (Republic of Khakassia). *Izvestiya Irkutskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Nauki o Zemle = News of the Irkutsk State University. Earth Sciences Series*, 30, pp. 130–140. (In Russ.) <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2019.30.130>

Koskov V.N., Pakhomov V.I. (2000). The use of logging methods in the facies-cyclic analysis of the Visean terrigenous sequence of the Perm Kama region. *Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy = Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 5, pp. 45–50. (In Russ.)

Kotelnikov D.D., Konyukhov A.I. (1986). Clay minerals of sedimentary rocks. Moscow: Nedra, 247 p. (In Russ.)

- Logvinenko N.V. (1974). Petrography of sedimentary rocks (with the basics of research methodology. Moscow: Vyssh. shk., 400 p. (In Russ.)
- McLennan S.M., Hemming S., McDaniel D.K., Hanson G.N. (1993). Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. *Johnsson M.J., Basu A. (Eds.) Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments*. pp. 21–40. <https://doi.org/10.1130/SPE284-p21>
- Muromtsev V.S. (1984). Electrometric geology of sand bodies – lithological traps for oil and gas. Leningrad: Nedra, 260 p. (In Russ.)
- Neganov V.M. (2010). Seismogeological interpretation of geophysical materials of the Middle Urals and prospects for further research on oil and gas. Perm: PGU, 247 p. (In Russ.)
- Nesbitt H.W., Young G.M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, pp. 715–717. <https://doi.org/10.1038/299715a0>
- Pakhomov V.I., Pakhomov I.V. (1980). Visean coal-bearing formation of the western slope of the Middle Urals and Cis-Urals. Moscow: Nedra, 152 p. (In Russ.)
- Pettijohn F.I., Potter P.E., Siever R. (1972). Sand and sandstone. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 634 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9974-6>
- Potapov D.V., Azanova N.O., Podosenov A.E., Ladeyshchikov S.V. (2022). Construction of a detailed lithofacies 3D model based on the integration of geological and geophysical data on the example of the Bobrikov deposits of the Batyrbayskoye field in the Perm region. *Neftepromyslovoye delo*, 11(647), pp. 5–14. (In Russ.)
- Rakintseva I.A., Udalchikova N.V. (2002). Refinement of the geological model of the field based on lithofacies analysis (on the example of terrigenous deposits of the Visean stage of the Kylasovskoye field). *Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy = Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 8, pp. 23–27. (In Russ.)
- Reading H.G. (1987). Sedimentary environments and facies. Oxford; Boston: Blackwell, 626 p.
- Recommendations for the methodology for constructing geological models when calculating hydrocarbon reserves (2014). Moscow: FBU “GKZ”. (In Russ.)
- Rietveld H.M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22(1), pp. 151–152. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
- Rietveld H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, pp. 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- Ryabinkina N.N., Shadrin A.N. (2023). Conditions for the formation of Lower Carboniferous terrigenous deposits in the southern part of the Chernyshev Ridge. *Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika*, 18(1), pp. 103–117. (In Russ.)
- Stukova T.V. (2012). Palynological characteristics of the Tournaisian-Visean terrigenous deposits of the Perm Kama region. *Lethaea rossica. Rossiyskiy paleobotanicheskiy zhurnal = Lethaea rossica. The Russian Journal of Palaeobotany*, 6, pp. 32–45. (In Russ.)
- Sulima A.I., Plyusnin A.V., Pleshkov L.D., Trubin Ya.S., Timofeev V.D. (2021). Structure and stages of development of the sedimentary basin of the northeast of the East European Platform in the Proterozoic and Paleozoic based on long-term observations of geological sections and studies of deep wells. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Engineering of georesources*, 332(11), pp. 141–160. (In Russ.) <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/11/2928>
- Thomsen V. (2007). Basic fundamental parameters in X-ray fluorescence Spectroscopy, 22(5), pp. 46–50.
- Vasiliev P.V. (1937a). Types of erosion of coal seams and deposits of coal-bearing strata during its formation in the Kizelovsky coal region. *Razvedka nedr*, 24. (In Russ.)
- Vasiliev P.V. (1937b). On the rhythm of oscillatory movements and cyclicity in the deposition of sediments of the coal-bearing strata of the Kizelovsky Carboniferous region. *Razvedka nedr*, 23. (In Russ.)
- Vasiliev P.V. (1940). Kizelovsky coal district. In: Geology of coal deposits of the USSR. Moscow: Gostoptekhizdat, 4. (In Russ.)
- X-ray diffraction of the main types of rock-forming minerals (layered and framework silicates) (1983). Ed. V.A. Frank-Kamenetsky. Leningrad: Nedra, 359 p. (In Russ.)
- Young R.A. (ed.). (1993). The Rietveld Method. Oxford: Oxford Univ. Press, 308 p. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198555773.001.0001>
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2000). Fundamentals of lithochemistry. St. Petersburg: Nauka, 272 p. (In Russ.)

About the Authors

Aleksey V. Plusnin – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Head Senior Researcher, Tyumen State University
6, Volodarskogo st. 6, Tyumen, 625003, Russian Federation
e-mail: a.v.plyusnin@mail.ru

Alexander I. Sulima – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Department of Regional and Oil and Gas Geology, Perm State National Research University
15, Bukirev st., Perm, 614000, Russian Federation
e-mail: super.sulima2013@yandex.ru

Dmitry A. Staroselets – Postgraduate student, Tyumen State University
6, Volodarskogo st. 6, Tyumen, 625003, Russian Federation
e-mail: d_star1997@mail.ru

Elena M. Tomilina – Senior Lecturer, Department of Mineralogy and Petrography, Perm State National Research University
15, Bukirev st., Perm, 614000, Russian Federation
e-mail: tomilinaelena.psu@yandex.ru

Galina A. Isaeva – Head of the Mineralogical Research Division, Department of Complex Core Research (Kungur), Branch of OOO LUKOIL-Engineering PermNIPIneft in Perm 3A, Permskaya st., Perm, 614000, Russian Federation
e-mail: Galina.Isaeva@pnn.lukoil.com

Igor V. Afonin – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Research Laboratory of Structural Petrology and Minerageny, National Research Tomsk State University
36, Lenin Ave., Tomsk, 634050, Tomsk, Russian Federation
e-mail: heaven05@list.ru

Ivan S. Fedotov – Engineer, Mineralogical Research Division, Department of Complex Core Research (Kungur), Branch of OOO LUKOIL-Engineering PermNIPIneft in Perm 3A, Permskaya st., Perm, 614000, Russian Federation
e-mail: Ivan.Fedotov@pnn.lukoil.com

Evgenia S. Rabtsevich – Cand. Sci. (Chemistry), Research Engineer, Center for Collective Use “Analytical Center for Geochemistry of Natural Systems” of the Tomsk State University
36, Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russian Federation
e-mail: evgenia882-a@mail.ru

Dmitry M. Bobrov – Graduate student, Perm State National Research University
15, Bukirev st., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: dima.nerenberg@yandex.ru

Mikhail S. Sergeev – Head of the Department of Acceptance, Systematization, Primary Processing and Storage of Core of the Department of Integrated Core Research (Kungur), Branch of OOO LUKOIL-Engineering PermNIPIneft in Perm 3A, Permskaya st., Perm, 614000, Russian Federation
e-mail: Mikhail.Sergeev@pnn.lukoil.com

Manuscript received 28 July 2023;

Accepted 12 February 2024; Published 30 March 2024

Сравнительный анализ подходов к формированию институциональных рамок освоения меняющейся ресурсной базы добычи углеводородов (на примере высоковязких нефтей провинции Альберта (Канада) и Республики Татарстан (Россия))

В.А. Крюков^{1,2*}, Ю.А. Борисова²

¹Институт экономики и организации промышленного производства Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

Современная эволюция динамики структуры ресурсной базы углеводородов в различных регионах характеризуется, как правило, постепенным замещением традиционных источников более сложными. Последние в настоящее время относят к категории трудноизвлекаемых запасов (ТРИЗ). Процесс освоения и вовлечения в разработку ТРИЗ тесно связан с переходом на инновационный путь развития, созданием новых технологий, усилением роли локальных знаний, накоплением опыта работы с нетривиальными источниками сырья, а главное, с кооперацией усилий различных субъектов, вовлеченных как в научно-технологические процессы, так и собственно в разработку участков недр. Все вышеперечисленное невозможно вне формирования надлежащих институциональных рамок, имеющих региональную специфику. Одним из примеров реализованного в этой области подхода является канадская провинция Альберта. Определенный опыт в данной области имеется и в России – в Республике Татарстан. Сравнение исходных условий и подходов к освоению трудноизвлекаемых ресурсов углеводородов этих территорий показывает, что в рамках реализуемых подходов есть как общие, так и отличные особенности. Рассмотрение последних представляется важным с точки зрения выбора направлений формирования отечественной модели работы в данной области.

Ключевые слова: динамика ресурсной базы, институциональные рамки, трудноизвлекаемые ресурсы углеводородов, роль государства, кооперация усилий участников процесса освоения и добычи

Для цитирования: Крюков В.А., Борисова Ю.А. (2024). Сравнительный анализ подходов к формированию институциональных рамок освоения меняющейся ресурсной базы добычи углеводородов (на примере высоковязких нефтей провинции Альберта (Канада) и Республики Татарстан (Россия)). *Георесурсы*, 26(1), с. 71–77. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.6>

Введение

Нефтегазовый сектор России является одним из ключевых секторов экономики с точки зрения не только налоговых поступлений, но и той роли, которую он может играть в формировании и расширении применения новых как технологических, так и институциональных подходов. Последнее возможно только при создании условий, которые будут способствовать эффективному использованию меняющейся ресурсной базы. Высокий уровень выработанности ранее введенных в разработку традиционных месторождений, растущая сложность новых объектов добычи углеводородов создают объективные предпосылки для трансформации институциональной системы в рамках рассматриваемого сектора экономики (Борисова, 2023). Институциональная система включает в себя совокупность норм, правил и процедур, как формальных, так и неформальных (Шафраник, Крюков, 2016),

определяющих взаимодействие субъектов, вовлеченных в процесс освоения участков недр.

Современная ситуация структурной трансформации ресурсной базы углеводородов требует все большей вовлеченности в разработку более сложных участков, что обуславливает важность формирования надлежащих институциональных рамок, позволяющих преобразовать существующий ресурсный потенциал в реальные экономические активы. Перевод потенциальных ресурсов недр в реальные активы зависит не только от технологической составляющей, необходимой для их извлечения. Укоренившаяся традиционная модель российского нефтегазового сектора, основанная на экономии от масштаба, линейном взаимодействии и стадийности, оказывает сдерживающую роль для прогрессивного развития ресурсного потенциала и становится неэффективной по мере изменения условий ее функционирования в первую очередь с точки зрения характеристик «вовлекаемых в оборот источников сырья» (Крюков, 2016).

По данным Роснедр, на начало 2022 г. на категории запасов А+В1+С1 приходилось более 19,03 млрд т, а на категории В2+С2 – 12,2 млрд т¹. В то же время, согласно данным Министерства энергетики РФ, доля

* Ответственный автор: Валерий Анатольевич Крюков
e-mail: valkryukov@mail.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

трудноизвлекаемых запасов (ТРИЗ) составляет около 2/3 совокупных запасов России, при этом отмечается стабильный ежегодный прирост ТРИЗ, который оценивается в среднем в 3%. Наряду с вышеприведенной статистикой прогнозы Роснедр показывают, что экономически рентабельных запасов нефти хватит на 33 года, а технологически извлекаемых – на 39 лет². При этом прогнозируется восходящая динамика мирового спроса на нефть, который, по оценкам Международного энергетического агентства, к 2026 году составит 104,1 млн барр./сут³. Иные прогнозы экспертов показывают, что в перспективе до 2040 года спрос на нефть будет находиться в диапазоне 74–114 млн барр./сут, т.е. нефть сохранит за собой роль ведущего энергоносителя, а в структуре энергобаланса ископаемые виды топлива продолжают занимать более 70% (Новак, 2021). Именно эти обстоятельства формируют глобальную приоритетность освоения ТРИЗ для всей нефтяной промышленности.

Расхождение между ростом доли новых (нетрадиционных) источников углеводородов и формированием надлежащих институциональных рамок для их эффективного освоения в современных реалиях России находит, в частности, отражение и в том, что коэффициент извлечения нефти (КИН) неуклонно снижается. Решение видится не только в разработке и применении новых технологических решений, но и в создании гибкой, инновационно-ориентированной модели, сочетающей в себе современную экономику знаний, необходимый режим недропользования, инфраструктурные условия, а также учитывающей региональные особенности, социально-экономические, политические и экологические условия. К сожалению, в настоящее время и на практике, и в документах органов законодательной и исполнительной власти, когда речь идет об инновационных подходах к решению тех или иных проблем, как правило, неявно подразумевается исключительно технологическая сторона вопроса. В то время как в классическом понимании инновации – это результат (синергия) взаимодействия технологической и институциональной составляющих. В частности, это означает, что новое качество в динамике того или иного процесса может быть получено и при применении уже известных технологий, но в условиях и рамках новой институциональной системы. Возможно также и противоположное.

Практика наиболее успешных нефтегазовых регионов показывает, что синергетический эффект взаимодействия вышеперечисленных условий позволяет не только стабилизировать отмеченную ситуацию, но и обеспечить формирование мультипликативных эффектов. Это отчетливо видно, например, на опыте Канады и на тех фрагментах нового подхода, которые формируются в Республике Татарстан. Так, нефтегазовый сектор Канады является не только производителем ресурсов для потребления в других отраслях, но и крупнейшим заказчиком наукоемких и высокотехнологичных продуктов современных

отраслей. Такая роль нефтегазового сектора во многом обусловлена наличием гибкой и адекватной меняющимся условиям институциональной системы.

С учетом вышеотмеченного целью настоящей работы является определение приоритетных направлений формирования и развития отечественной модели освоения новых (нетрадиционных) источников углеводородов с учетом как имеющегося зарубежного опыта, так и отечественных особенностей работы с нетрадиционными объектами (Основы настоящего исследования представлены в магистерской диссертации Ю.А. Борисовой, М.: НИУ ВШЭ, 2023). Данные вопросы представляются чрезвычайно важными при решении более общей задачи – разработки отечественной модели социально-экономически эффективного освоения и использования природно-ресурсного потенциала нашей страны.

Освоение нефтеносных песков в Альберте (Канада): институциональные аспекты

Опыт наиболее развитого центра нефтяной промышленности Канады – провинции Альберта – доказывает, что надлежащие институциональные условия способствуют повышению эффективности освоения ТРИЗ, так и являются основой социально-экономического развития. Эффективное освоение нефтеносных песков Альберты, на долю которых приходится 97% ресурсной базы Канады⁴, вывело страну в число ведущих нефтедобывающих стран мира. В 2003 г. Канада вышла на вторую в мире позицию по нефтяным запасам, уступая лишь Саудовской Аравии. Причиной колоссального роста объема нефтяных запасов (по данным компании British Petroleum, в 1991 г. запасы нефти составляли лишь 40,1 млрд барр., однако к 2011 г. достигли 175,2 млрд барр.⁵) послужил научно-технологический прогресс в области поиска, разведки и разработки нефтеносных песков, добыча которых стала технически возможной и экономически эффективной. Создание новых технологических решений и их применение при добыче тяжелой нефти способствовали росту нефтеотдачи: при применении внутрипластовых методов показатель нефтеотдачи варьирует от 40% до 60%, при добыче открытым способом превосходит 90%⁶.

Разработка ресурсной базы провинции Альберта осложнена не только геологическими условиями, но и острой необходимостью применения с самого начала освоения и разработки залежей эффективных технологий охраны окружающей среды, что связано с колоссальным водопотреблением при извлечении высоковязких углеводородов. Нефтеносные пески характеризуются аномальной вязкостью и представляют собой смесь битума, песка, глины и воды, они залегают в недрах в твердом или вязком состоянии⁴, что требует сложных технологий разработки и последующей транспортировки. Поэтому рентабельность освоения таких залежей напрямую связана с методами и технологическими особенностями добычи, а также

¹ Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2021 году». (2022). М.: ФГБУ «ВНИМС», 626 с. <https://vims-geo.ru/ru/activity/iacp/russia/gosdokladi/>

² Стимулы для разведки ТРИЗ. (2023). ЦДУ ТЭК. https://www.edu.ru/tek_russia/articles/1/1145/

³ International Energy Agency. (2021). Market Report: Oil 2021. Analysis and forecast to 2026. https://iea.blob.core.windows.net/assets/1fa45234-bac5-4d89-a532-768960f99d07/Oil_2021-PDF.pdf

⁴ Government of Canada. What are the oil sands? (2020). <https://natural-resources.canada.ca/our-natural-resources/energy-sources-distribution/fossil-fuels/crude-oil/what-are-oil-sands/18089/>

⁵ BP (2012). Statistical Review of World Energy, 45 p. <http://www.doc88.com/p-1985959389118.html>

⁶ Canada: innovation is driving global investments. (2020). <https://connect2canada.com/2020/07/canadian-innovation-in-the-oil-and-gas-sector/>

сильно зависит как от цен, так и от результативности институциональной системы, прежде всего, от применяемой модели взаимодействия государства и компаний.

Так, «ценовой порог», обусловленный издержками добычи, является важнейшим фактором изменения объемов добычи и реализации нефтяных проектов. Например, на начало 2010 г. цена безубыточности достигала 75 долл. за баррель для новых месторождений нефтеносных песков⁷. Тем не менее благоприятная институциональная среда, сформированная как на национальном, так и на региональном уровнях и включающая в себя комплекс дополнительных условий освоения новых объектов, позволила значительно снизить этот порог сначала на этапе первоначального применения новых технологий (в рамках применения режима индивидуального налогообложения), затем за счет последующего их широкого применения (что связано с приходом в бизнес большого числа инновационно-ориентированных малых и средних компаний). Существенную роль сыграло также прямое участие провинции Альберта в развитии и реализации проектов в сфере научных исследований и разработки новых технологических решений. Как результат, суточная добыча Альберты начиная с 2010 г. увеличилась более чем в два раза⁸, а цена безубыточности вследствие применения новых технологий значительно снизилась (Cosbey et al., 2021).

Вполне закономерно, что опыт Альберты в отмеченной выше области получил международное признание. Так, реализованный в провинции подход при оценке международного индекса управления ресурсами получил 97 баллов из 100 возможных за качество институциональных условий в сфере регламентации и качества законодательных мер. Министерство энергетики провинции является ответственным за управление ресурсами, регулирует права на полезные ископаемые, контролирует эффективность налоговой системы на основе индивидуальных роялти, а регулятор энергетики на уровне провинции несет ответственность за весь процесс освоения ресурсов, иначе говоря, «обеспечивает безопасную, эффективную, упорядоченную и экологически ответственную разработку углеводородных ресурсов»⁹. Важно и то, что неотъемлемым инструментом для выстраивания результативного управления нефтегазовыми ресурсами является государственная система хранения и доступа к информации, содержащей комплексные знания о всех видах полезных ископаемых, при этом первостепенное внимание уделяется вопросам состояния окружающей среды. Так, например, ежегодно проводится мониторинг процесса рекультивации земель и своевременно отслеживаются нарушения со стороны добывающих компаний¹⁰. Предъявляемые экологические стандарты министерства провинции наряду с непрерывными инновациями на уровне компаний стимулируют технологические улучшения и повышение эффективности сложного и энергоемкого процесса освоения битуминозных песков. Результативность сформированных

условий подтверждается цифрами: за последнее десятилетие сокращение углеродных выбросов на баррель нефти, добытой из нефтеносных песков, составило 21%⁶.

Гибкость системы правового регулирования, учитывающая сложность разработки нефтеносных песков, отчетливо видна и в подходе к определению «степени нетрадиционности» углеводородных ресурсов, который не столько связан с конкретным объектом, сколько определяется взаимосвязью «технология добычи – тип горных пород»¹¹. О проработанности регулятивной составляющей освоения нетрадиционных объектов свидетельствует наличие ряда нормативно-правовых актов, нацеленных на стимулирование и формирование общественно-эффективного подхода к освоению участков недр (например, положение о платежах за нефтеносные пески, подход к оценке запасов битума, акт о консервации нефтеносных песков). Отметим также системный подход к регулированию процесса освоения нетрадиционных залежей: каждый этап освоения и последующей разработки углеводородов прописан в нормативно-правовой базе провинции.

Как и в мировой нефтегазовой промышленности, колоссальное влияние на развитие инновационного потенциала нефтегазового сектора при освоении и разработке нефтеносных песков оказывают условия налоговой среды, стимулирующие создание технологий, а также инновации при освоении новых все более сложных объектов. Налоговая система включает в себя множество стимулирующих инструментов, основным из которых является гибкая система роялти. Важно, что система роялти основана на индивидуальном подходе к каждому эксплуатационному объекту и учитывает не только внешние факторы, но и используемую технологию добычи, продуктивность скважин, этап освоения месторождения, качество извлекаемых углеводородов¹². Согласно разъяснениям правительства провинции, «каждый проект по добыче нефтеносных песков уникален, доходы и расходы зависят от конкретного проекта»¹³.

Следует отметить, что особую роль в эффективности всей рассматриваемой системы освоения нефтеносных песков в провинции Альберта играет весьма разнообразная организационная структура участников – наличие значительного числа как добывающих (причем с доминирующим количеством малых и средних локальных участников, что важно для реализации механизма перетока знаний), так и нефтесервисных компаний самой различной специализации. Разнообразие состава участников нефтегазового сектора Альберты подтверждает рис. 1: наряду с крупными компаниями, такими как «Канадские природные ресурсы» (CNRL) и Cenovus Energy, участвует и значительное число более мелких недропользователей.

Крайне важным является тесная кооперация усилий бизнеса, государства и научно-образовательного сектора. К примеру, государство формирует «запускающий» импульс – развитие научных исследований фундаментального характера (в области физики и химии), в то время как компании создают и развивают технологии на основе выявленных физических и химических закономерностей.

⁷ Why the oilsands' weaknesses are turning into strengths: Heather Exner-Pirot in the Hub. (2023). <https://macdonaldlaurier.ca/oilsands-weaknesses-turning-into-strengths/>

⁸ Canada Energy Regulator. (2021). Canada's Energy Future 2021, 90 p. <https://www.cer-rec.gc.ca/en/data-analysis/canada-energy-future/2021/>

⁹ Alberta Energy Regulator. Who we are. <https://www.aer.ca/providing-information/about-the-aer/who-we-are>

¹⁰ Alberta environment and parks. Oil Sands Mine Reclamation and Disturbance Tracking by Year <http://osip.alberta.ca/library/Dataset/Details/27>

¹¹ Alberta Energy Regulator. (2012). Regulating unconventional oil & gas in Alberta. A Discussion Paper, 30 p. https://static.aer.ca/prd/documents/projects/URF/URF_DiscussionPaper_20121217.pdf

¹² Government of Alberta. Oil sands royalties – Overview. <https://www.alberta.ca/royalty-oil-sands>

¹³ Government of Alberta. Oil sands royalties – Overview. <https://www.alberta.ca/royalty-oil-sands>

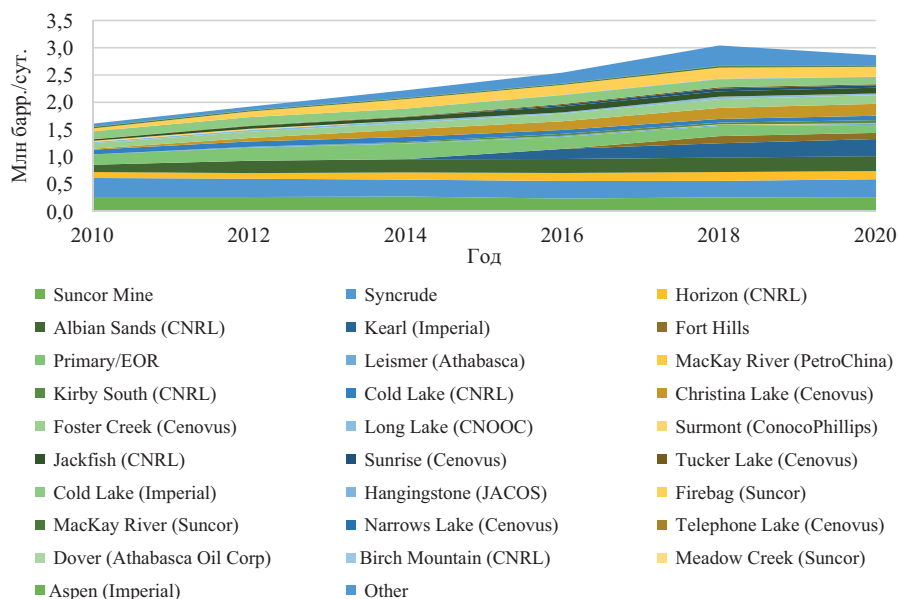


Рис. 1. Динамика добычи нефтеносных песков в разрезе крупнейших проектов, по данным (Canada's Energy Futures 2021 Fact Sheet: Oil Sands. <https://www.cer-rec.gc.ca/en/data-analysis/canada-energy-future/2021oilsands/>)

В качестве примера можно привести также и канадский инновационный альянс нефтеносных песков (COSIA), который представляет собой беспрецедентный уровень сотрудничества между конкурентами в области формирования и реализации развития отрасли на принципах устойчивого развития¹⁴. В свою очередь, например, геологическая служба Канады содействует инновационному развитию частных нефтегазовых компаний в рамках научно-исследовательских консультаций по вопросам изучения и разработки недр.

Добыча углеводородов для провинции Альберта не является самоцелью. Значительную роль играет то, что вся институциональная система нацелена на создание социально-экономической ценности за счет и в рамках процедур соучастия различных компаний на разных стадиях как добычи, так и распределения эффектов¹⁵. Так, например, с точки зрения межотраслевого и межрегионального взаимодействия показательно, что каждое рабочее место в нефтегазовом секторе Альберты, главным образом в индустрии нефтеносных песков, создает 2,5 «косвенных» рабочих места в других отраслях и видах деятельности по всей Канаде¹⁶.

На примере провинции Альберта отчетливо видно, что система освоения и разработки нефтеносных песков и получения социально-экономических эффектов от этого является результатом длительного, последовательного и целенаправленного взаимодействия всех участвующих сторон.

Формирование модели освоения ТРИЗ в Республике Татарстан

Общность провинции Альберта и Республики Татарстан заключается в схожей степени сложности той

ресурсной базы, которая играет все более значительную роль при определении направлений развития нефтегазового сектора. При этом Республика Татарстан имеет более длительный период развития нефтегазовой промышленности, а также традиции и уникальные компетенции в решении возникающих научно-технологических и организационно-экономических проблем. На территории республики сосредоточены колоссальные объемы ТРИЗ, доля которых достигает 84%¹⁷. В свою очередь, тяжелая высокосернистая нефть повышенной вязкости составляет большую часть этих запасов. Согласно различным оценкам, ресурсный потенциал сверхвязкой нефти (СВН) Татарстана варьируется от 1 до 7 млрд т, однако в среднем только около 10–12% добываемой в год нефти приходится на СВН¹⁸.

Как и недр Альберты, недр Татарстана отличаются как высокой степенью изученности, так и высокой степенью истощенности вовлеченных ранее в разработку крупных месторождений традиционного типа. Степень разведанности ресурсной базы Татарстана составляет 84,43%¹⁹.

Как и в канадской Альберте, в Татарстане освоение и разработка новых типов залежей базируется на применении семейства технологий SAGD (Steam Assisted Gravity Drainage – термогравитационное дренирование пласта), в основе которых лежит «разогрев» залежи с целью снижения вязкости нефти и повышения ее текучести. Особенностью семейства данных технологий является их высокая энергоемкость. Сравнение эксплуатационных и капитальных затрат при применении технологии SAGD с аналогичными показателями традиционной добычи углеводородов показывает, что показатели SAGD выше соответственно в 4 и 3 раза. (Крюков и др., 2022).

¹⁴ Innovative solutions for sustainable oil. Annual report. Cosia. (2020). https://cosia.ca/about/annual_reports

¹⁵ Government of Alberta. (2009). Responsible actions: a plan for Alberta's oil sands, 49 p. <https://open.alberta.ca/publications/9780778580546>

¹⁶ CAPP. (2022). Canada's Oil Sands, 57 p. <https://www.capp.ca/wp-content/uploads/2022/04/Oil-Sands-Fact-Book-Web-404519.pdf>

¹⁷ Стратегия развития топливно-энергетического комплекса Республики Татарстан на период до 2030 года. В ред. Закона РТ от 06.08.2019 N 62-ЗРТ. <https://docs.cntd.ru/document/428595087#>

¹⁸ Тяжелая задача: Татарстан нарастит объемы добычи сверхвязкой нефти. (2020). <https://rt.rbc.ru/tatarstan/26/08/2020/5f4642b69a79475acc168d42>

¹⁹ Справка о состоянии и перспективах использования минерально-сырьевой базы республики Татарстан на 15.03.2021 г. ФГБУ «ВСЕГЕИ». (2021). <https://www.rosnedra.gov.ru/data/Fast/Files/202104/0d7902ff118308f4bc272cdb94c47d02.pdf>

Для нефтегазового сектора Республики Татарстан решению рассматриваемой задачи содействует наличие не только значительной практики освоения ресурсной базы повышенной сложности, но и опыта формирования элементов благоприятной институциональной среды на региональном уровне.

Среди ключевых ее составляющих, которые способствуют эффективному освоению новых типов эксплуатационных объектов, можно выделить, например, адаптацию организационной структуры нефтегазового рынка – гибкое разделение функций между компанией-лидером ПАО «Татнефть» и малыми и средними компаниями. Подобное распределение функций отражается на объемах добычи нефти, что видно на рис. 2.

Ранее мы уже отмечали, что «Республика Татарстан является первым и пока единственным субъектом Федерации, создавшим относительно благоприятные условия для малых нефтедобывающих предприятий, где эта проблема получила статус государственной» (Шафраник, Крюков, 2016). Немаловажную роль играет и та форма продуктивного диалога, который ведется между различными ветвями региональной власти и ПАО «Татнефть». К его особенностям относится открытость и высокий уровень информационной прозрачности²⁰. В основе подобных конструктивных и деловых отношений лежит как обоюдное взаимопонимание в части ответственности за состояние дел в социально-экономической сфере республики, так и присутствие Республики Татарстан в качестве ведущего акционера компании.

Таким образом, можно отметить, что в Республике Татарстан сформированы и получают развитие отдельные чрезвычайно важные фрагменты институциональной системы, ориентированной на социально-экономически эффективное освоение нефтегазовых ресурсов. В то же время пока остаются открытыми такие вопросы, как научно-технологическое регулирование процессов освоения и разработки новых и традиционных высокой степени зрелости типов залежей. Среди причин можно выделить: а) проблемы формирования работающего взаимодействия по линии «новые, истощенные залежи – учет индивидуальных особенностей объектов при налогообложении»; б) эффективность «процесса обучения» – снижение издержек по мере накопления опыта и запуска синергии взаимодействия разных компаний (крупных, малых и средних).

В целом формирование модели освоения и разработки новых типов залежей СВН находится, тем не менее, на начальной стадии. Это связано с тем, что «запуск» модели работы с СВН и ее переход на устойчивое функционирование в значительной степени определяются взаимодействием по линии «налоги – технологии». Представляется целесообразным усиление роли налогообложения на основе НДД (налога на дополнительный доход)²¹. Развитие налогообложения в сторону его индивидуализации позволит лучше учесть особенности как отдельных объектов, так и подходов к их освоению и разработке. Принятые

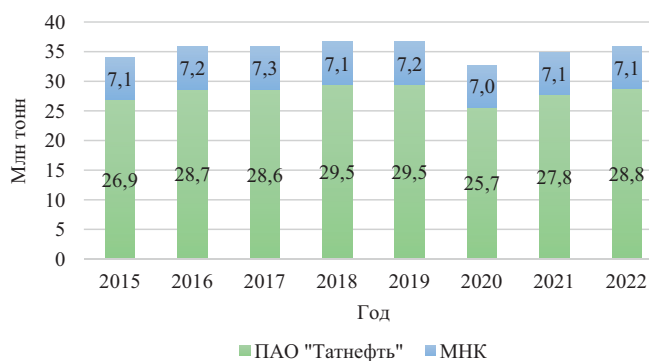


Рис. 2. Распределение объемов добычи нефти между ПАО «Татнефть» и МНК (составлено на основе данных годовых отчетов ПАО «Татнефть» (<https://www.tatneft.ru/aksioneram-i-investoram/raskritie-informatsii/godovie-otcheti>) и стратегии развития топливно-энергетического комплекса региона и Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан на период до 2030 года (<https://docs.cntd.ru/document/428595087#>))

в 2020 году поправки – отказ от льгот по НДС (налогу на добычу полезных ископаемых) в зависимости от вязкости нефти (в рамках изменений, внесенных в главу 26 части второй Налогового кодекса), – отодвинули «запуск» процесса формирования отечественной модели освоения и разработки объектов СВН (Мосоян, 2021).

Выводы

Проблемы эффективного освоения и разработки новых типов залежей и объектов тесно взаимосвязаны и имеют комплексный характер. Среди важнейших проблемных особенностей выделим точечный характер стимулирующих мер. К примеру, налоговое стимулирование имеет весьма обобщенный характер и не учитывает специфические особенности многих объектов. Актуальным вопросом является необходимость отмеченной нами синхронизации технологического и налогового регулирования. Не менее значимо и поощрение кооперации усилий участников процесса освоения новых объектов. Тот подход, который сложился и практикуется до настоящего времени и который базируется на принципе «один объект – один недропользователь», не отвечает отмеченной выше цели роста социально-экономической отдачи процесса освоения нефтегазовых ресурсов. Опыт провинции Альберта со всей очевидностью показывает, что кооперация малых и средних компаний не только снижает риски каждой из них, но и способствует формированию значительного синергетического эффекта. Пример и провинции Альберта, и Республики Татарстан показывает, что при освоении новых источников углеводородов стремительно возрастает роль локальных знаний и навыков.

В основе модели социально-экономически эффективного освоения и разработки новых типов объектов лежит формирование и развитие отечественного научно-технологического потенциала на региональном уровне. Наличие в Республике Татарстан фрагментов подхода освоения новых типов объектов вполне может послужить основой для формирования отечественного подхода в российском нефтегазовом секторе. В числе важнейших шагов нам представляются значимыми:

²⁰ Объединяем усилия. Достигаем цели. Интегрированный годовой отчет Компании «Татнефть» (2021). <https://www.tatneft.ru/userfiles/files/2021.pdf>

²¹ Госдума приняла в III, окончательном чтении нормы, предусматривающие возможность перевода с 1 января 2024 года участков углеводородов с запасами вязкой и сверхвязкой нефти на налог на дополнительный доход (НДД). Нормы были оформлены как поправки ко II чтению закона о реализации отдельных положений основных направлений налоговой политики. <https://tass.ru/ekonomika/18328877>

- выход за рамки стадии добычи и рассмотрение всей цепочки – от научных основ и производства оборудования до переработки получаемой высоковязкой и высокосернистой нефти;
- отход от доминирования чисто фискальных мер стимулирования и рассмотрение возможности их использования в тесной взаимосвязи с динамикой «процесса обучения» применения новых технологий и новых форм взаимодействия всех участников процесса создания социально-экономической ценности;
- расширение рамок и масштабов кооперационных связей всех участников процесса освоения и использования потенциала новых участков недр (государства, крупных компаний-лидеров, малых и средних добывающих компаний, высокотехнологичных сервисных участников и др.); как следствие, переход к модели «открытых инноваций» как в случае СВН, так и традиционных залежей и месторождений, находящихся на стадии высокой степени зрелости освоения ресурсной базы (Кузмичев, 2012).

Литература

- Борисова Ю.А. (2023). Сравнительный анализ подходов к формированию институциональных рамок освоения меняющейся ресурсной базы добычи углеводородов (на примере высоковязких нефтей провинции Альберта (Канада) и Республики Татарстан (Россия)). *Дис. ... магистр. экон. наук.* М.: НИУ ВШЭ, 103 с.
- Крюков В.А. (2016). О формировании системы регулирования нацеленной на освоение более сложных и менее традиционных источников углеводородного сырья. *Георесурсы*, 18(4), с. 261–270. <https://doi.org/10.18599/grs.18.4.3>
- Крюков В.А., Миляев Д.В., Душенин Д.И., Савельева А.Д., Скузоватов М.Ю. (2022). Генерация новых знаний в ресурсном

секторе экономики. *Проблемы прогнозирования*, (3), с. 28–41. <https://doi.org/10.47711/0868-6351-192-28-41>

Кузмичев Н.П. (2012). Некоторые проблемы инновационного развития нефтяной отрасли промышленности Татарстана. *Георесурсы*, (4), с. 37–43.

Мосоян М. (2021). Вязкая нефть: возвращение в бизнес-план. *Нефтегазовая вертикаль*, (7), с. 32–36.

Новак А.В. (2021). Будущее российской нефти в эпоху энергоперехода. *Энергетическая политика*, (12), с. 4–13. https://doi.org/10.46920/2409-5516_2021_12166_4

Шафраник Ю.К., Крюков В.А. (2016). Нефтегазовый сектор России: трудный путь к многообразию. М.; Новосибирск; Тюмень: Перо, 272 с.

Cosbey A., Sawyer D., Stiebert S. (2021). In Search of Prosperity: The role of oil in the future of Alberta and Canada. Winnipeg, Canada: Int. Institute for Sustainable Development, 95 p. <https://www.iisd.org/system/files/2021-05/search-prosperity-oil-alberta-canada.pdf>

Сведения об авторах

Валерий Анатольевич Крюков – доктор экон. наук, профессор, академик РАН, директор Института экономики и организации промышленного производства Сибирского отделения РАН; профессор, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

Россия, 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, д. 17
e-mail: kryukov@ieie.nsc.ru

Юлия Алексеевна Борисова – магистр экон. наук, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

Россия, 119017, Москва, ул. Малая Ордынка, д. 17
e-mail: YBorisova98@mail.ru

Статья поступила в редакцию 09.09.2023;

Принята к публикации 24.01.2024; Опубликовано 30.03.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Comparative Analysis of Approaches to the Formation of an Institutional Framework for the Development of a Changing Resource Base for Hydrocarbon Production (on the Example of High-viscosity Oils in Alberta (Canada) and the Republic of Tatarstan (Russia))

V.A. Kryukov^{1,2}, Y.A. Borisova²*

¹*Institute of Economics and Industrial Engineering of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*

²*National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russian Federation*

*Corresponding author: Valeriy A. Kryukov, e-mail: valkryukov@mail.ru

Abstract. The modern evolution of the dynamics of the structure of the hydrocarbon resource base in various regions is characterized, as a rule, by the gradual replacement of traditional sources with more complex ones. The latter are currently classified as hard-to-recover reserves (HTRR). The process of mastering and involvement in the development of HTRR is closely related to the transition to an innovative path of development, the creation of new technologies, the strengthening of the role of local knowledge, the accumulation of experience working with non-trivial sources of raw materials, and most importantly, with the efforts cooperation of various participants involved both in scientific and technological processes and in the development of subsurface areas. All of the above is impossible without the formation of an appropriate institutional framework with regional specifics.

One example of an approach implemented in this area is the Canadian province - Alberta. There is also some experience in this field in Russia – in the Republic of Tatarstan. In a comparison with the initial conditions and approaches to the development of hard-to-recover hydrocarbon resources in these territories shows that there are both common and distinct features within the framework of the implemented approaches. Consideration of the latter is important from the point of view of choosing the directions for the formation a domestic working model in this area.

Keywords: dynamics of the resource base, institutional framework, hard-to-recover hydrocarbon resources, the role of the state, cooperation of efforts of participants in the process of development and production

Recommended citation: Kryukov V.A., Borisova Y.A. (2024). Comparative Analysis of Approaches to the Formation of an Institutional Framework for the Development of a Changing Resource Base for Hydrocarbon Production (on the Example of High-viscosity Oils in Alberta (Canada) and the Republic of Tatarstan (Russia)). *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 71–77. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.6>

References

- Borisova Yu.A. (2023). Comparative Analysis of Approaches to the Formation of an Institutional Framework for the Development of a Changing Resource Base for Hydrocarbon Production (on the Example of High-viscosity Oils in Alberta (Canada) and the Republic of Tatarstan (Russia)). Master thesis. Moscow: NRU HSE, 103 p. (In Russ.)
- Cosbey A., Sawyer D., Stiebert S. (2021). In Search of Prosperity: The role of oil in the future of Alberta and Canada. Winnipeg, Canada: Int. Institute for Sustainable Development, 95 p. <https://www.iisd.org/system/files/2021-05/search-prosperity-oil-alberta-canada.pdf>
- Kryukov V.A. (2016). The formation of regulation system aimed to develop more complex and less conventional hydrocarbon sources. *Georesursy = Georesources*, 18(4), pp. 261–270. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.18.4.3>
- Kryukov V.A., Milyaev D.V., Dushenin D.I., Savel'eva A.D. and Skuzovatov M.Yu. (2022). Generation of new knowledge in the resource sector of the economy. *Problemy prognozirovaniya*, (3), pp. 28–41. (In Russ.) <https://doi.org/10.47711/0868-6351-192-28-41>
- Kuzmichev N.P. (2012). On certain problems of the innovative-oriented development of the oil industry of Republic Tatarstan. *Georesursy = Georesources*, (4), pp. 37–43. (In Russ.)

Mosoyan M. (2021). Viscous oil: return to the business plan. *Neftegazovaya vertikal*, (7), pp. 32–36. (In Russ.). <https://ngv.ru/articles/vyazkaya-neft-vozvrashchenie-v-biznes-plan/>

Novak A.V. (2021). The future of Russian oil in the era of energy transition. *Energeticheskaya politika*, (12), pp. 4–13. (In Russ.) https://doi.org/10.46920/2409-5516_2021_12166_4

Shafranik Yu.K., Kryukov V.A. (2016). Russian oil and gas sector: a difficult path to diversity. Moscow: Novosibirsk: Tyumen: Pero, 272 p. (In Russ.)

About the Authors

Valeriy A. Kryukov – Dr. Sci. (Economics), Professor, Director, Institute of Economics and Industrial Engineering of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; Professor, National Research University Higher School of Economics

17, Ac. Lavrentiev ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: kryukov@ieie.nsc.ru

Yulia A. Borisova – Master of Economic Sciences, National Research University Higher School of Economics

17, Malaya Ordynka St., Moscow, 119017, Russian Federation

e-mail: YBorisova98@mail.ru

*Manuscript received 9 September 2023;
Accepted 24 January 2024; Published 30 March 2024*

Идентификация компонентного состава твердой углеводородной фазы в пласте и оценка ее влияния на поведение подвижного флюида баженовской свиты в процессе разработки залежи

Т.С. Ющенко^{1*}, И.А. Санникова¹, М.Г. Кульков², А.И. Брусиловский^{1,3}, Г.Т. Салахидинова²,
А.Э. Алиев², А.Е. Гаврилов¹

¹Газпром нефть, Санкт-Петербург, Россия

²НАЦ РН им. В.И. Шпилемана, Ханты-Мансийск, Россия

³Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

В работе проведена идентификация компонентного состава исходной пластовой углеводородной (УВ) системы баженовской свиты, а также оценка влияния наличия тяжелой твердой УВ-фазы (битума) в пласте на добычу подвижных флюидов с применением методов PVT-моделирования. Описаны необходимые эксперименты для определения компонентного состава до фракции C_{81+} и PVT-свойств пластового подвижного флюида, отобранного из скважины, и экстракта битумоидов из породы, представлены их результаты. Кроме того, установлены свойства УВ-фракций до C_{81+} в зависимости от молекулярной массы для PVT-моделирования (выполнено расширение таблицы Катца – Фирузабади). Получена оценка соотношения связанной и свободной нефти в составе исходной пластовой системы. На основе данных геохимических исследований пластового флюида и битумоида изучен компонентный состав исходной системы (на примере баженовской свиты) с помощью пиролиза горной породы.

На базе результатов исследований проб пластового подвижного флюида построена и адаптирована PVT-модель для оценки свойств исходной пластовой УВ-системы с настройкой на долю твердой фазы в пласте при начальных пластовых условиях. На основе PVT-модели изучено влияние наличия твердой фазы в составе пластовой системы на поведение подвижного УВ-флюида при разработке залежи на истощение, а также на применение методов увеличения нефтеотдачи (закачки попутного нефтяного газа и тепловых методов воздействия на пласт).

Ключевые слова: баженовская свита, PVT-модель, битумоид, пластовая углеводородная система, лабораторные исследования, геохимические исследования

Для цитирования: Ющенко Т.С., Санникова И.А., Кульков М.Г., Брусиловский А.И., Салахидинова Г.Т., Алиев А.Э., Гаврилов А.Е. (2024). Идентификация компонентного состава твердой углеводородной фазы в пласте и оценка ее влияния на поведение подвижного флюида баженовской свиты в процессе разработки залежи. *Георесурсы*, 26(1), с. 78–99. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.7>

Введение

В рамках проводимых нами работ по идентификации компонентного состава исходной пластовой системы баженовской свиты тяжелую углеводородную (УВ) часть, которая остается неподвижной в пласте, но при этом находится в термодинамическом равновесии с подвижным флюидом, условно называем битумом. В практическом плане под термином «битум» в настоящей работе мы будем иметь в виду остаточные нефтяные углеводороды, которые можно будет извлечь при эксплуатации скважин термическими методами увеличения нефтеотдачи (ТМУН), методами гидроразрыва пласта (ГРП) они не извлекаются. Углеводороды в составе битума представлены преимущественно смолисто-асфальтеновыми компонентами и высокомолекулярными парафинами, находящимися в закрытых порах либо удерживаемыми сорбционными

силами на поверхности керогена баженовской свиты или капиллярными силами в порах и трещинах ГРП баженовской свиты.

Хлороформенный экстракт из пород баженовской свиты (ХБА – хлороформенный битумоид, далее битумоид) содержит углеводороды, которые могут быть извлечены методами ГРП (наиболее легкие компоненты) и ТМУН (преимущественно описанный выше битум). Для 10 образцов экстрактов баженовской свиты исследуемой скважины был проведен групповой и биомаркерный анализ, по результатам которого установлено, что сингенетичные и эпигенетичные УВ (битумоидный коэффициент β от 13 до 50) были сгенерированы органическим веществом морского генезиса, накапливающегося в морских/озерных обстановках с повышенным содержанием серы (рис. 1А). Зрелость органического вещества (ОВ) соответствует начальной стадии главной фазы нефтеобразования (рис. 1Б).

При разработке залежей высокоуглеродистых материнских пород («нефтяных сланцев») в пласте, кроме подвижного флюида, в термодинамическом равновесии может находиться битум (Мурадов и др., 2018). Наличие битума будет влиять на фазовое поведение и PVT-свойства

* Ответственный автор: Тарас Сергеевич Ющенко
e-mail: Yuschenko.TS@gazprom-neft.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

пластового подвижного флюида в процессе разработки залежи как на истощение, так и с использованием различных методов увеличения нефтеотдачи (МУН) (Черемисин и др., 2022). Степень влияния будет зависеть и от количества битума в пласте, и от его PVT-свойств. Изучение влияния битума на поведение пластового флюида и его оценка проводились в работах (Chen et al., 2010; Al Solial et al., 2023). Отметим, что совместный учет результатов термодинамических и геохимических исследований пластовых флюидов с применением PVT-моделирования ранее не проводился, несмотря на актуальность для нефтегазовой отрасли в связи с активной разработкой месторождений сланцевой нефти.

Для идентификации компонентного состава и PVT-свойств исходного пластового УВ-флюида с учетом битума требуется проведение ряда лабораторных термодинамических, физико-химических и геохимических исследований проб пластового подвижного флюида и породы из одной скважины, т.к. их составы по площади могут сильно различаться (Ugruyunov et al., 2022; Соболева, 2017; Козлова и др., 2015). Это:

- исследование компонентно-фракционного УВ-состава до C_{81+} и термодинамические исследования в PVT-бомбе глубинных или рекомбинированных проб пластового подвижного флюида;
- экстракция битумоида из образцов горных пород, исследование компонентно-фракционного УВ-состава до C_{81+} и общих физико-химических свойств битумоидов;
- пиролиз образцов пород с увеличенным числом ступеней нагрева.

Кроме того, сюда входят построение PVT-модели и ее адаптация.

Таким образом, целью настоящей работы является идентификация начального компонентного состава пластовой углеводородной системы баженовской свиты с учетом твердой фазы, а также оценка влияния твердой фазы на поведение подвижного флюида при разработке месторождения с помощью методов PVT-моделирования.

Основными задачами являлись:

- разработка методики идентификации доли битума в составе исходной пластовой УВ-системы

на основе анализа геохимических исследований ОБ горных пород и флюидов;

- определение компонентного состава исходного пластового УВ-флюида до C_{81+} с учетом битума и расчет свойств всех фракций;
- создание и адаптация PVT-модели исходной пластовой УВ-системы с использованием трехпараметрического кубического уравнения состояния Пенга – Робинсона (Peng, Robinson, 1976; Pénéloux et al., 1982);
- расчет влияния наличия битума на свойства подвижного флюида в процессе разработки на истощение и при использовании МУН по закачке попутного нефтяного газа (ПНГ) и теплового воздействия.

Аналитические исследования органического вещества образцов породы и нефти

При бурении пилотного ствола скважины был проведен полный отбор керна из интервала баженовской свиты и выполнены пиролитические исследования по методу Rock-Eval с шагом три образца на метр. Для настоящего исследования из того же интервала была отобрана проба устьевой нефти (далее нефть), а также дополнительно отобраны еще два образца породы (далее образец № 1 и образец № 2) с целью выделения из них органических экстрактов (битумоидов). Для образца нефти и экстрактов, выделенных из породы, проведен комплекс исследований – измерение плотности и молекулярной массы, SARA-анализ группового состава, а также определение компонентно-фракционного состава УВ до C_{81+} .

Образцы породы для выполнения пиролитического анализа и экстракции предварительно измельчали до размера частиц менее 500 мкм. Образец нефти перед исследованием обезвоживали.

Пиролитический анализ образцов горных пород

Исследование выполнено с помощью пиролизатора HAWK Resource Workstation (Wildcat Technologies, США), при этом для образцов пород до экстракции применялся метод программируемого нагрева с увеличенным количеством температурных ступеней ПАМ (Petroleum

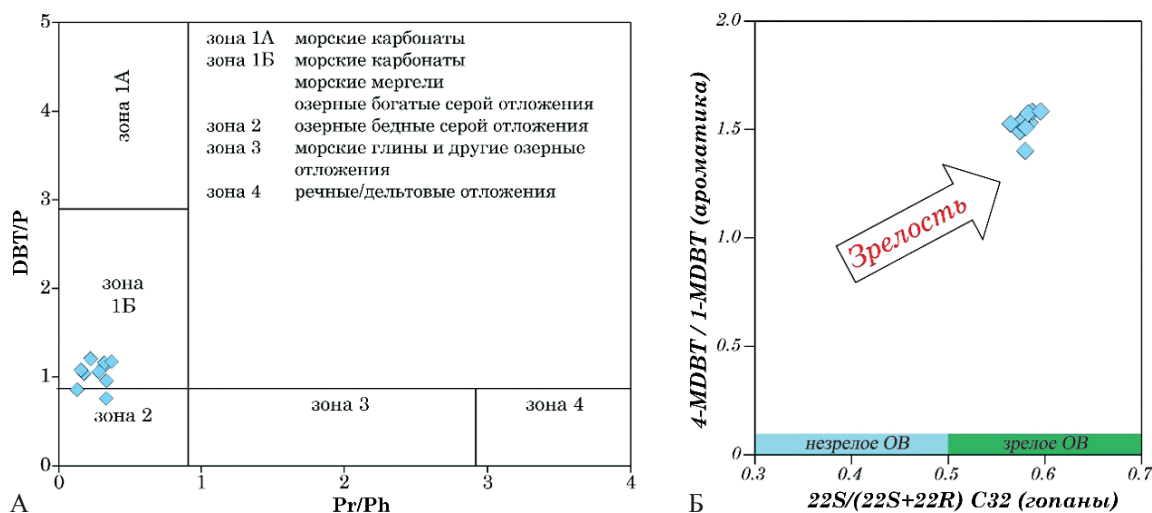


Рис. 1. Соотношение биомаркерных коэффициентов, характеризующих генезис углеводородов в интервале баженовской свиты: А – распределение коэффициентов DBT/PHEN и Pr/Ph, Б – распределение ароматических и гопановых показателей зрелости

Assessment Method (Maende et al., 2017)): I) нагрев от 50 °C до 100 °C (изотерма 5 мин); II) изотерма при 100 °C 5 мин; III) нагрев от 100 °C до 180 °C (изотерма 5 мин); IV) нагрев от 180 °C до 350 °C (изотерма 5 мин); V) нагрев от 350 °C до 650 °C (изотерма 5 мин), в процессе которых, согласно данным разработчика метода, происходит последовательная термодесорбция групп УВ C₄–C₅ (параметр Oil-1), C₆–C₁₀ (параметр Oil-2), C₁₁–C₁₉ (параметр Oil-3), C₂₀–C₃₆ (параметр Oil-4), а на последней ступени образование УВ-продуктов крекинга керогена и более высокомолекулярных C₃₇₊ компонентов (параметр K-1). В классическом методе BULK при реализации температурной программы всего в три ступени считается, что в величины интенсивности пика S₂ и его температуры на максимуме основной вклад вносят продукты пиролиза керогена, но для нефтяных сланцев также может быть значительной доля тяжелых УВ и смолисто-асфальтеновых компонентов, имеющих близкие к керогену пиролитические характеристики (Калмыков, 2016). Поэтому предлагаемое разработчиками метода РАМ увеличение количества температурных ступеней до 5, особенно в области десорбции и крекинга высокомолекулярных соединений, позволяет добиться более четкого разделения новообразованных углеводородов от продуктов крекинга керогена (Maende et al., 2017; Beti, Ring, 2019).

Для образцов после экстракции выполнен дополнительный пиролитический анализ в режиме BULK для контроля полноты извлечения битумоида, а также для оценки количества наиболее тяжелой части битумоида для дальнейшего определения состава пластовой смеси.

По данным пиролиза образцов после экстракции по выборке, охватывающей весь разрез баженовской свиты в исследованной скважине, содержание общего органического углерода (параметр TOC) и величина остаточного генерационного потенциала (параметр HI, или водородный индекс) варьируют в широких диапазонах от 1,5% до 19,7% (среднее 8,6%) и от 277 до 915 мг УВ/г ТОС (среднее 629 мг УВ/г ТОС). Температура, при которой регистрируется концентрационный максимум

продуктов пиролиза керогена (параметр T_{max}), меняется в пределах 433–446 °C (среднее значение 438 °C).

При характеристике ОВ пород исследованной выборки по водородному индексу с использованием традиционных границ выделения ОВ I и II типа (более 600 и 300–600 мг УВ/г ТОС соответственно) (Peters, Cassa, 1994) установлено, что только треть образцов относится ко II типу, а остальные характеризуются повышенными значениями HI (от 601 до 915 при среднем 691 мг УВ/г ТОС), что, на первый взгляд, является не совсем характерным для пород БС (рис. 2А) (Конторович и др., 1998; Лопатин, Емец, 1999). В то же время известны работы (Самойленко, 2011; Волков и др., 2016), в которых на основе анализа большого массива пиролитических и минералогических исследований кернового материала показано, что ОВ баженовской свиты может быть представлено также I и I–II типами с характерными высокими значениями HI, как и для большей части, рассматриваемой в настоящей работе выборки образцов. Кроме того, обработка пиролитических данных показала, что образцы основной части выборки (HI > 600 мг УВ/г ТОС) в значительно большей мере обогащены ОВ – средняя величина ТОС составляет 10,6 мас. % против 4,6 мас. % в образцах с HI до 600 мг УВ/г ТОС. Подобная дифференциация образцов прослеживается и по средним значениям кислородного индекса (параметр OI), который наряду с водородным индексом характеризует фациально-генетический тип ОВ – у основной части выборки значения параметра существенно ниже (2,4 мг CO₂/г ТОС) в сравнении с 7,1 мг CO₂/г ТОС для оставшейся части образцов. Точное определение типа ОВ для образцов с повышенными значениями HI в рассматриваемой скважине не проводилось из-за отсутствия необходимой дополнительной информации и не входило в задачи настоящего исследования.

В целом по исследованному разрезу повышенная средняя величина остаточного генерационного потенциала при невысоком среднем значении параметра T_{max} свидетельствует о низкой степени преобразования ОВ пород и, как следствие, о повышенном содержании

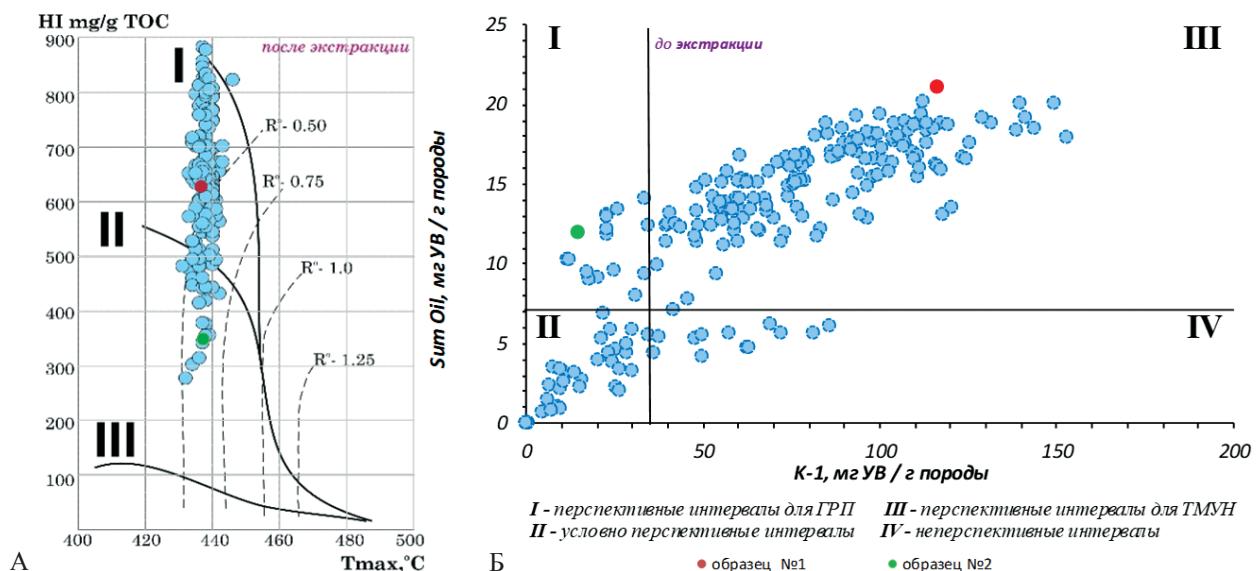


Рис. 2. Модифицированная диаграмма Ван Кревелена (А) и типы перспективных интервалов для исследованных образцов баженовской свиты (Б)

смолисто-асфальтеновых веществ в пласте, соответственно, данные породы будут наиболее перспективными для применения ТМУН, чем для проведения ГРП (рис. 2Б) (Spasennykh et al., 2021).

Детализированные результаты пиролиза по образцам породы № 1 и № 2 представлены в табл. 1 и выделены на общей выборке по исследованному разрезу на рис. 2, откуда видно, что первый из них является представительным для основной группы образцов с повышенными значениями НИ, ОВ которых представлено I и I-II типами, а второй образец соответствует меньшей части выборки с ОВ II типа. Значимо и отличие данных образцов по соотношению термодесорбируемых до 350 °С групп УВ (параметр SumOil) и продуктов термокрекинга керогена при нагреве на ступени 350–600 °С (параметр K-1).

Образец № 1 в значительно большей степени обогащен ОВ, что прослеживается по высоким значениям параметров SumOil, K-1, ТОС. Параметр T_{max} после экстракции у обоих образцов низкий (437–438 °С), что в первом приближении одинаково характеризует их как находящиеся на начальном этапе главной фазы нефтеобразования, но при оценке по комплексу пиролитических параметров ($T_{max} - NI - GOC/TOC \times 100\%$), предлагаемых в работах (Вторушина и др., 2022; Гутман и др., 2019), степень катагенеза образца № 1 определяется как ПК₃ или МК_{1P}, а образца № 2 – МК₂ или МК₁₋₂.

Экстракция образцов горных пород

Для определения физико-химических свойств и хроматографических исследований битумоидов из образцов породы № 1 и № 2 выделяли 4–5 г экстракта каждого образца. Необходимую для экстракции такого количества битумоида массу породы определяли на основе полученных ранее данных (применялся метод ускоренной экстракции ASE в условиях, приведенных в работе (Кульков, Вторушина, 2019)) о содержании ХБА в ближайших по разрезу данной скважины образцах.

Для целей настоящего исследования экстракцию образцов породы выполняли в аппаратах Сокслета (объем экстракционной насадки 1000 мл) с использованием хлороформа в качестве экстрагента. Подготовленные навески образцов помещали в экстракционные гильзы из фильтровальной бумаги. Экстракцию выполняли в течение 138 сут для образца № 1 и 87 сут для образца № 2 с периодической заменой растворителя на свежий. Для выполнения запланированных исследований экстрактов и получения достоверных результатов, с учетом имевшегося в распоряжении приборного оснащения и методик его применения, требовалось максимально полно освободить выделенные экстракты от растворителя. Для этого из полученных при смене растворителя порций экстрактов растворитель отгоняли с помощью роторного вакуумного упаривателя Heidolph (Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Германия), объединяли экстракты соответствующих образцов и по итоговой массе рассчитывали содержание ХБА в породе.

Полноту извлечения ХБА определяли по следующим критериям (Конторович и др., 2018; Тихонова и др., 2019): отсутствие изменения интенсивности люминесценции раствора (в УФ-свете) в экстракционной насадке аппарата после отстаивания за ночь; концентрация экстракта

Параметр	Образец № 1	Образец № 2
До экстракции		
Oil-1, мг/г	0,03	0,19
Oil-2, мг/г	0,44	1,04
Oil-3, мг/г	4,53	4,43
Oil-4, мг/г	10,61	6,33
K-1, мг/г	99,48	14,46
T_{max} , °С	438	440
SumOil, мг/г	15,61	11,99
ТОС, % мас.	12,44	4,09
После экстракции		
S_0 , мг/г	0,13	0,02
S_1 , мг/г	0,37	0,11
S_2 , мг/г	81,67	8,98
T_{max} , °С	437	438
НИ, мг УВ/г ТОС	625	348
ОИ, мг CO ₂ /г ТОС	3,00	14,67
GOC, мас. %	7,04	0,82
ТОС, мас. %	13,05	2,58
GOC/ТОС×100%	53,9	31,7
Оценочное содержание битумоида по данным до и после экстракции (SumOil + (K-1 – S ₂))	33,4	17,5

Табл. 1. Результаты пиролиза и экстракции битумоида из образцов горных пород. Примечание: SumOil = Oil-1 + Oil-2 + Oil-3 + Oil-4; GOC – содержание пиролизуемого органического углерода в породе, мас. %; S_0 и S_1 – количество термодесорбируемых УВ (продуктов термического испарения) на ступенях нагрева 25–150 °С и 150–300 °С, соответственно (метод BULK); S_2 – количество УВ-продуктов крекинга керогена на ступени нагрева 350–650 °С (метод BULK)

в двух последних порциях раствора менее 0,001 мас. %; для экстрагированных образцов породы сумма параметров $S_0 + S_1 \leq 0,5$ мг/г породы. Выделенные из образцов № 1 и № 2 экстракты ОВ будем обозначать как битумоид № 1 и битумоид № 2.

Параметры для проведения экстракции и полученные результаты представлены в табл. 2.

Известно, что при упаривании экстрактов с использованием вакуумных испарителей происходит частичная потеря УВ до C₁₈–C₁₉ (Abrams et al., 2017), т.е. бензиновой и керосиновой фракций, которые, в свою очередь, соответствуют сумме пиролитических параметров Oil-1, Oil-2 и Oil-3 (Maende et al., 2017). С учетом доли этих групп от общего количества термодесорбируемых УВ и смолисто-асфальтеновых компонентов, выделяющихся из породы при пиролизе (SumOil + (K-1 – S₂)), максимально возможные потери могли составить 15,0% для образца № 1 и 32,4% для образца № 2. Однако, как будет показано далее, в компонентном составе выделенных ХБА газохроматографическим (ГХ) методом регистрировались УВ от C₁₅ и выше, часть которых до C₁₉ включительно относится к составляющим параметра Oil-3. Так как сумма компонентов до C₁₉, по результатам ГХ, составила 6,12 мас. % для образца № 1 и 17,02 мас. % для образца № 2, по разности данных значений от максимально возможных потерь фактические потери для образцов № 1 и № 2 оцениваются соответственно в 8,8% и 15,4%.

Согласно данным экстракции содержание битумоида (с учетом потерь) оказалось довольно близко (разница

Параметры	Образец № 1	Образец № 2
Фактическая масса породы, взятая для экстракции, г	145,3	323,6
Фактическая масса выделенного экстракта, мг	4032,9	4400,6
Фактическое содержание ХБА, мг/г породы	27,8	13,6
Фактическое содержание ХБА + фактические потери, мг/г породы	30,2	15,7
Битумоидный коэффициент (β) с учетом фактических потерь, %	24,3	38,4

Табл. 2. Параметры для экстракции и результаты выделения ХБА. Примечание: ХБА – содержание хлороформенного битумоида в породе, мг/г породы; $\beta = (ХБА \times 0,1 / ТОС) \times 100\%$, где значение ХБА в мг/г переводится в % пересчетным коэффициентом 0,1, а значение ТОС в % используется из данных пиролиза породы до экстракции по методу РАМ (табл. 1)

не более 10%) к оценочному содержанию битумоида по пиролизическим параметрам до и после экстракции (параметр SumOil + (K-1 - S₂)) в табл. 1).

Величина битумоидного коэффициента, рассчитанная по данным пиролиза и экстракции (с учетом потерь), согласно классификации В.А. Успенского (Успенский и др., 1966; Справочник по геологии нефти и газа, 1984), характеризует оба битумоида как параавтохтонные (испытывавшие перемещение в пределах нефтематеринской породы), в то же время значения существенно различаются, что, вероятно, отражает присутствие в составе образца № 2 большей доли миграционно способных компонент, в частности масляной фракции, и, следовательно, возможность к большему перемещению битумоида от места генерации.

В разд. «Восстановление компонентов исходной пластовой системы» отмеченные потери учитываются вместе с потерями наиболее легких компонентов при подъеме керна из скважины, хранении и подготовке к лабораторным исследованиям.

Анализ физико-химических параметров (ФХП), группового и компонентно-фракционного состава битумоидов

Определение ФХП. Молекулярная масса определяли методом криоскопии в бензоле на аппарате КРИОН-1 (Термэкс, Россия) по методике ТКЛШ 2.843.002 РИ¹.

Измерение плотности полученных битумоидов из-за высокой вязкости при 20 °С проводили для их растворов в толуоле с последующим пересчетом на исходное состояние. Растворы готовили с точными массовыми концентрациями битумоидов и растворителя. Далее выполняли измерение их плотности автоматическим плотномером DMA 4500M (Anton Paar, Австрия). С учетом допущения об аддитивности плотностей отдельных составляющих смеси (раствора) плотность битумоидов находили по следующей формуле:

$$\rho_{\text{образца}} = \frac{(\rho_{\text{раствора}} - (\rho_{\text{толуола}} \cdot m_{\text{толуола}} \cdot 0,01)) \cdot 100}{m_{\text{образца}}}, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{образца}}$, $\rho_{\text{толуола}}$ и $m_{\text{образца}}$, $m_{\text{толуола}}$ – плотность (г/см³) и массовая доля (мас. %) толуола и образца соответственно.

Определение группового состава (SARA-анализ). Асфальтены выделяли осаждением в 40-кратном избытке n-гексана с последующим отстаиванием в герметично

закрытой колбе в течение 24 ч при комнатной температуре без доступа света. Остаток после деасфальтизации (мальтены) фракционировали на три отдельные группы (насыщенные УВ, ароматические соединения, смолы) методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле последовательным элюированием групп растворителями различной полярности (Салахидинова и др., 2022). Границы элюирования групп определяли под УФ-светом (λ 365 нм).

Определение компонентно-фракционного состава УВ C₁₀–C₈₀ и неиспарившегося остатка C₈₁₊. Анализ выполняли с помощью метода газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Использовали методику высокотемпературной имитированной дистилляции (High-Temperature Simulated Distillation, HT SimDis) при пониженном давлении (в потоке инертного газа – гелия) согласно рекомендациям ASTM D7169² и ASTM D6352³ с применением комплекса оборудования «Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматек», Россия). На основе этого анализа можно получить показатели массового выхода УВ-фракций C₁₀–C₈₀ при диапазоне температур кипения 174–675 °С и неиспарившегося остатка C₈₁₊.

Результаты исследования, полученные в массовых долях, дополнительно пересчитывали в мольные доли, используя корреляцию молекулярных масс нефтяных фракций и их температур кипения, предложенную в (Goma, El-Hosboudy, 2019), следующим образом:

1) рассчитывали количество вещества каждого УВ-компонента и фракции в составе нефти и битумоида $v_{i(C1-C80)}$, а также количество вещества самой нефти и битумоида v_H

$$v_{i(C1-C80)} = \frac{\omega_{i(C1-C80)}}{Mr_{i(C1-C80)}}, \quad v_H = \frac{100}{Mr_H}, \quad (2)$$

где $\omega_{i(C1-C80)}$ и $Mr_{i(C1-C80)}$ – соответственно массовые доли (мас. %) и молярные массы (г/моль) *i*-х УВ-компонентов или фракций нефти и битумоида до C₈₀; Mr_H – молярная масса сепарированной нефти, г/моль;

2) рассчитывали количество вещества неиспарившегося остатка C₈₁₊ v_{C81+} по разности количества вещества нефти и суммы количеств вещества УВ компонентов и фракций до C₈₀

$$v_{C81+} = v_H - \sum v_{i(C1-C80)}; \quad (3)$$

²ASTM D7169-11. Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography. <https://www.astm.org/d7169-11.html>

³ASTM D6352-19e1. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 °C to 700 °C by Gas Chromatography. <https://www.astm.org/d6352-19e01.html>

¹ТКЛШ 2.843.002 РИ. Рекомендации по измерению молекулярной массы нефти методом Криоскопии в бензоле на установке КРИОН-1. <https://cdn.termexlab.ru/files/c9a56e94/50bd/4281/8d68/b35f5373ac09.pdf>

3) рассчитывали содержание мольных долей УВ-компонентов и фракций до C_{81+} включительно $\varphi_{i(C1-C81+)}$ нормированием количества вещества каждой составляющей к количеству вещества нефти или битумоида

$$\varphi_{i(C1-C80+)} = \frac{v_{i(C1-C80+)}}{v_n} \cdot 100\% ; \quad (4)$$

4) рассчитывали молярную массу неиспарившегося остатка C_{81+} Mr_{C81+}

$$Mr_{C80+} = \frac{\omega_{C81+} \cdot Mr_n}{\varphi_{C81+}} , \quad (5)$$

где ω_{C81+} – массовая доля неиспарившегося остатка, мас. %.

Результаты выполненных исследований (табл. 3) показали, что битумоид № 1 характеризуется более высокими значениями плотности и молекулярной массы, что обусловлено значительно большей долей в его составе асфальтенов и пониженным содержанием фракции насыщенных УВ по данным SARA-анализа. При этом битумоиды № 1 и № 2 близки по содержанию смол и ароматических соединений. Известно также, что данные о групповом составе битумоидов могут быть полезны для характеристики их подвижности в пластовых условиях на основе соотношения долей более миграционно способных насыщенных и ароматических групп и менее подвижных смолисто-асфальтеновых веществ (Abrams et al., 2017) и, применительно к исследованным образцам (табл. 3, параметр Масла/САВ), видно, что битумоид из породы образца № 1 менее подвижный, что согласуется с меньшим значением его битумоидного коэффициента (β), и наоборот, битумоид образца № 2 с более высоким значением β по параметру Масла/САВ более подвижный.

Зависимости массовой доли фракций от истинных температур кипения значительно различаются для битумоидов (рис. 3) по результатам имитированной дистилляции. Близость температур начала кипения 266 °С и 281 °С для битумоидов № 1 и № 2 соответственно связана с использованной методикой их выделения из образцов породы. В составе битумоида № 1 содержится почти в 2 раза больше тяжелой топливной фракции 500+ °С (65,3 мас. %), что согласуется со значениями ФХП и распределением SARA-групп, а в битумоиде № 2 65,8 мас. % приходится на топливные фракции, выкипающие до 500 °С (табл. 3).

Диаграммы распределения УВ-фракций битумоидов образцов № 1 и № 2 по массовым и мольным долям от молекулярной массы и числа атомов углерода приведены на рис. 4, где видно, что максимум концентрационного распределения УВ приходится на фракции $C_{19}-C_{20}$ с диапазоном молярных масс 265–279 г/моль. Наибольшее различие концентрационных профилей наблюдается в области УВ-фракций до $C_{33}-C_{37}$, что соответствует компонентам с молекулярной массой до 430–468 г/моль.

Данные по отдельным C_{n+} -фракциям, т.е. по фракциям с числом атомов углерода от указанного значения n и выше, в составе битумоидов приведены в табл. 4., из которой видно наиболее резкое отличие по концентрациям высококипящих C_{n+} -фракций (C_{36+} , C_{81+}). Битумоид № 1 характеризуется более высокой молярной массой всех C_{n+} -фракций.

Аналитические исследования пробы нефти

Для пробы нефти определение молекулярной массы, группового и компонентно-фракционного состава выполнено согласно перечисленным выше методикам

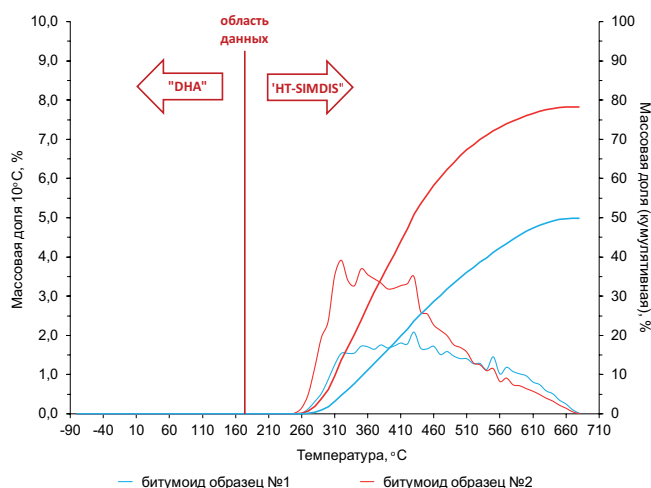


Рис. 3. Диаграммы концентрационного распределения УВ-фракций битумоидов по 10-градусным интервалам выкипания (сплошная кривая – ось ординат слева; пунктирная кривая – ось ординат справа)

Параметр	Битумоид № 1	Битумоид № 2
ФХП		
Молярная масса (г/моль)	540,9	388,9
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,0310	0,9275
Групповой состав		
Насыщенные УВ, мас. %	11,5	36,0
Ароматические соединения, мас. %	25,3	31,1
Смолы, мас. %	26,3	24,9
Асфальтены, мас. %	36,9	8,0
Масла/САВ**	0,6	2,0
Фракционный состав		
Бензиновая до 200 °С (УВ до C_{11-12}), мас. %	0,0	0,0
Керосиновая 200–300 °С (УВ $C_{11-12} - C_{17-18}$), мас. %	1,9	6,2
Масляная и газойлевая 300–500 °С ($C_{17-18} - C_{36-37}$), мас. %	32,8	59,6
Фракция 500+ °С (C_{36-37+}), мас. %	65,3	34,2
Температура начала кипения, °С	266	281

Табл. 3. ФХП, групповой и фракционный состав битумоидов*. * Представлены данные для стабилизированных битумоидов (без летучих фракций). ** Масла = насыщенные УВ + ароматические соединения; САВ (смолисто-асфальтеновые вещества) = смолы + асфальтены

Фракция C_{n+}	Битумоид № 1	Битумоид № 2
Массовая доля фракции, %		
C_{7+}	100,0	100,0
C_{13+}	100,0	100,0
C_{20+}	93,9	83,0
C_{36+}	67,2	36,1
C_{81+}	50,4	21,8
Мольная доля фракции, %		
C_{7+}	100,0	100,0
C_{13+}	100,0	100,0
C_{20+}	86,7	73,1
C_{36+}	45,5	19,8
C_{81+}	28,8	9,3
Молярная масса фракции, г/моль		
C_{7+}	540,9	389,0
C_{13+}	540,9	389,0
C_{20+}	585,7	441,4
C_{36+}	798,5	708,1
C_{81+}	947,1	909,7

Табл. 4. Свойства отдельных C_{n+} -фракций битумоидов

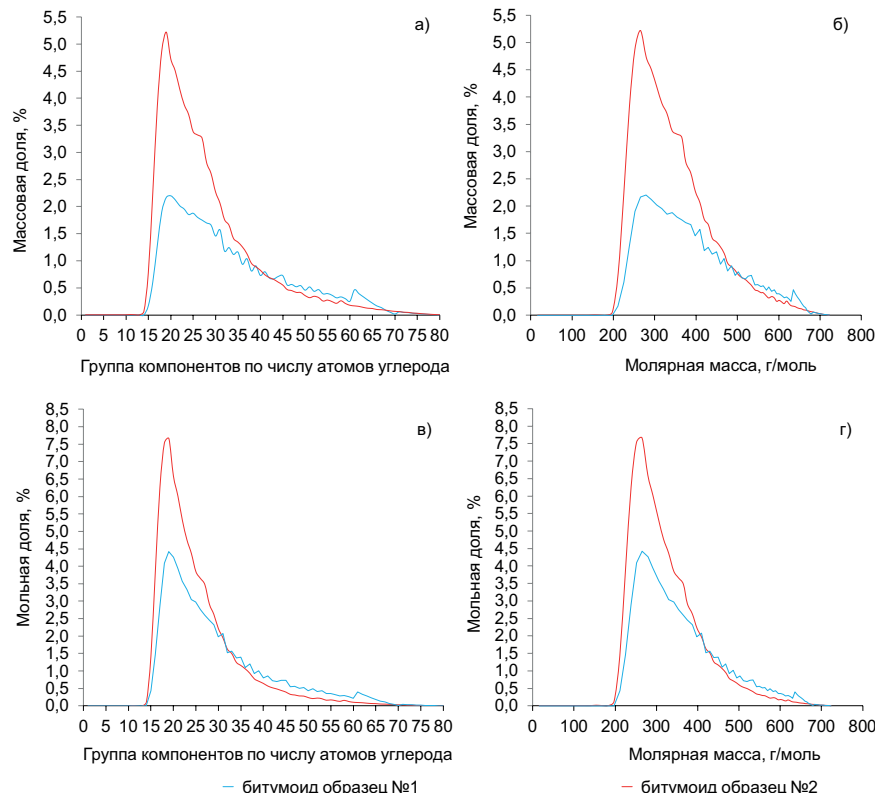
исследования битумоидов. В дополнение к газохроматографическому анализу методом HT SimDis выполнен анализ легких УВ C_1 – C_9 (Detailed Hydrocarbon Analysis, DHA) согласно ASTM D7900⁴ и ASTM D6730⁵ с использованием газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором и системой захлаживания термостата хроматографа «Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматек», Россия). Результаты анализа нефти, проведенного методами DHA и HT SimDis, объединены с помощью программного комплекса «Хроматэк Дистилляция» для получения

итогового компонентно-фракционного состава УВ C_1 – C_{80} и неиспарившегося остатка C_{81+} . В качестве пограничного компонента при комбинировании данных DHA и HT SimDis брали n -нонан. Как и для битумоидов, полученные в массовых долях данные дополнительно пересчитывались в мольные доли.

Результаты исследований пробы нефти приведены в табл. 5 и на рис. 5.

Согласно лабораторным исследованиям битумоид № 1 характеризуется значительно большим содержанием тяжелой фракции C_{81+} , основная доля которой, вероятно, представлена асфальтенами, в отличие от битумоида № 2, у которого в составе САВ преобладают смолы. Кроме того, большую часть масляной фракции битумоида № 1 образуют ароматические соединения. Более высокие значения плотности и молекулярной массы битумоида № 1 говорят о большой доле в его вещественном составе высокомолекулярных соединений, соответственно, образец породы № 1 содержит значительно больше битума. Для оценки влияния наличия битума на свойства и поведение пластовой подвижной нефти в процессе разработки залежи был выбран битумоид № 1.

На основе данных о расчете молекулярной массы фракций до C_{80} была расширена таблица Катца – Фирузабади (Katz, Firoozabadi, 1978; Whitson, Brulé, 2000) (Приложение Б). Плотность фракций рассчитана по методике Hassan (Naji, 2010), средняя температура кипения взята по справочным данным ASTM D7169. Критические параметры фракций рассчитаны по методике, описанной в (Ющенко, Брусиловский, 2022), при которой критическая

Рис. 4. Диаграммы молекулярно-массового распределения УВ-фракций до C_{80}

⁴ASTM D7900-17. Standard Test Method for Determination of Light Hydrocarbons in Stabilized Crude Oils by Gas Chromatography. <https://www.astm.org/d7900-17.html>

⁵ASTM D6730-19. Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography. <https://www.astm.org/d6730-19.html>

Параметр		Нефть	
Физико-химические параметры			
Молярная масса, г/моль		234,5	
Плотность при 20 °С, г/см ³		0,8701	
Групповой состав			
Насыщенные УВ, мас. %		31,6	
Ароматические соединения, мас. %		43,1	
Смолы, мас. %		23,5	
Асфальтены, мас. %		1,9	
Масла/САВ		2,9	
Фракционный состав			
Бензиновая до 200 °С (УВ до C ₁₁₋₁₂), мас. %		21,8	
Керосиновая 200–300 °С (УВ C ₁₁₋₁₂ – C ₁₇₋₁₈), мас. %		16,7	
Масляная и газойлевая 300–500 °С (C ₁₇₋₁₈ – C ₃₆₋₃₇), мас. %		31,7	
Фракция 500+ °С (C ₃₆₋₃₇₊), мас. %		29,9	
Температура начала кипения, °С		-0,5	
Свойства отдельных C_n-фракций			
Фракция	Массовая доля, %	Молярная доля, %	Молярная масса, г/моль
C ₇₊	94,5	82,4	269,1
C ₁₃₊	75,9	48,7	365,2
C ₂₀₊	55,7	27,1	482,4
C ₃₆₊	31,2	10,5	695,6
C ₈₁₊	19,3	5,3	851,1

Табл. 5. Физико-химические параметры, групповой и фракционный состав, свойства отдельных C_n-фракций нефти. Примечание: групповой состав приведен в пересчете на стабилизированную часть нефти (без летучих фракций)

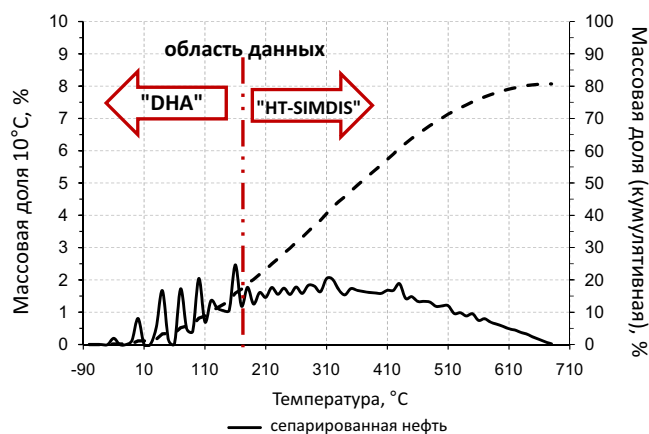


Рис. 5. Диаграммы концентрационного распределения УВ-фракций нефти по 10-градусным интервалам выкипания (сплошная кривая – ось ординат слева; пунктирная кривая – ось ординат справа)

температура определяется по корреляционной зависимости Ли – Кеслера (Lee, Kesler, 1975), ацентрический фактор – по корреляции Риизи – Аль-Саххафа (Riazi, Al-Sahhaf, 1996), а критическое давление – с использованием кубического трехпараметрического уравнения состояния Пенга – Робинсона при стандартных условиях для каждой из фракций.

PVT-исследование пластовой нефти

Пластовая нефть была получена на основе отбора устьевых проб газа и нефти и рекомбинации пластовой системы по трем значениям газового фактора: 23, 53, 125 м³/м³. Это было сделано из-за отсутствия достоверных замеров газового фактора (ГФ) на промысле, а также для оценки влияния битума на PVT-свойства и фазовое поведение пластовой подвижной нефти с различным содержанием растворенного газа при разработке залежи.

Для рекомбинированных проб пластовой нефти баженовской свиты был проведен стандартный набор лабораторных исследований в PVT-бомбе: контактное разгазирование при пластовой температуре, однократное разгазирование и определение зависимости динамической вязкости пластовой нефти от давления при пластовой температуре. В результате проведенных исследований определены компонентный состав пластовой нефти до C₈₁₊, давление насыщения при пластовой температуре, изотермический коэффициент сжимаемости от начального пластового давления до давления насыщения при пластовой температуре, изменение динамической вязкости пластовой нефти при пластовой температуре от пластового давления до давления насыщения. Результаты лабораторных исследований представлены в табл. 6, компонентный состав сепарированной нефти, растворенного газа и пластовой нефти – в приложении А.

На основе данных о компонентном составе пластовых нефтей до C₈₁₊ была создана PVT-модель с использованием кубического трехпараметрического уравнения состояния Пенга – Робинсона (Peng, Robinson, 1976; Pénéloux et al., 1982) и математических алгоритмов расчета парожидкостного равновесия (Брусиловский, 2002; Michelsen, Mollerup, 2007). В PVT-модели для увеличения скорости и качества расчета фракции были сгруппированы в следующие псевдофракции: C₆₋₇, C₈₋₉, C₁₀₋₁₁, C₁₂₋₁₃, C₁₄₋₁₆, C₁₇₋₁₉, C₂₀₋₂₃, C₂₄₋₂₇, C₂₈₋₃₁, C₃₂₋₃₇, C₃₈₋₄₂, C₄₃₋₄₉, C₅₀₋₅₆, C₅₇₋₆₃, C₆₄₋₇₁, C₇₂₋₈₀, C₈₁₊. Чистые компоненты не группировались друг с другом. PVT-модель пластовой нефти адаптировалась на результаты лабораторных исследований с помощью поэтапного метода настройки, подробно описанного в (Ющенко, Брусиловский, 2022). Результаты адаптации приведены в табл. 6 и на рис. 6.

Далее эти PVT-модели использовались для оценки влияния наличия битума на фазовое поведение и PVT-свойства пластовой подвижной нефти в исходной пластовой УВ системе баженовской свиты.

Параметры	Газосодержание					
	23 м ³ /м ³		53 м ³ /м ³		125 м ³ /м ³	
	Факт	PVT-модель	Факт	PVT-модель	Факт	PVT-модель
Пластовое давление $P_{пл}$, бар	295					
Пластовая температура $T_{пл}$, °C	100					
Давление насыщения, бар	56,8	56,5	109	109	191,8	190,3
Плотность пластовой нефти при $P_{пл}$ и $T_{пл}$, кг/м ³	827	828	821	817	818	818
Вязкость пластовой нефти при $P_{пл}$ и $T_{пл}$, сП	4,16	4,19	1,8	1,9	0,7	0,7
Коэффициент сжимаемости пластовой нефти, $\times 10^{-5}$ 1/бар	10,4	9,9	18,6	18,4	23,7	23,8
Стандартная сепарация						
Объемный коэффициент пластовой нефти при $P_{пл}$ и $T_{пл}$, дл. ед.	1,077	1,075	1,128	1,129	1,240	1,242
Газосодержание, м ³ /м ³ (м ³ /т)	23,1 (27)	22,4 (27)	53,1	52,2	125	124
Плотность сепарированной нефти, кг/м ³	863	862	863	862	863	864
Плотность растворенного газа, кг/м ³ (относительная плотность)	1,23 (1,02)	1,24 (1,03)	1,21 (1,01)	1,22 (1,02)	1,21 (1,01)	1,22 (1,02)

Табл. 6. Свойства пластовых нефтей с различным газосодержанием, установленные при лабораторных исследованиях и PVT-моделировании

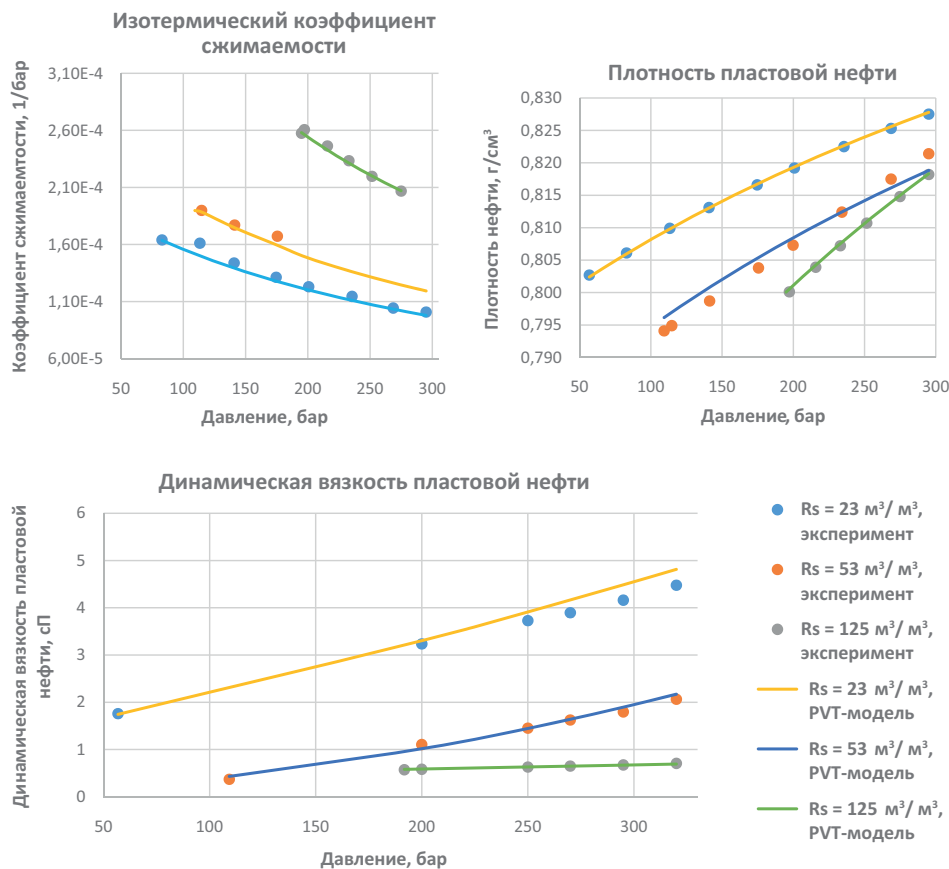


Рис. 6. Зависимость плотности, вязкости и изотермического коэффициента сжимаемости пластовой нефти от давления при пластовой температуре

Восстановление компонентов исходной пластовой системы

Расчет массового соотношения подвижного флюида и битума в породе (при начальных пластовых условиях) для двух исследованных образцов (образцы № 1 и № 2) был выполнен на основе данных пиролиза HAWK-PAM до экстракции и пиролиза после экстракции, а также с использованием компонентно-группового состава экстрактов этих образцов, дегазированной и рекомбинированных проб нефтей до C_{81+} . Поскольку известен компонентный состав рекомбинированной пробы пластовой нефти, то, чтобы определить долю этих подвижных

компонентов, нужно знать сумму всех компонентов в пласте (нефть + битум). Эту сумму возможно получить, опираясь на компонентный состав битумоида (ХБА), т.к., проводя экстракцию порошка породы, мы извлекаем и свободные УВ, и сорбированные, а также тяжелые УВ ранних стадий генерации и УВ закрытых пор. Однако известно, что при подъеме керна испаряются легкие УВ, и мы не обнаружим их в экстракте, поэтому справедливо условное уравнение:

$$\text{Нефть} + \text{Битум} = \text{Битумоид (ХБА)} + \text{Потери УВ.}$$

Схематичное распределение УВ-состава пластовой системы показано на рис. 7, где черным выделены тяжелые

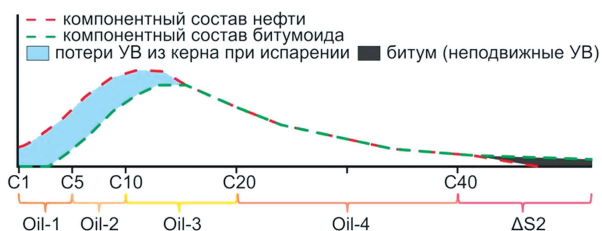


Рис. 7. Схематическое распределение компонентов исходной пластовой системы, в т.ч. нефти, битумоида, с учетом пиролитических пиков

фракции, имеющиеся только в битуме. В действительности, в фазах битума и нефти, находящихся в пласте в термодинамическом равновесии, будут встречаться все углеводороды от C_1 до C_{81+} , при этом подавляющую долю битума составляют фракции от C_{40+} и тяжелее, а преобладающую часть потерь УВ при испарении – компоненты до C_{15+} .

Подобное распределение видно и на гистограмме компонентного состава пластовой нефти для газовых УВ, начиная с метана до компонента C_{81+} , и на гистограмме компонентного состава битумоида №1 для $C_{15}-C_{81+}$. Видно, что исследуемый образец битумоида, скорее всего, полностью утратил компоненты C_1-C_{14} при подъеме и хранении, а также при пробоподготовке к пиролитическому анализу (при дроблении породы). Частично также потеряны компоненты $C_{14}-C_{19}$ в процессе выделения (упаривание от растворителя – технологические потери, т.к. со следами растворителя анализа недостоверны). Отмеченные потери наглядно видны на рис. 8.

Восстановление потерь УВ проводилось через пиролитические пики образцов еще неэкстрагированных пород, поскольку известно, что в пиках Oil-1 на пирограмме регистрируются выходы компонентов C_1-C_{55} , Oil-2 – C_6-C_{10} , Oil-3 – $C_{11}-C_{19}$, Oil-4 – $C_{20}-C_{40}$, а разница пиков K-1 до и S_2 после экстракции (ΔS_2) соответствует соединениям C_{41+} . Сравнив распределения компонентов рекомбинированной нефти и битумоидов визуально (рис. 6), можно отметить, что на графиках распределения УВ-части с C_{20} до C_{40} и в нефти, и в битумоиде имеют схожий вид, отсюда можно сделать вывод, что эти соединения, по всей видимости,

не претерпели существенных изменений из-за испарения. Основные потери УВ из породы связаны с компонентами C_1-C_{20} (т.е. с пиками Oil-1, Oil-2, Oil-3).

Путем сложения массовых долей компонентов рекомбинированных проб нефти (Приложение А) найдены массовые доли компонентов по группам: C_1-C_5 , C_6-C_{10} , $C_{11}-C_{19}$, $C_{20}-C_{40}$, C_{41+} . Массовые доли данных групп были приняты за соотношения Oil-1, Oil-2, Oil-3, Oil-4 и Oil-5 при отсутствии битума и их сумма равнялась 100%. Затем данная сумма группового состава была пересчитана на 100% лишь для 4 групп (Oil-1, Oil-2, Oil-3, Oil-4), в результате были получены групповые доли УВ без учета потерь, которые для Oil-1 составляли 8,44 мас. %, для Oil-2 – 20,79 мас. %, для Oil-3 – 35,34 мас. %, для Oil-4 – 35,43 мас. % для рекомбинированной пробы нефти с газосодержанием 23 м³/м³. Расчет значения Oil-1, Oil-2, Oil-3 для образцов битумоидов проводился по формулам

$$\text{Oil-1 (с учетом потерь)} = \frac{8,44 \cdot \text{Oil-4 (без учета потерь)}}{35,43}, \quad (6)$$

$$\text{Oil-2 (с учетом потерь)} = \frac{20,79 \cdot \text{Oil-4 (без учета потерь)}}{35,43}, \quad (7)$$

$$\text{Oil-3 (с учетом потерь)} = \frac{35,34 \cdot \text{Oil-4 (без учета потерь)}}{35,43}. \quad (8)$$

Расчет значений Oil-1, Oil-2, Oil-3 с учетом потерь выполнялся от величины пика Oil-4, т.к. компоненты данной группы не испытали потерь, как если бы образец керна был герметичен. На рис. 9 представлены графики соотношения пиков Oil-1, Oil-2, Oil-3, Oil-4 по результатам пиролитических исследований для образцов баженовской свиты (синие точки). Отдельно отображены образцы, используемые в расчетах долей компонентов исходной пластовой системы (точки красного и светло-зеленого цветов). Точками болотного цвета показаны рассчитанные по формулам (6)–(8) значения соответствующих пиков Oil-1, Oil-2, Oil-3 на графиках с учетом потерь при принятых допущениях. Стрелками на графиках рис. 9 отмечен тренд восстановления потерь.

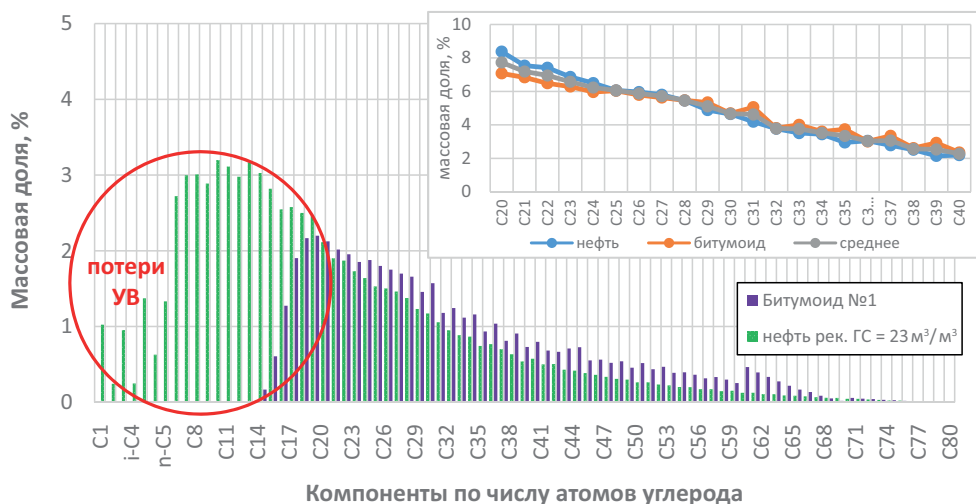


Рис. 8. Сравнение массовых долей компонентного состава битумоида №1 и рекомбинированной пробы нефти с газосодержанием, равным 23 м³/м³

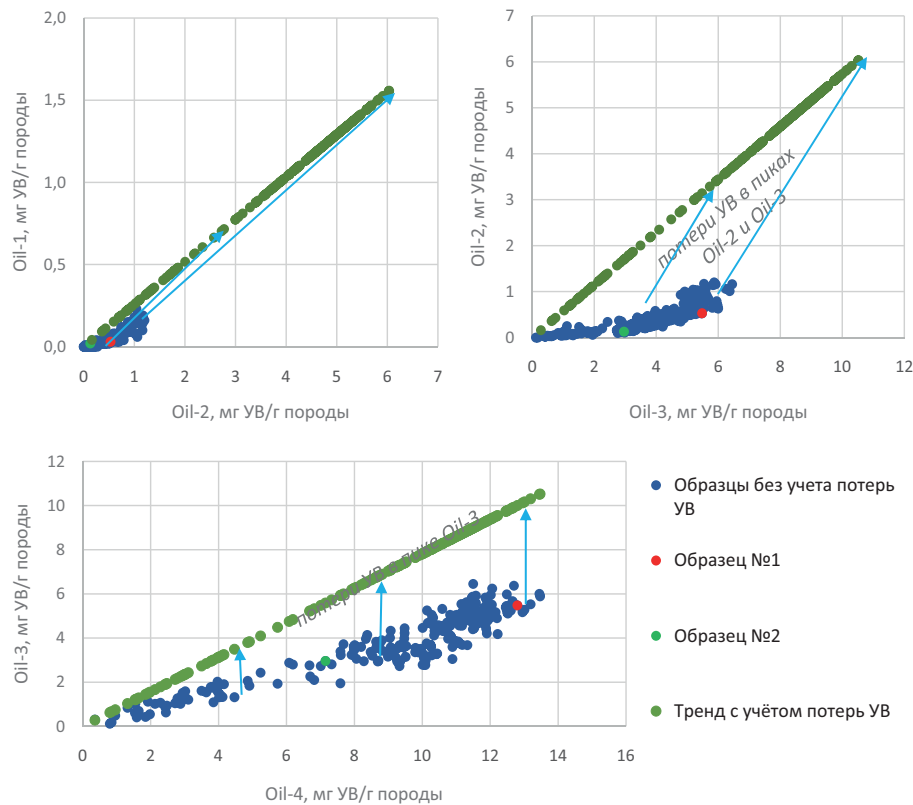


Рис. 9. Тренд восстановления потерь УВ по данным пересчета пиролитических параметров

Значения УВ-потенциала пород и восстановленная величина битумоида с учетом потерь в каждом образце и в каждом пике представлены в табл. 7. Стоит подчеркнуть, что величина Oil-5 для битумоида включает как компоненты C_{41+} в нефти, так и компоненты C_{41+} в битуме (неподвижной части исходной пластовой системы). Для разделения группы компонентов Oil-5 на подвижную и неподвижную части были построены зависимости массовой доли рекомбинированной нефти (%) от величины потенциала породы (мг УВ/г породы) для групп Oil-1, Oil-2, Oil-3, Oil-4 по данным табл. 7. Для обоих исследованных образцов зависимость была описана линейными уравнениями

$$\text{Oil-5 подвижной части} = 0,4558x - 0,0039, \quad (9)$$

мг УВ/г породы (образец 1),

$$\text{Oil-5 подвижной части} = 0,2504x - 0,0011, \quad (10)$$

мг УВ/г породы (образец 2),

где x – доля рекомбинированной нефти в группе Oil-5, мас. %.

Из соотношений (9)–(10) найдена величина Oil-5 (в мг УВ/г породы) в части подвижных УВ. Величина компонентов Oil-5 в области битума определялась как разница величины Oil-5 в битумоиде и величины Oil-5 в части подвижных УВ. Отметим, что для образца № 2 величина подвижных УВ в группе Oil-5 превышает значение данной величины, замеренной в ходе пиролиза, что интерпретируется как отсутствие битума в составе исходной пластовой системы. Затем пересчитали размерные значения (мг УВ/г породы) в процентные доли подвижных и неподвижных УВ (битума) в части C_{41+} для двух образцов (табл. 8).

Так, для образца № 1 доля подвижной пластовой нефти составляет 87,9%, а битума – 12,1%, а для образца № 2 доля подвижной пластовой нефти равна 100%, что говорит об отсутствии тяжелого битума в данном интервале. Такая разница в соотношении кажется допустимой, поскольку

Образцы/пробы	Битумоид с учетом потерь					Битумоид без учета потерь				
	C_{1-5}	C_{6-10}	C_{11-19}	C_{20-40}	C_{41+}	C_{1-5}	C_{6-10}	C_{11-19}	C_{20-40}	C_{41+}
	Oil-1	Oil-2	Oil-3	Oil-4	Oil-5	Oil-1	Oil-2	Oil-3	Oil-4	Oil-5
	мг УВ/г породы					мг УВ/г породы				
Образец № 1	2,53	6,22	10,58	10,61	17,81	0,03	0,44	4,53	10,61	17,81
Образец № 2	1,51	3,71	6,31	6,33	5,48	0,19	1,04	4,43	6,33	5,48
	мас. % (для ГС 23 м ³ /м ³)					мас. %				
Образец № 1	5,29	13,03	22,16	22,22	37,29	0	0	6,12	31,1	62,78
Образец № 2	6,46	15,90	27,05	27,11	23,47	0	0	17,02	51,92	31,06
	Пластовая нефть					Пластовая система с учетом битума образца № 1				
ГС	мас. %					мас. %				
23 м ³ /м ³	6,02	14,82	25,20	25,26	28,69	5,29	13,03	22,16	22,22	37,29
53 м ³ /м ³	9,58	14,39	24,21	24,26	27,56	8,47	12,72	21,39	21,44	35,99
125 м ³ /м ³	17,02	13,51	22,12	22,17	25,18	15,19	12,06	19,74	19,79	33,22

Табл. 7. Состав исходной пластовой системы и доли подвижной и неподвижной частей исходной пластовой системы

	Oil-1	Oil-2	Oil-3	Oil-4	Oil-5	Массовая доля %	Молекулярная Масса, дл. ед.	ρ (при 20 °C), г/см ³	β	OSI
	мас. %									
Образец № 1 нефть	5,29	13,03	22,16	22,22	25,23	87,9				
Образец № 1 битум	0	0	0	0	12,06	12,1	540,94	1,031	14,27	109
Образец № 2 нефть	6,47	15,9	27,04	27,12	23,47	100,0				
Образец № 2 битум	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	388,96	0,932	33,25	293

Табл. 8. Процентные доли битума в составе исходной пластовой системы при газосодержании подвижной нефти 23 м³/м³ и свойства битумоида

в образце № 1 доля компонентов C_{81+} составляет 50,35%, а в образце № 2 лишь 21,75%. В первом образце $C_{орг}$ составляет около 13%, а во втором всего 2,6%, параметр OSI (Oil Saturation Index) равен 109 и 293 соответственно, что также говорит о том, что УВ образца № 2 более подвижны. Отсутствие битума в составе исходной пластовой системы в образце № 2 объясняется тем, что битумоид, на котором проводились исследования, является параавтохтонным, т.е. перенесенным внутри нефтематеринской толщи и не связанным с местом образования напрямую ($\beta = 33,25$). Битумоид образца № 1 содержит битум ранней генерации в составе исходной пластовой системы, поскольку является сингенетичным (автохтонным, $\beta = 14,27$).

Зная доли Oil-1 (C_1-C_5), oil-2 (C_6-C_{10}) и Oil-3 ($C_{11}-C_{19}$) в составе исходной пластовой системы, покомпонентный состав был рассчитан с использованием состава пластовой подвижной нефти по результатам исследования рекомбинированных проб. Состав по Oil-4 ($C_{20}-C_{40}$) определялся на основе осреднения компонентных составов битумоида № 1 и пластовой подвижной нефти по каждой из фракций, компонентный состав по Oil-5 ($C_{41}-C_{81+}$) – на основе компонентного состава битумоида № 1. Доли Oil-1–Oil-5 в составе исходной пластовой УВ-системы приведены в табл. 7.

Стоит отметить, что в данном подходе сделано допущение о том, что в составе пластового битума не будет компонент легче C_{41+} , хотя по расчету адаптированной PVT-модели в составе пластового битума (при начальных пластовых условиях), находящегося в термодинамическом равновесии с пластовой подвижной нефтью, доля компонента легче C_{40} будет около 14–15 мас. %. Для оценки компонентного состава исходной пластовой системы с учетом наличия в составе битума легких компонент и фракций была использована адаптированная PVT-модель пластовой нефти. В PVT-модель задавался компонентный

состав исходной пластовой системы, рассчитанный по вышеописанному методу, далее проводилось моделирование парожидкостного равновесия при начальных пластовых условиях и рассчитывались составы битума и жидкой фазы. Далее, согласно данным о рассчитанных константах равновесия между пластовой нефтью и битумом, мольных долей фаз битума и нефти, а также составом пластовой нефти по результатам исследования рекомбинированных проб рассчитывался компонентный состав исходной пластовой системы по формуле (11), которая записывается для начальных пластовых условий, при этом PVT-модель адаптирована на массовую долю битума в составе пластовой нефти согласно вышеприведенному анализу:

$$F_b b_i + F_o x_i = z_i, \quad b_i = K_i x_i, \quad (11)$$

где F_b – доля фазы битума по результатам расчета PVT-модели, мол. %; F_o – доля фазы подвижной жидкости (нефти) по результатам расчета PVT-модели, мол. %; b_i – компонентный состав фазы битума, мол. %; x_i – компонентный состав пластовой нефти по результатам лабораторных исследований, K_i – рассчитанные с использованием PVT-модели константы равновесия; z_i – компонентный состав исходной пластовой системы.

Компонентные составы, определенные с помощью PVT-модели по формуле (11), а также с помощью анализа данных табл. 7–8, представлены в Приложении А и на рис.10.

Для получения точного состава исходной пластовой системы с учетом битума необходимо проводить отбор керна в скважине под давлением с блокировкой в керне пластового флюида при его подъеме.

Оценка влияния наличия битума на PVT-свойства пластовой подвижной нефти в процессе разработки залежи

На основе идентифицированных компонентных составов исходной пластовой УВ-системы баженовской свиты с учетом битумов образца № 1 и рекомбинированной

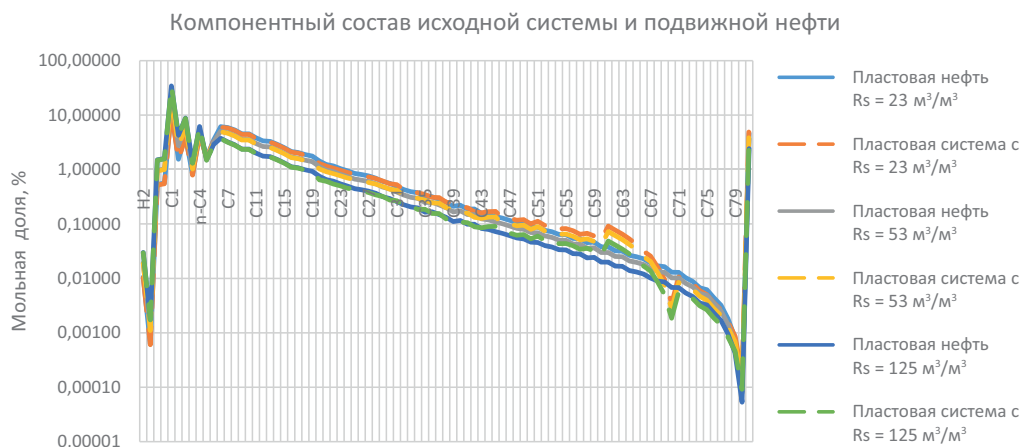


Рис. 10. Компонентный состав пластовой нефти и исходной пластовой УВ-системы

пластовой нефти с различным газосодержанием были созданы их PVT-модели. Все параметры PVT-моделей аналогичны PVT-моделям пластовых нефтей с различным газосодержанием, соответственно, поменялся только компонентный состав.

Далее, в PVT-моделях была проведена адаптация доли твердой фазы при начальных пластовых условиях. Согласно проведенному анализу, доля битума для образца № 1 и пластовой подвижной нефти составляет 12.1 мас. %. Моделирование фазового равновесия с учетом наличия твердой фазы проводилось с использованием кубического трехпараметрического уравнения состояния Пенга – Робинсона по методикам, описанным в (Rydahl et al., 1997; Pedersen, Christensen, 2006). При этом многофазное равновесие рассчитывалось согласно алгоритмам, предложенным в (Michelsen, Mollerup, 2007, Yushchenko, Brusilovsky, 2016). Для PVT-моделей пластовой нефти и PVT-моделей исходной пластовой УВ-системы (с составом, представленным в табл. 7–8) построена фазовая диаграмма парожидкостного равновесия (рис. 11) и оценено изменение давления насыщения жидкой фазы газом. Как видно из рис. 11, при учете наличия битума в пласте давление насыщения пластовой нефти повышается. С ростом газосодержания давление насыщения увеличивается от 1 до 20 бар.

Считаем данную оценку изменения давления насыщения максимально возможной, поскольку не учитывалось наличие в битуме фракций легче C_{40} при идентификации компонентного состава начальной пластовой системы. При расчете состава исходной пластовой системы по формуле (11) фазовые диаграммы значительно не изменяются.

При наличии битума в пласте пластовая подвижная нефть является предельно насыщенной асфальтенами. При снижении давления часть тяжелых фракций будет переходить из жидкой фазы (пластовой подвижной нефти) в твердую (битум), при этом часть легких фракций – из твердой фазы в подвижную нефть. В PVT-симуляторе проводилась оценка изменения объемной доли асфальтенов (твердой фазы) в пласте при снижении пластового давления, т.е. имитировался процесс разработки залежи на истощение. Результаты расчета представлены на рис. 12.

Согласно проведенным расчетам, объем фазы асфальтенов растет быстрее при снижении давления для систем с большим газосодержанием. При этом твердая фаза становится более тяжелой (с большим содержанием доли C_{81+}), количество легких фракций в ней снижается. Давление насыщения нефти газом в процессе снижения давления изменяется незначительно (менее 1% для всех трех систем с различным газосодержанием). Снижение давления приводит к уменьшению объема подвижной фазы и объема пор за счет фазовых превращений и, таким

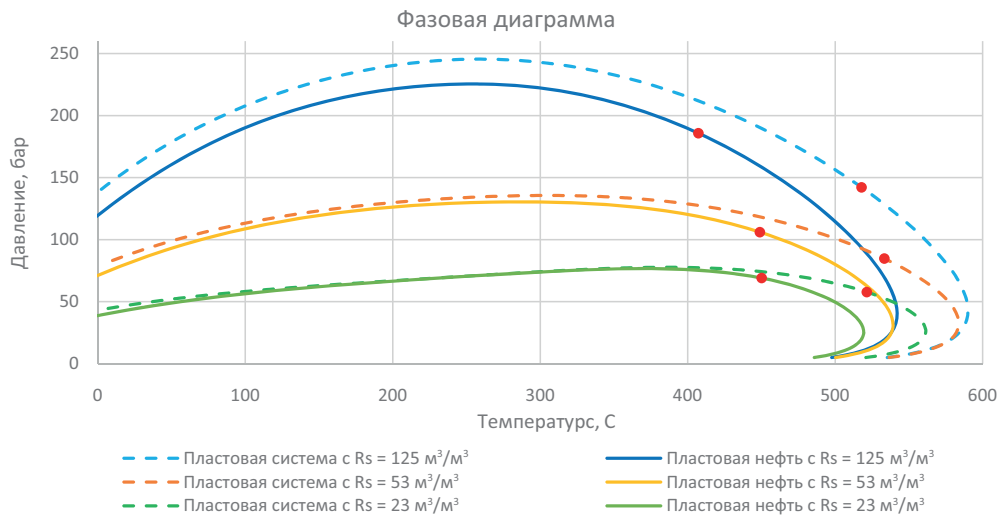


Рис. 11 Фазовая парожидкостная диаграмма пластовой нефти и исходной пластовой системы, построенная с помощью PVT-модели

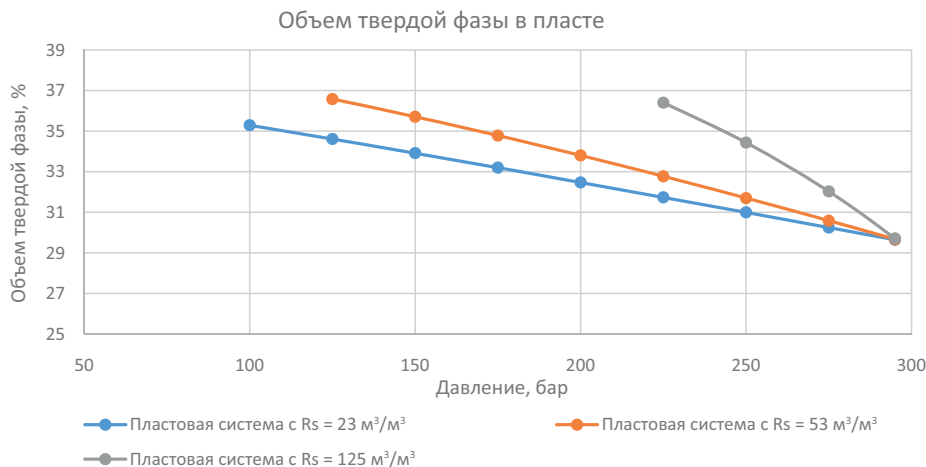


Рис. 12. Изменение доли асфальтенов (отдельной твердой фазы) в PVT-модели при снижении пластового давления

образом, негативно влияет на накопленную добычу УВ в процессе разработки залежи на истощение.

Кроме оценки изменения PVT-свойств жидкой УВ-фазы в пласте в системах при наличии битума и без также проводилось PVT-моделирование влияния наличия битума на интенсификацию добычи с помощью МУН.

В первом случае проводилось сравнение закачки ПНГ для PVT-моделей пластовой нефти с учетом битума и без. С помощью PVT-моделирования проводились эксперименты по набуханию и типа «тонкая трубка» для пластовой нефти и исходной пластовой системы с учетом битума. Результаты моделирования показаны на рис. 13.

По результатам проведенного моделирования эксперимента по набуханию можно сделать выводы, что учет

наличия битума будет влиять на изменение объема жидкой фазы при растворении в ней закачиваемого газа (для нефти без учета битума расширение объема идет быстрее), но при этом давление насыщения жидкой фазы при наличии битума выше. Соответственно, количество растворенного газа при наличии битума и без в предельном случае будет практически одинаковым. Минимальное давление смесимости для пластовой нефти при закачке ПНГ не достигается при давлениях, не превышающих пластовое как для пластовой нефти, так и для пластовой системы с учетом битума.

Во втором случае были проведены расчеты влияния тепловых МУН на поведение пластового флюида как при наличии битума, так и без него в пласте. Проведена оценка

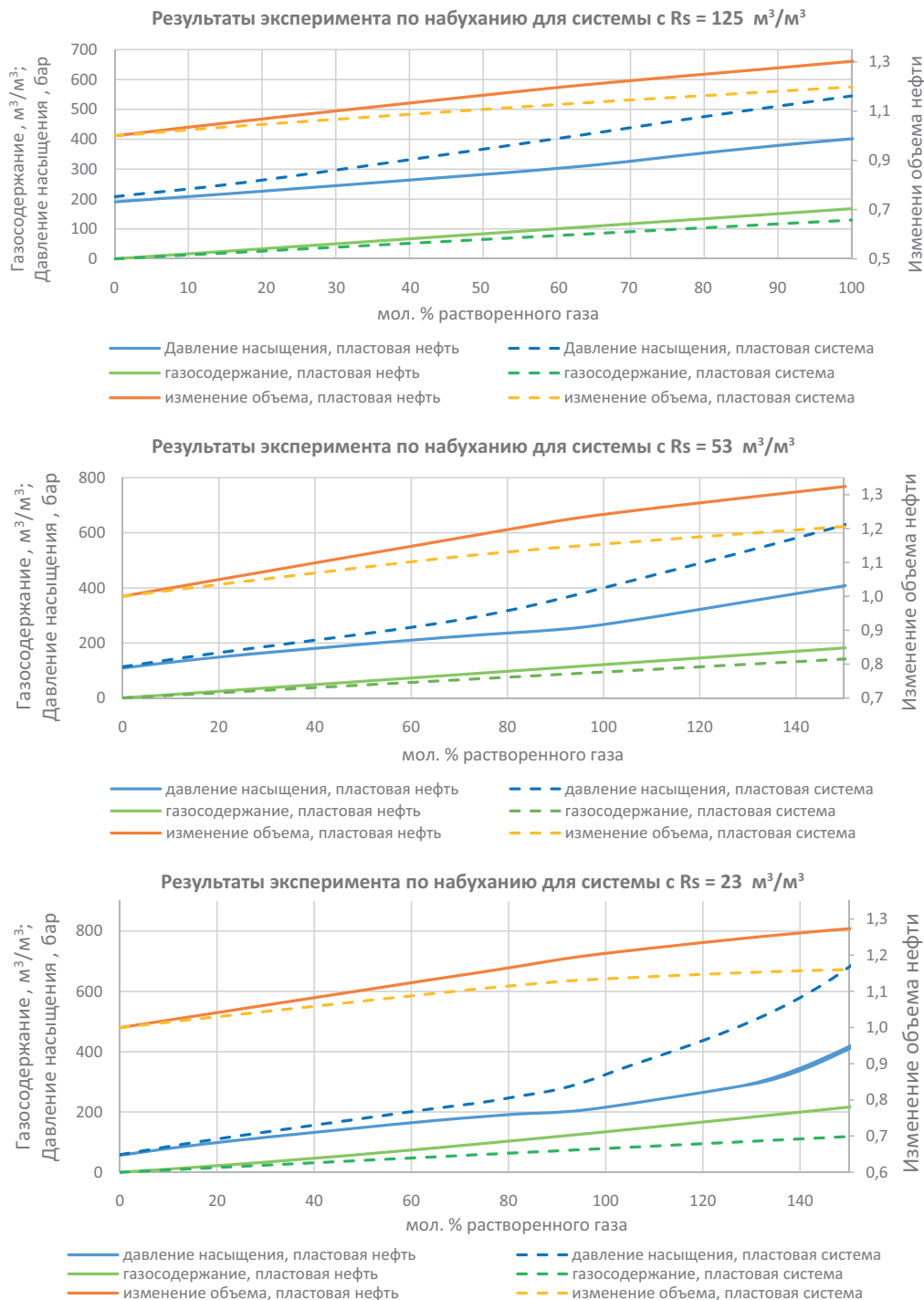
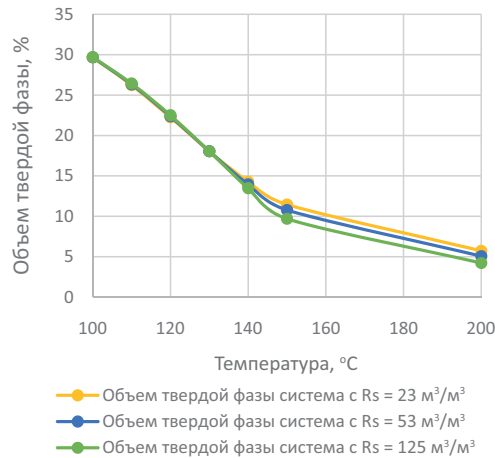


Рис. 13. Моделирование в PVT-модели эксперимента по набуханию для пластовой нефти с учетом и без учета битума

Изменение объема твердой фазы при нагреве системы



Изменение вязкости жидкой при нагреве системы

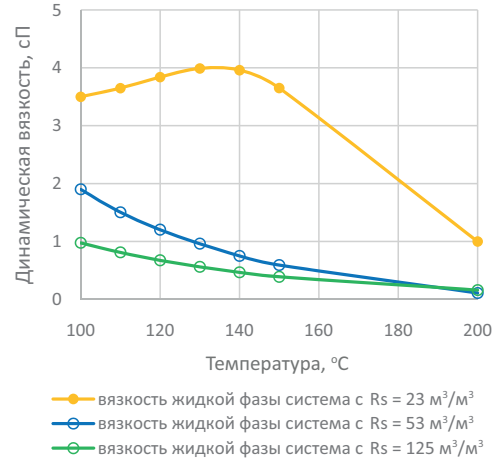


Рис. 14. Изменение объема твердой фазы и вязкости подвижной фазы при нагреве системы

изменения компонентного состава и свойств жидкой фазы (пластовой нефти) при нагреве пластовой системы с битумом с помощью PVT-моделирования. Необходимо отметить, что процессы окисления и сорбции не учитывались при расчетах, учитывались только фазовое поведение и изменение термодинамических свойств флюидов. Результаты моделирования представлены на рис. 14.

При нагреве пластовой УВ-системы доля асфальтенов (твердой фазы) значительно снижается, т.к. часть тяжелых компонент переходит в жидкую фазу. Отметим, что поведение пластовой системы с газосодержанием 23 м³/м³ отличается от пластовых систем с большим газосодержанием: вязкость фазы пластовой нефти при нагреве от 100 °C до 150 °C незначительно растет, а потом только начинает снижаться. Для пластовых систем с большим газосодержанием вязкость фазы пластовой нефти снижается по мере нагревания, при этом объем битумной фазы уменьшается не так значительно.

На основе результатов проведенных расчетов по нагреву пластовых систем с учетом битумов можно сделать предположение на основе PVT-моделирования, что тепловые МУН наиболее эффективны для систем с низким газосодержанием. При этом значительный положительный эффект от МУН на добычу нефти заметен для всех рассматриваемых пластовых систем. Для подтверждения данного эффекта требуется проведение гидродинамических исследований.

Отметим отсутствие адаптации PVT-модели на свойства битума при начальных пластовых условиях. Для более корректного расчета необходимы лабораторные исследования для получения экспериментальных данных по фазовым равновесиям битумов и подвижной нефти.

Заключение

В работе подробно описана методика идентификации компонентного состава пластовой УВ-системы баженовской свиты с учетом наличия тяжелых неподвижных УВ (битумов) в пласте. На основе проведенных лабораторных исследований, анализа их результатов и PVT-моделирования разработан новый подход к оценке изменения компонентного состава и PVT-свойств пластового подвижного флюида при наличии битума в пласте в процессе разработки залежи. Предложенный подход апробирован

на примере пластовой системы одной из скважин баженовской свиты. Этот подход является объединением методов геохимических исследований и PVT-моделирования, позволяет более комплексно подойти к решению проблемы идентификации высокомолекулярных УВ-соединений в сланцевых залежах и оценить их влияние на разработку.

В результате проведенного PVT-моделирования показано, что наличие битума в пласте практически не влияет на PVT-свойства подвижной фазы. Снижение давления приводит к увеличению объема битума в пласте, а увеличение температуры, наоборот, — к значительному уменьшению его объема.

Для более точного определения влияния битума на поведение пластовой нефти требуется проведение лабораторных исследований в PVT-бомбе исходной пластовой УВ системы.

Допущения

В настоящей работе не учитывались процессы десорбции в пласте при снижении давления. Учет данного эффекта планируется в будущих работах. При оценке влияния битума на PVT-свойства пластовой системы расчет доли и свойств асфальтеновой (твердой фазы) проводился на основе уравнения состояния Пенга – Робинсона с применением методов моделирования твердой фазы. Не проводились также лабораторные PVT-исследования свойств пластовой системы с учетом наличия битумов в PVT-бомбе.

Литература

- Брусиловский А.И. (2002). Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Грааль, 575 с.
- Волков В.А., Олейник Е.В., Оксеноид Е.Е., Сидоров А.А. (2016). Строение и генерационный потенциал баженовской свиты на территории центральной части Западной Сибири. *Геология и минерально-сырьевые ресурсы*, (3), с. 79–98.
- Вторушина Э.А., Булатов Т.Д., Козлова Е.В., Кульков М.Г. (2022). Пиролитические критерии оценки степени термической зрелости органического вещества баженовской свиты. *Геология нефти и газа*, (4), с. 53–63. <https://doi.org/10.31087/0016-7894-2022-4-53-63>
- Гутман И.С., Потемкин Г.Н., Батурина А.Ю., Маслянюк М.Ю., Козлова Е.В., Спасенных М.Ю., Булатов Т.Д. (2019). Изучение баженовской свиты Западной Сибири на различных уровнях по данным пиролитических исследований как основа объективной оценки углеводородного потенциала. *Недропользование XXI век*, 79(3), с. 102–115.

- Калмыков Г.А. (2016). Строение баженовского нефтегазонасного комплекса как основа прогноза дифференцированной нефтепродуктивности: Дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. М., 391 с.
- Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А., Балущкина Н.С., Пронина Н.В., Полудеткина Е.Н., Костенко О.В., Юрченко А.Ю., Борисов Р.С., Бычков А.Ю., Калмыков А.Г., Хамидуллин Р.А., Стрельцова Е.Д., Борисов М.В. (2015). Технология исследования геохимических параметров органического вещества керогеносыщенных отложений (на примере баженовской свиты, Западная Сибирь). *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (5), с. 44–53.
- Конторович А.Э., Костырева Е.А., Родякин С.В., Сотнич И.С., Ян П.А. (2018). Геохимия битумоидов баженовской свиты. *Геология нефти и газа*, (2), с. 79–88.
- Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Казаненков В.А., Казарбин В.В., Махнева Е.Н., Ямковая Л.С. (1998). Литология, органическая геохимия и условия формирования основных типов пород баженовской свиты. *Геология и геофизика*, 39(11), с. 1477–1491.
- Кульков М.Г., Вторушина Э.А. (2019). Ускоренная экстракция ASE – как эффективный метод извлечения битумоидов при выполнении пиролитических и хроматографических исследований кернового материала. *Пути реализации нефтегазового потенциала Ханты-Мансийского автономного округа – Югры: Материалы XXII науч.-практ. конф. Ханты-Мансийск: АУ «НАЦ РН им. В.И. Шпилемана», Т. 2, с. 79–90.*
- Лопатин Н.В., Емец Т.П. (1999). Нефтегенерационные свойства баженовской свиты на территории Ханты-Мансийского автономного округа. *Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО. Ханты-Мансийск: ХМПИ, Т. 1, с. 116–123.*
- Мурадов А.В., Диева Н.Н., Кравченко М.Н., Перехожев Ф.А. (2018). ВПГ и ТГХВ на пластах баженовской свиты. *Neftegaz.Ru*, (3), с. 62–69.
- Салахитдинова Г.Т., Кульков М.Г., Вторушина Э.А. (2022). Повышение достоверности оценки степени катагенеза органического вещества баженовской свиты путем комплексирования пиролитических и молекулярных параметров (в пределах северо-западной части территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры). *Геология нефти и газа*, (6), с. 85–98. <https://doi.org/10.31087/0016-7894-2022-6-85-98>
- Самойленко В.В. (2011). Геохимия органического вещества баженовской свиты юго-востока Западной Сибири и генетически связанных с ним флюидов: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 22 с.
- Соболева Е.В. (2017). Формирование состава нефтей пласта Ю Баженовской свиты Салымского месторождения. *Георесурсы*, Спецвып. Ч. 2, с. 144–154. <http://doi.org/10.18599/grs.19.15>
- Справочник по геологии нефти и газа. (1984). Под ред. Н.А. Еременко. М.: Недра, 480 с.
- Тихонова М.С., Иванова Д.А., Калмыков А.Г., Борисов Р.С., Калмыков Г.А. (2019). Методика ступенчатой экстракции пород высокоуглеродистых формаций для изучения компонентного распределения битумоидов и изменчивости их основных геохимических параметров. *Георесурсы*, 21(2), с. 172–182. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.2.172-182>
- Успенский В.А., Родионова К.Ф., Горская А.И., Шишкова А.П. (1966). Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород (для лабораторий геологоразведочных организаций). Л.: Недра, 316 с.
- Черемисин А.Н., Мухина Е.Д., Ушакова А.С., Прочухан К.Ю., Касьяненко А.А. (2022). Химические, газовые и тепловые МУН для баженовской свиты. *Neftegaz.ru*, (5–6), с. 58–64.
- Ющенко Т.С., Брусиловский А.И. (2022). Поэтапный подход к созданию и адаптации PVT-моделей пластовых углеводородных систем на основе уравнения состояния. *Георесурсы*, 24(3), с. 164–181. <https://doi.org/10.18599/grs.2022.3.14>
- Abrams M.A., Gong C., Garnier C., Sephton M.A. (2017). A new thermal extraction protocol to evaluate liquid rich unconventional oil in place and in-situ fluid chemistry. *Marine and Petroleum Geology*, 88, pp. 659–675. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.09.014>
- Al Solial A.J., Shaikh A., Idrees A.K. (2023). Identification and Mapping of Gas Reservoir Bitumen. *Middle East Oil, Gas and Geosciences Show*, SPE-213390-MS. <https://doi.org/10.2118/213390-MS>
- Beti D.R., Ring T.A. (2019). Programmed temperature pyrolysis: Alterations to the standard method. *Sorkhabi R. (ed.) Encyclopedia of Petroleum Geoscience. Encyclopedia of Earth Sciences Series*. Springer, Cham., pp. 1–12. https://doi.org/10.1007/978-3-319-02330-4_302-1
- Chen S., Fan X., Lu J., Wang X., Fei A. (2010). Impact of bitumen on reservoir properties and hydrocarbon accumulation. *Petroleum Exploration and Development*, 37(1), 1793-0, pp. 70–76.
- Gomaa S., El-Hosboudy A.N. (2018). New Correlation Predicting Molecular Weight of Petroleum Fractions. *Petroleum & Petrochemical Engineering Journal*, 2(1), pp. 1–5. <https://doi.org/10.23880/PPEJ-16000139>
- Katz D.L., Firoozabadi A. (1978). Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients. *Journal of Petroleum Technology*, 30(11), SPE-6721-PA, pp. 1649–1655. <https://doi.org/10.2118/6721-PA>
- Lee B.I., Kesler M.G. (1975). A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. *AIChE Journal*, 21(3), pp. 510–527. <https://doi.org/10.1002/aic.690210313>
- Maende A., Pepper A., Jarvie D.M., Weldon W.D. (2017). Advanced pyrolysis data and interpretation methods to identify unconventional reservoir sweet spots in fluid phase saturation and fluid properties (API gravity) from drill cuttings and cores. *AAPG 2017 Annual Convention & Exhibition, Houston, Texas*, https://www.searchanddiscovery.com/pdfz/documents/2017/80596maende/ndx_maende.pdf.html
- Michelsen M.L., Mollerup J. (2007). *Thermodynamic Models: Fundamentals and Computational Aspects*. Denmark: Tie-Line Publ., 382 p.
- Naji H.S. (2010). Characterizing Pure and Undefined Petroleum Components. *International Journal of Engineering and Technology IJET-IJENS*, 10(2), pp. 39–68.
- Pedersen K.S., Christensen P.L. (2006). *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. Boca Raton: CRC Press, 422 p. <https://doi.org/10.1201/9781420018257>
- Péneloux A., Rauzy E., Fréze R. (1982). A consistent volume correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 8(1), pp. 7–23. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80002-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80002-2)
- Peng D.-Y., Robinson D.B. (1976). A new Two-Constant Equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), pp. 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- Peters K.E., Cassa M.R. (1994). Applied source rock geochemistry. *Magoon L.B., Dow W.G. The Petroleum System – From Source to Trap*. AAPG, pp. 93–120. <https://doi.org/10.1306/M60585C5>
- Riazi M.R., Al-Sahhaf T.A. (1996). Physical Properties of Heavy Petroleum Fractions and Crude Oils. *Fluid Phase Equilibria*, 117(1–2), pp. 217–224. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02956-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02956-7)
- Rydahl A., Pedersen K.S., Hjermstad H.P. (1997). Modelling of Live Oil Asphaltene Precipitation. *AIChE Spring National Meeting*, Houston, TX, USA.
- Spasennykh M., Maglevannaia P., Kozlova E., Bulatov T., Leushina E., Morozov N. (2021). Geochemical Trends Reflecting Hydrocarbon Generation, Migration and Accumulation in Unconventional Reservoirs Based on Pyrolysis Data (on the Example of the Bazhenov Formation). *Geosciences*, 11(8), 307. <https://doi.org/10.3390/geosciences11080307>
- Ugryumov A., Petrova D., Sannikova I., Kasyanenko A., Khachatryan M., Kolomytsev A., Yuschenko T., Plotnikov B., Karimov I. (2022). Prospectivity Assessment of Bazhenov Formation Using Cutting-edge Integrated Static Model. *SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference, URTEC-3723536-MS*. <https://doi.org/10.15530/urtec-2022-3723536>
- Whitson C.H., Brulé M.R. (2000). Phase Behavior. SPE, 239 p. <https://doi.org/10.2118/9781555630874>
- Yushchenko T.S., Brusilovsky A.I. (2016). Mathematical modeling of gas-condensate mixture PVT-properties including presence of brine in reservoir. *Fluid Phase Equilibria*, 409, pp. 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.09.029>

Сведения об авторах

Тарас Сергеевич Ющенко – кандидат физ.-мат. наук, руководитель направления по PVT и работе скважин, Газпром нефть

Россия, 190000, Санкт-Петербург, ул. Почтамтская, д. 3-5, Литера А, ч.пом. 1Н, каб. 2401
e-mail: Yuschenko.TS@gazprom-neft.ru

Ирина Алексеевна Санникова – кандидат геол.-мин. наук, главный специалист, Газпром нефть

Россия, 190000, Санкт-Петербург, ул. Почтамтская, д. 3-5, Литера А, ч.пом. 1Н, каб. 2401
e-mail: Sannikova.IA@gazprom-neft.ru

Михаил Григорьевич Кульков – заведующий лабораторией хроматографических методов исследования, НАЦ РН им. В.И. Шпилемана

Россия, 628011, Ханты-Мансийск, ул. Студенческая, д. 2
e-mail: KulkovMG@nacrn.hmao.ru

Александр Иосифович Брусиловский – доктор тех. наук, профессор, ведущий эксперт, Газпром нефть
Россия, 190000, Санкт-Петербург, ул. Почтамтская, д. 3-5, Литера А, ч.пом. 1Н, каб. 2401
e-mail: Brusilovskiy.AI@gazprom-neft.ru

Гульмира Темирхановна Салахидинова – кандидат геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник лаборатории хроматографических методов исследования, НАЦ РН им. В.И. Шпилемана
Россия, 628011, Ханты-Мансийск, ул. Студенческая, д. 2
e-mail: SalakhidinovaGT@nacrn.hmao.ru

Азим Энверович Алиев – инженер 1 категории лаборатории хроматографических методов исследования, НАЦ РН им. В.И. Шпилемана
Россия, 628011, Ханты-Мансийск, ул. Студенческая, д. 2
e-mail: AlievAE@nacrn.hmao.ru

Александр Евгеньевич Гаврилов – руководитель направления, Газпром нефть
Россия, 190000, Санкт-Петербург, ул. Почтамтская, д. 3-5, Литера А, ч.пом. 1Н, каб. 2401
e-mail: Gavrilov.AE@gazprom-neft.ru

Статья поступила в редакцию 27.04.2023;
Принята к публикации 31.01.2024; Опубликовано 30.03.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Identification of the Composition and Assessment of the Influence of the Solid Hydrocarbon Phase in the Reservoir on the Behavior of the Mobile Fluid of the Bazhenov Formation During the Reservoir Development

T.S. Yushchenko^{1*}, I.A. Sannikova¹, M.G. Kulkov², A.I. Brusilovsky^{1,3}, G.T. Salakhidinova², A.E. Aliev², A.E. Gavrilov¹

¹Gazprom Neft, St. Petersburg, Russian Federation

²V.I. Shpilman Research and Analytical Centre for the Rational Use of the Subsoil, Khanty-Mansiysk, Russian Federation

³Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences

*Corresponding author: Taras S. Yushchenko, e-mail: Yushchenko.TS@gazprom-neft.ru

Abstract. The purpose of the work is to identify the composition of the initial reservoir hydrocarbon (HC) system of the Bazhenov formation, as well as to assess the influence of the presence of a heavy solid hydrocarbon phase (bitumen) in the formation on the production of mobile fluids using PVT modeling methods. The article describes the necessary experiments to determine the component composition of the C₈₁₊ fraction and the PVT properties of the formation mobile fluid taken from the well and the bitumen extract from the rock, and also presents their results. In addition, the properties of fractions up to C₈₁₊ were calculated depending on the molecular weight for PVT modeling (extension of the Katz-Firuzabadi table). One of the important parts of the article is the assessment of the ratio of bound and free oil in the original reservoir system. Based on geochemical research data, an analysis was performed to assess the component composition of the original system (using the example of the Bazhenov Formation) using rock pyrolysis and studying formation fluid and bitumen. Using the results of studies of reservoir fluid samples, a PVT model was built and tuned. This PVT model was used to assess the properties of the initial reservoir hydrocarbon system and was adjusted to the fraction of the solid phase in the reservoir at the initial reservoir conditions. After this, based on the PVT model, an assessment was made of the influence of the presence of a solid phase in the composition of the reservoir system on the behavior of a mobile hydrocarbon fluid during reservoir development for depletion, as well as on the use of enhanced oil recovery methods (injection of associated petroleum gas and thermal methods of influencing the reservoir).

Keywords: Bazhenov formation, PVT model, bitumen, reservoir hydrocarbon system, laboratory studies, geochemical studies

Recommended citation: Yushchenko T.S., Sannikova I.A., Kulkov M.G., Brusilovsky A.I., Salakhidinova G.T., Aliev A.E., Gavrilov A.E. (2024). Identification of the Composition and Assessment of the Influence of the Solid Hydrocarbon Phase in the Reservoir on the Behavior of the Mobile Fluid of the Bazhenov Formation During the Reservoir Development. *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 78–99. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.7>

References

- Abrams M.A., Gong C., Garnier C., Sephton M.A. (2017). A new thermal extraction protocol to evaluate liquid rich unconventional oil in place and in-situ fluid chemistry. *Marine and Petroleum Geology*, 88, pp. 659–675. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.09.014>
- Al Solial A.J., Shaikh A., Idrees A.K. (2023). Identification and Mapping of Gas Reservoir Bitumen. *Middle East Oil, Gas and Geosciences Show*, SPE-213390-MS. <https://doi.org/10.2118/213390-MS>
- Beti D.R., Ring T.A. (2019). Programmed temperature pyrolysis: Alterations to the standard method. *Sorkhabi R. (ed.) Encyclopedia of Petroleum Geoscience. Encyclopedia of Earth Sciences Series*. Springer, Cham., pp. 1–12. https://doi.org/10.1007/978-3-319-02330-4_302-1
- Brusilovsky A.I. (2002). Phase transformations during the development of oil and gas fields. Moscow: Grail, 575 p. (In Russ.)
- Chen S., Fan X., Lu J., Wang X., Fei A. (2010). Impact of bitumen on reservoir properties and hydrocarbon accumulation. *Petroleum Exploration and Development*, 37(1), 1793–0, pp. 70–76.
- Cheremisin A.N., Mukhina E.D., Ushakova A.S., Prochukhan K.Yu., Kasyanenko A.A. (2022). Chemical, gas and thermal EOR for the Bazhenov formation. *Neftegaz.ru*, 5–6, pp. 58–64. (In Russ.)
- Gomaa S., El-Hosboudy A.N. (2018). New Correlation Predicting Molecular Weight of Petroleum Fractions. *Petroleum & Petrochemical Engineering Journal*, 2(1), pp. 1–5. <https://doi.org/10.23880/PPEJ-16000139>
- Gutman I.S., Potemkin G.N., Baturin A.Yu., Maslyanko M.Yu., Kozlova E.V., Spasennykh M.Yu., Bulatov T.D. (2019). Study of the West Siberian Bazhenov Formation at multiple levels according to pyrolysis data as the basis for the unbiased assessment of petroleum potential. *Nedropolzovanie XXI vek*, 79(3), pp. 102–115. (In Russ.)
- Handbook of Oil and Gas Geology (1984). Ed. N.A. Eremenko. Moscow: Nedra, 480 p. (In Russ.)
- Kalmykov G.A. (2016). The structure of the Bazhenov oil and gas complex as the basis for forecasting differentiated oil productivity. Dr. Geol. and Mineral. Sci. Diss. Moscow: MSU. (In Russ.)
- Katz D.L., Firoozabadi A. (1978). Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients. *Journal of Petroleum Technology*, 30(11), SPE-6721-PA, pp. 1649–1655. <https://doi.org/10.2118/6721-PA>
- Kontorovich A.E., Kostyreva E.A., Rodyakin S.V., Sotnich I.S. and others (2018). Geochemistry of bitumens of the Bazhenov formation. *Geologiya nefi i gaza = Russian Oil and Gas Geology*, 2, pp. 79–88. (In Russ.)

- Kontorovich A.E., Melenevsky V.N., Zanin Yu.N., Zamirailova A.G., Kazanekov V.A., Kazarbin V.V., Makhneva E.N., Yamkovaya L.S. (1998). Lithology, organic geochemistry and conditions for the formation of the main types of rocks of the Bazhenov Formation. *Geologiya i Geofizika*, 39 (11), pp. 1477–1491. (In Russ.)
- Kozlova E.V., Fadeeva N.P., Kalmykov G.A., Balushkina N.S. and others (2015). Technology for studying the geochemical parameters of organic matter in kerogen-saturated sediments (using the example of the Bazhenov formation, Western Siberia). *Moscow University Bulletin. Series 4. Geology*, 5, pp. 44–53. (In Russ.)
- Kulkov M.G., Vtorushina E.A. (2019). Accelerated extraction ASE - as an effective method for extracting bitumen when performing pyrolytic and chromatographic studies of core material. *Ways to realize the oil and gas potential of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug - Ugra: Proc. Sci and Pract. Conf.* Khanty-Mansiysk: V.I. Shpilman Research and Analytical Centre for the Rational Use of the Subsoil, pp. 79–90. (In Russ.)
- Lee B.I., Kesler M.G. (1975). A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. *AIChE Journal*, 21(3), pp. 510–527. <https://doi.org/10.1002/aic.690210313>
- Lopatin N.V., Yemets T.P. (1999). Oil generation properties of the Bazhenov formation on the territory of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug. *Ways to realize the oil and gas potential of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug - Ugra: Proc. Sci and Pract. Conf.* Khanty-Mansiysk, pp. 116–123. (In Russ.)
- Maende A., Pepper A., Jarvie D.M., Weldon W.D. (2017). Advanced pyrolysis data and interpretation methods to identify unconventional reservoir sweet spots in fluid phase saturation and fluid properties (API gravity) from drill cuttings and cores. *AAPG 2017 Annual Convention & Exhibition, Houston, Texas*, https://www.searchanddiscovery.com/pdfz/documents/2017/80596maende/ndx_maende.pdf.html
- Michelsen M.L., Mollerup J. (2007). *Thermodynamic Models: Fundamentals and Computational Aspects*. Denmark: Tie-Line Publ., 382 p.
- Muradov A.V., Dieva N.N., Kravchenko M.N., Perekhovzhov F.A. (2018). HSV and THCV in the formations of the Bazhenov formation. *Neftegaz.Ru*, 3, pp. 62–69. (In Russ.)
- Naji H.S. (2010). Characterizing Pure and Undefined Petroleum Components. *International Journal of Engineering and Technology IJET-IJENS*, 10(2), pp. 39–68.
- Pedersen K.S., Christensen P.L. (2006). *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. Boca Raton: CRC Press, 422 p. <https://doi.org/10.1201/9781420018257>
- Péneloux A., Rauzy E., Fréze R. (1982). A consistent volume correction for Redlich–Kwong–Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 8(1), pp. 7–23. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80002-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80002-2)
- Peng D.-Y., Robinson D.B. (1976). A new Two-Constant Equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), pp. 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- Peters K.E., Cassa M.R. (1994). Applied source rock geochemistry. *Magoon L.B., Dow W.G. The Petroleum System – From Source to Trap*. AAPG, pp. 93–120. <https://doi.org/10.1306/M60585C5>
- Riazi M.R., Al-Sahhaf T.A. (1996). Physical Properties of Heavy Petroleum Fractions and Crude Oils. *Fluid Phase Equilibria*, 117(1–2), pp. 217–224. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02956-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02956-7)
- Rydahl A., Pedersen K.S., Hjermstad H.P. (1997). Modelling of Live Oil Asphaltene Precipitation. *AIChE Spring National Meeting*, Houston, TX, USA.
- Salakhidinova G.T., Kulkov M.G., Vtorushina E.A. (2022). Increasing the reliability of assessing the degree of catagenesis of organic matter of the Bazhenov Formation by combining pyrolytic and molecular parameters (within the northwestern part of the territory of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug - Ugra). *Geologiya nefiti i gaza = Russian Oil and Gas Geology*, 6, pp. 85–99. (In Russ.)
- Samoilenko V.V. (2011). Geochemistry of organic matter of the Bazhenov formation in the southeast of Western Siberia and genetically related fluids. Abstract Cand. Geol. and Mineral. Sci. Diss. Tomsk, 22 p. (In Russ.)
- Soboleva E.V. (2017). Formation of the oil composition of the Yu0 Bazhenov formation, Salym oil field. *Georesursy = Georesources*, Special issue, pp. 144–154. (In Russ.) <http://doi.org/10.18599/grs.19.15>
- Spasennykh M., Maglevannaia P., Kozlova E., Bulatov T., Leushina E., Morozov N. (2021). Geochemical Trends Reflecting Hydrocarbon Generation, Migration and Accumulation in Unconventional Reservoirs Based on Pyrolysis Data (on the Example of the Bazhenov Formation). *Geosciences*, 11(8), 307. <https://doi.org/10.3390/geosciences11080307>
- Tikhonova M.S., Ivanova D.A., Kalmykov A.G., Borisov R.S., Kalmykov G.A. (2019). Methods of step extraction of rocks of high-carbon formations for the study of the component distribution of bitumen and variability of their basic geochemical parameters. *Georesursy = Georesources*, 21(2), pp. 172–182. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.2.172-182>
- Ugryumov A., Petrova D., Sannikova I., Kasyanenko A., Khachatryan M., Kolomytsev A., Yuschenko T., Plotnikov B., Karimov I. (2022). Prospectivity Assessment of Bazhenov Formation Using Cutting-edge Integrated Static Model. *SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference, URTEC-3723536-MS*. <https://doi.org/10.15530/urtec-2022-3723536>
- Uspensky V.A., Rodionova K.F., Gorskaya A.I., Shishkova A.P. (1966). Guide to the analysis of bitumen and dispersed organic matter of rocks (for laboratories of geological exploration organizations). Leningrad: Nedra, 316 p. (In Russ.)
- Volkov V.A., Oleinik E.V., Oksenoid E.E., Sidorov A.A. (2016). Structure and generation potential of the Bazhenov Formation in the central part of Western Siberia. *Geologiya i mineral'no-syr'evye resursy*, 3(27), pp. 79–98. (In Russ.)
- Vtorushina E.A., Bulatov T.D., Kozlova E.V., Kulkov M.G. (2022). Pyrolytic criteria for assessing the degree of thermal maturity of organic matter of the Bazhenov Formation. *Geologiya nefiti i gaza = Russian Oil and Gas Geology*, 4, pp. 53–63. (In Russ.)
- Whitson C.H., Brulé M.R. (2000). Phase Behavior. SPE, 239 p. <https://doi.org/10.2118/9781555630874>
- Yushchenko T.S., Brusilovsky A.I. (2016). Mathematical modeling of gas-condensate mixture PVT-properties including presence of brine in reservoir. *Fluid Phase Equilibria*, 409, pp. 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.09.029>
- Yushchenko T.S., Brusilovsky A.I. (2022). A step-by-step approach to creating and tuning PVT-models of reservoir hydrocarbon systems based on the state equation. *Georesursy = Georesources*, 24(3), pp. 164–181. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2022.3.14>

About the Authors

Taras S. Yushchenko – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Head of PVT and Well Operations, Gazprom Neft
3-5, Litera A, Pochtamskaya st., St. Petersburg, 190000, Russian Federation
e-mail: Yuschenko.TS@gazprom-neft.ru

Irina A. Sannikova – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Chief Specialist, Gazprom Neft
3-5, Litera A, Pochtamskaya st., St. Petersburg, 190000, Russian Federation
e-mail: Sannikova.IA@gazprom-neft.ru

Mikhail G. Kulkov – Head of the Laboratory of Chromatographic Research Methods, V.I. Shpilman Research and Analytical Centre for the Rational Use of the Subsoil
2, Studencheskaya st., Khanty-Mansiysk, 628011, Russian Federation
e-mail: KulkovMG@nacrn.hmao.ru

Alexander I. Brusilovskiy – Dr. Sci. (Technical Sciences), Professor, Leading Expert, Gazprom Neft
3-5, Litera A, Pochtamskaya st., St. Petersburg, 190000, Russian Federation
e-mail: Brusilovskiy.AI@gazprom-neft.ru

Gulmira T. Salakhidinova – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher at the Laboratory of Chromatographic Research Methods, V.I. Shpilman Research and Analytical Centre for the Rational Use of the Subsoil
2, Studencheskaya st., Khanty-Mansiysk, 628011, Russian Federation
e-mail: SalakhidinovaGT@nacrn.hmao.ru

Azim Enverovich Aliev – Engineer of the Laboratory of Chromatographic Research Methods, V.I. Shpilman Research and Analytical Centre for the Rational Use of the Subsoil
2, Studencheskaya st., Khanty-Mansiysk, 628011, Russian Federation
e-mail: AlievAE@nacrn.hmao.ru

Aleksandr E. Gavrilov – Head of the Department, Gazprom Neft
3-5, Litera A, Pochtamskaya st., St. Petersburg, 190000, Russian Federation
e-mail: Gavrilov.AE@gazprom-neft.ru

Manuscript received 27 April 2023;
Accepted 31 January 2024; Published 30 March 2024

Приложение А. Компонентный состав сепарированной нефти, битумоидов, рекомбинированных проб пластовой нефти и исходных пластовых систем бажендовской свиты (мол. %). Обозначение: ГС – газосодержание.

Компонент/ фракция	Молярная масса, г/моль	Битумоид № 1	Битумоид № 2	Сепарированная нефть	Устьевой газ	Рекомбинирован ная нефть с ГС 23 м ³ /м ³	Рекомбинирован ная нефть с ГС 53 м ³ /м ³	Рекомбинирован ная нефть с ГС 125 м ³ /м ³	Расчет по данным табл. 7 и 8			Согласно PVT-модель (11)		
									Исходная пластовая система с ГС 23 м ³ /м ³	Исходная пластовая система с ГС 53 м ³ /м ³	Исходная пластовая система с ГС 125 м ³ /м ³	Исходная пластовая система с ГС 23 м ³ /м ³	Исходная пластовая система с ГС 53 м ³ /м ³	Исходная пластовая система с ГС 125 м ³ /м ³
H ₂	2	0	0	0	0,051	0,011	0,019	0,030	0,010	0,019	0,029	0,010	0,018	0,028
He	4	0	0	0	0,003	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002
N ₂	28	0	0	0	2,577	0,534	0,967	1,507	0,519	0,945	1,487	0,503	0,916	1,442
CO ₂	44	0	0	0	2,715	0,563	1,019	1,587	0,547	0,996	1,566	0,545	0,988	1,555
C ₁	16,04	0,000	0,000	0	58,69	12,16	22,02	34,31	11,814	21,524	33,860	11,793	21,368	33,635
C ₂	30,07	0,000	0,000	0,071	7,230	1,554	2,757	4,256	1,510	2,695	4,200	1,497	2,659	4,146
C ₃	44,1	0,000	0,000	1,537	13,95	4,109	6,194	8,792	3,991	6,054	8,676	3,984	6,010	8,621
i-C ₄	58,12	0,000	0,000	0,527	1,905	0,813	1,044	1,333	0,789	1,020	1,315	0,790	1,017	1,311
nC ₄	58,12	0,000	0,000	3,571	7,989	4,487	5,229	6,154	4,358	5,110	6,073	4,363	5,091	6,054
i-C ₅	72,15	0,000	0,000	1,737	1,349	1,656	1,591	1,510	1,609	1,555	1,490	1,598	1,541	1,477
nC ₅	72,15	0,000	0,000	3,863	2,182	3,515	3,232	2,880	3,414	3,159	2,842	3,391	3,130	2,818
C ₆	84	0,000	0,000	7,486	1,068	6,156	5,078	3,734	5,980	4,963	3,685	5,917	4,916	3,653
C ₇	96	0,000	0,000	7,429	0,211	5,933	4,720	3,209	5,763	4,614	3,167	5,703	4,571	3,139
C ₈	107	0,000	0,000	6,720	0,080	5,344	4,228	2,838	5,191	4,133	2,801	5,088	4,066	2,758
C ₉	121	0,000	0,000	5,720	0,008	4,537	3,577	2,381	4,407	3,496	2,350	4,319	3,440	2,313
C ₁₀	134	0,000	0,000	5,725	0,000	4,539	3,577	2,378	4,409	3,496	2,347	4,282	3,418	2,296
C ₁₁	154,21	0,000	0,013	4,840	0,000	3,837	3,024	2,010	3,727	2,954	1,984	3,620	2,889	1,941
C ₁₂	168,2	0,000	0,003	4,244	0,000	3,364	2,651	1,763	3,268	2,590	1,740	3,142	2,516	1,690
C ₁₃	182,31	0,000	0,000	4,165	0,000	3,302	2,602	1,730	3,207	2,542	1,708	3,085	2,469	1,658
C ₁₄	197,23	0,000	0,117	3,678	0,000	2,916	2,298	1,528	2,832	2,245	1,508	2,724	2,180	1,465
C ₁₅	211,28	0,432	1,422	3,198	0,000	2,535	1,998	1,328	2,463	1,952	1,311	2,344	1,882	1,263
C ₁₆	225,11	1,462	3,892	2,713	0,000	2,151	1,695	1,127	2,089	1,656	1,112	1,989	1,596	1,072
C ₁₇	238,61	2,891	6,251	2,590	0,000	2,053	1,618	1,076	1,995	1,581	1,062	1,898	1,524	1,023
C ₁₈	251,68	4,093	7,529	2,380	0,000	1,887	1,487	0,989	1,833	1,453	0,976	1,727	1,390	0,934
C ₁₉	265,21	4,421	7,656	2,232	0,000	1,770	1,395	0,927	1,719	1,363	0,915	1,620	1,304	0,876
C ₂₀	279,18	4,262	6,590	1,815	0,000	1,439	1,134	0,754	1,290	1,022	0,649	1,317	1,060	0,712
C ₂₁	291,52	3,944	6,012	1,563	0,000	1,239	0,977	0,649	1,149	0,911	0,606	1,134	0,913	0,613
C ₂₂	305,26	3,574	5,316	1,469	0,000	1,165	0,918	0,610	1,061	0,841	0,542	1,057	0,853	0,573
C ₂₃	317,19	3,335	4,762	1,308	0,000	1,037	0,817	0,543	0,966	0,766	0,500	0,940	0,759	0,510
C ₂₄	329,39	3,045	4,367	1,193	0,000	0,946	0,745	0,496	0,881	0,699	0,453	0,858	0,692	0,465
C ₂₅	341,85	2,971	3,849	1,072	0,000	0,850	0,670	0,445	0,825	0,654	0,435	0,771	0,622	0,418
C ₂₆	353,41	2,757	3,655	1,020	0,000	0,808	0,637	0,424	0,775	0,614	0,407	0,728	0,589	0,396
C ₂₇	365,2	2,594	3,474	0,961	0,000	0,762	0,600	0,399	0,729	0,578	0,376	0,686	0,555	0,372
C ₂₈	374,77	2,452	2,919	0,880	0,000	0,698	0,550	0,366	0,679	0,538	0,342	0,628	0,508	0,341
C ₂₉	386,94	2,320	2,623	0,763	0,000	0,605	0,477	0,317	0,615	0,488	0,320	0,544	0,441	0,296
C ₃₀	398,06	1,980	2,218	0,706	0,000	0,560	0,441	0,293	0,546	0,433	0,276	0,501	0,406	0,273
C ₃₁	409,35	2,077	1,957	0,618	0,000	0,490	0,386	0,257	0,526	0,417	0,267	0,438	0,355	0,239
C ₃₂	419,53	1,522	1,632	0,543	0,000	0,431	0,339	0,226	0,420	0,333	0,216	0,385	0,312	0,210
C ₃₃	429,83	1,567	1,498	0,494	0,000	0,392	0,309	0,205	0,407	0,323	0,215	0,350	0,284	0,190
C ₃₄	438,95	1,378	1,251	0,474	0,000	0,376	0,296	0,197	0,373	0,296	0,185	0,335	0,272	0,183
C ₃₅	449,48	1,398	1,162	0,396	0,000	0,314	0,248	0,165	0,346	0,275	0,187	0,281	0,228	0,153
C ₃₆	458,8	1,103	1,063	0,401	0,000	0,318	0,251	0,167	0,307	0,244	0,156	0,283	0,230	0,155

Компонент/ фракция	Молярная масса, Г/моль	Битумоид № 1	Битумоид № 2	Сепарированная нефть	Устьевой газ	Рекомбинирован ная нефть с ГС 23 м ³ /м ³	Рекомбинирован ная нефть с ГС 53 м ³ /м ³	Рекомбинирован ная нефть с ГС 125 м ³ /м ³	Расчет по данным табл. 7 и 8			Согласно PVT-модель (11)		
									Исходная пластовая система с ГС 23 м ³ /м ³	Исходная пластовая система с ГС 53 м ³ /м ³	Исходная пластовая система с ГС 125 м ³ /м ³	Исходная пластовая система с ГС 23 м ³ /м ³	Исходная пластовая система с ГС 53 м ³ /м ³	Исходная пластовая система с ГС 125 м ³ /м ³
C ₃₇	468,2	1,201	0,938	0,359	0,000	0,284	0,224	0,149	0,305	0,241	0,155	0,253	0,205	0,138
C ₃₈	476,34	0,922	0,778	0,319	0,000	0,253	0,199	0,133	0,251	0,199	0,124	0,225	0,182	0,123
C ₃₉	485,91	1,011	0,709	0,267	0,000	0,212	0,167	0,111	0,243	0,193	0,133	0,188	0,153	0,103
C ₄₀	494,18	0,800	0,648	0,279	0,000	0,221	0,174	0,116	0,214	0,173	0,109	0,197	0,160	0,107
C ₄₁	502,51	0,860	0,573	0,238	0,000	0,189	0,149	0,099	0,198	0,157	0,106	0,169	0,137	0,093
C ₄₂	510,91	0,724	0,524	0,238	0,000	0,188	0,148	0,099	0,167	0,132	0,089	0,169	0,137	0,092
C ₄₃	519,36	0,694	0,489	0,199	0,000	0,158	0,124	0,083	0,160	0,127	0,085	0,141	0,115	0,077
C ₄₄	526,45	0,731	0,445	0,190	0,000	0,151	0,119	0,079	0,168	0,133	0,090	0,135	0,110	0,073
C ₄₅	533,58	0,737	0,401	0,173	0,000	0,137	0,108	0,072	0,170	0,135	0,090	0,123	0,100	0,067
C ₄₆	542,19	0,552	0,335	0,161	0,000	0,128	0,100	0,067	0,127	0,101	0,068	0,114	0,093	0,062
C ₄₇	549,41	0,555	0,317	0,147	0,000	0,116	0,092	0,061	0,128	0,101	0,068	0,104	0,085	0,057
C ₄₈	556,66	0,507	0,290	0,133	0,000	0,105	0,083	0,055	0,117	0,093	0,062	0,096	0,078	0,052
C ₄₉	562,49	0,522	0,285	0,127	0,000	0,101	0,080	0,053	0,120	0,095	0,064	0,092	0,075	0,050
C ₅₀	569,81	0,435	0,242	0,111	0,000	0,088	0,070	0,046	0,100	0,079	0,053	0,081	0,065	0,044
C ₅₁	575,69	0,487	0,214	0,110	0,000	0,087	0,069	0,046	0,112	0,089	0,060	0,080	0,064	0,043
C ₅₂	583,07	0,406	0,228	0,096	0,000	0,076	0,060	0,040	0,093	0,074	0,050	0,070	0,056	0,038
C ₅₃	589	0,431	0,211	0,091	0,000	0,072	0,057	0,038	0,099	0,079	0,053	0,066	0,053	0,036
C ₅₄	594,96	0,354	0,166	0,081	0,000	0,064	0,051	0,034	0,082	0,065	0,044	0,059	0,047	0,032
C ₅₅	600,93	0,357	0,176	0,080	0,000	0,063	0,050	0,033	0,082	0,065	0,044	0,059	0,047	0,032
C ₅₆	606,92	0,325	0,156	0,068	0,000	0,054	0,043	0,028	0,075	0,059	0,040	0,051	0,040	0,027
C ₅₇	612,94	0,280	0,135	0,068	0,000	0,054	0,042	0,028	0,064	0,051	0,034	0,049	0,040	0,026
C ₅₈	618,97	0,292	0,163	0,057	0,000	0,045	0,036	0,024	0,067	0,053	0,036	0,042	0,033	0,022
C ₅₉	625,02	0,260	0,130	0,058	0,000	0,046	0,036	0,024	0,060	0,047	0,032	0,042	0,034	0,023
C ₆₀	629,58	0,219	0,109	0,048	0,000	0,038	0,030	0,020	0,051	0,040	0,027	0,035	0,028	0,019
C ₆₁	635,66	0,395	0,101	0,048	0,000	0,038	0,030	0,020	0,091	0,072	0,049	0,035	0,028	0,019
C ₆₂	640,24	0,333	0,094	0,040	0,000	0,032	0,025	0,017	0,077	0,061	0,041	0,029	0,024	0,016
C ₆₃	644,83	0,281	0,082	0,040	0,000	0,032	0,025	0,017	0,065	0,051	0,034	0,030	0,024	0,016
C ₆₄	650,96	0,229	0,073	0,034	0,000	0,027	0,021	0,014	0,053	0,042	0,028	0,025	0,020	0,013
C ₆₅	655,57	0,181	0,069	0,031	0,000	0,025	0,020	0,013	0,042	0,033	0,022	0,023	0,019	0,013
C ₆₆	660,19	0,138	0,058	0,029	0,000	0,023	0,018	0,012	0,032	0,025	0,017	0,022	0,017	0,011
C ₆₇	664,82	0,112	0,055	0,025	0,000	0,019	0,015	0,010	0,026	0,020	0,014	0,018	0,015	0,010
C ₆₈	669,45	0,070	0,050	0,021	0,000	0,017	0,013	0,009	0,016	0,013	0,009	0,016	0,013	0,009
C ₆₉	674,1	0,041	0,042	0,021	0,000	0,016	0,013	0,009	0,009	0,007	0,005	0,015	0,012	0,008
C ₇₀	678,76	0,015	0,037	0,016	0,000	0,013	0,010	0,007	0,003	0,003	0,002	0,012	0,010	0,007
C ₇₁	683,42	0,046	0,033	0,016	0,000	0,013	0,010	0,007	0,011	0,008	0,006	0,013	0,010	0,007
C ₇₂	688,09	0,038	0,027	0,013	0,000	0,010	0,008	0,005	0,009	0,007	0,005	0,010	0,008	0,005
C ₇₃	691,21	0,035	0,025	0,011	0,000	0,009	0,007	0,005	0,008	0,006	0,004	0,009	0,007	0,005
C ₇₄	695,9	0,026	0,019	0,009	0,000	0,007	0,005	0,004	0,006	0,005	0,003	0,007	0,005	0,004
C ₇₅	700,59	0,022	0,016	0,008	0,000	0,006	0,005	0,003	0,005	0,004	0,003	0,006	0,005	0,003
C ₇₆	705,3	0,016	0,011	0,006	0,000	0,004	0,003	0,002	0,004	0,003	0,002	0,004	0,004	0,002
C ₇₇	710,01	0,011	0,008	0,004	0,000	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002	0,001	0,003	0,003	0,002
C ₇₈	714,72	0,007	0,005	0,002	0,000	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
C ₇₉	719,45	0,004	0,003	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000
C ₈₀	722,6	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
C ₈₁₊	904	28,760	9,300	5,819	0,000	4,613	3,635	2,417	6,944	5,505	3,697	9,891	7,656	5,143

Приложение Б. Таблица Катца – Фирузабади, расширенная до фракции C_{80} * При давлении 0,101325 Мпа.

Номер фракции	Температура кипения*, °С	Относительная плотность	Молекулярная масса	Коэффициент Ватсона	Методика (Ющенко, Брусиловский, 2022)		
	Среднее значение				Критическая температура, °С	Критическое давление, бар	Ацентрический фактор
6	63,9	0,698	85,2	12,27	249,38	32,77	0,267
7	91,9	0,726	98,8	11,96	278,64	30,35	0,317
8	116,7	0,745	112,2	11,86	305,24	28,26	0,364
9	142,2	0,759	126,5	11,82	330,44	26,27	0,413
10	174,0	0,786	133,4	11,82	348,53	26,37	0,436
11	196,0	0,783	154,2	11,84	373,76	23,36	0,502
12	216,0	0,756	168,2	11,86	382,41	20,84	0,546
13	235,0	0,819	182,3	11,85	417,14	21,71	0,588
14	254,0	0,827	197,2	11,84	434,58	20,66	0,632
15	271,0	0,835	211,3	11,84	450,35	19,81	0,673
16	287,0	0,842	225,1	11,87	464,70	19,04	0,713
17	302,0	0,848	238,6	11,87	477,77	18,35	0,750
18	316,0	0,854	251,7	11,89	489,97	17,75	0,786
19	330,0	0,860	265,2	11,90	501,93	17,18	0,823
20	344,0	0,865	279,2	11,92	513,37	16,61	0,861
21	356,0	0,870	291,5	11,94	523,25	16,17	0,893
22	369,0	0,874	305,3	11,94	533,34	15,67	0,929
23	380,0	0,879	317,2	11,95	542,27	15,31	0,960
24	391,0	0,883	329,4	11,96	550,73	14,94	0,991
25	402,0	0,887	341,9	11,99	559,08	14,58	1,023
26	412,0	0,890	353,4	12,00	566,29	14,26	1,052
27	422,0	0,894	365,2	12,01	573,77	13,97	1,081
28	430,0	0,897	374,8	12,03	579,62	13,74	1,105
29	440,0	0,901	386,9	12,04	586,86	13,46	1,135
30	449,0	0,904	398,1	12,04	593,14	13,21	1,162
31	458,0	0,907	409,4	12,04	599,30	12,97	1,190
32	466,0	0,910	419,5	12,04	604,78	12,77	1,214
33	474,0	0,913	429,8	12,05	610,21	12,57	1,239
34	481,0	0,916	438,9	12,06	615,02	12,41	1,261
35	489,0	0,918	449,5	12,06	620,02	12,20	1,286
36	496,0	0,921	458,8	12,07	624,71	12,05	1,308
37	503,0	0,923	468,2	12,07	629,0	11,88	1,330
38	509,0	0,926	476,3	12,09	633,1	11,76	1,349
39	516,0	0,928	485,9	12,10	637,3	11,60	1,371
40	522,0	0,931	494,2	12,10	641,3	11,49	1,390
41	528,0	0,933	502,5	12,11	644,9	11,36	1,410
42	534,0	0,935	510,9	12,13	648,5	11,24	1,429
43	540,0	0,937	519,4	12,13	652,0	11,12	1,449
44	545,0	0,939	526,5	12,14	655,0	11,02	1,465
45	550,0	0,941	533,6	12,14	658,0	10,93	1,481
46	556,0	0,943	542,2	12,12	661,5	10,81	1,501
47	561,0	0,945	549,4	12,12	664,4	10,73	1,517
48	566,0	0,947	556,7	12,12	667,3	10,64	1,533

Номер фракции	Температура кипения*, °С	Относительная плотность	Молекулярная масса	Коэффициент Ватсона	Методика (Ющенко, Брусиловский, 2022)		
	Среднее значение				Критическая температура, °С	Критическое давление, бар	Ацентрический фактор
47	561,0	0,945	549,4	12,12	664,4	10,73	1,517
48	566,0	0,947	556,7	12,12	667,3	10,64	1,533
49	570,0	0,949	562,5	12,11	669,7	10,57	1,546
50	575,0	0,951	569,8	12,11	672,6	10,49	1,563
51	579,0	0,953	575,7	12,10	674,9	10,43	1,576
52	584,0	0,955	583,1	12,10	677,7	10,34	1,593
53	588,0	0,956	589,0	12,11	679,8	10,27	1,606
54	592,0	0,958	595,0	12,10	682,1	10,21	1,619
55	596,0	0,960	600,9	12,09	684,4	10,15	1,632
56	600,0	0,961	606,9	12,10	686,4	10,08	1,646
57	604,0	0,963	612,9	12,09	688,7	10,03	1,659
58	608,0	0,965	619,0	12,09	690,9	9,97	1,673
59	612,0	0,966	625,0	12,09	692,9	9,90	1,686
60	615,0	0,968	629,6	12,08	694,7	9,87	1,696
61	619,0	0,969	635,7	12,09	696,6	9,80	1,709
62	622,0	0,971	640,2	12,07	698,4	9,77	1,719
63	625,0	0,972	644,8	12,07	699,9	9,72	1,729
64	629,0	0,974	651,0	12,07	702,0	9,67	1,743
65	632,0	0,975	655,6	12,07	703,5	9,62	1,753
66	635,0	0,976	660,2	12,07	704,9	9,58	1,763
67	638,0	0,978	664,8	12,06	706,7	9,55	1,773
68	641,0	0,979	669,5	12,06	708,1	9,50	1,783
69	644,0	0,981	674,1	12,05	709,8	9,47	1,793
70	647,0	0,982	678,8	12,05	711,3	9,43	1,803
71	650,0	0,983	683,4	12,05	712,7	9,39	1,813
72	653,0	0,984	688,1	12,05	714,1	9,34	1,823
73	655,0	0,986	691,2	12,03	715,4	9,33	1,830
74	658,0	0,987	695,9	12,04	716,8	9,29	1,840
75	661,0	0,988	700,6	12,04	718,1	9,25	1,850
76	664,0	0,989	705,3	12,04	719,5	9,21	1,861
77	667,0	0,991	710,0	12,03	721,2	9,18	1,871
78	670,0	0,992	714,7	12,03	722,5	9,14	1,881
79	673,0	0,993	719,4	12,03	723,8	9,10	1,891
80	675,0	0,994	722,6	12,02	724,8	9,08	1,898

Влияние микроструктуры коллектора на состояние остаточной нефти по данным релаксометрии ядерно-магнитного резонанса

Мо Цзяли¹, Н.Н. Михайлов^{1,2*}, Ван Хэнян³

¹Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

²Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

³Sinoprec Научно-исследовательский институт нефтяной инженерии, Пекин, Китай

Исследовано влияние свойств керна на состояние остаточной нефти в процессе вытеснения нефти водой на микроуровне. Рассмотрены распределение пор по размерам, проницаемость керна, динамика и морфология остаточной нефти. Анализ имеющихся экспериментальных подходов к изучению свойств керна и остаточной нефти в образцах показал, что существующие способы не дают полной информации об изучаемых параметрах. Для решения этих проблем предложено совместное использование инновационной технологии релаксационно-диффузионной релаксометрии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) с традиционной технологией. Для измерения долевого распределения пор по размерам использован комбинированный метод инъекции ртути и ядерного магнитного резонанса. С помощью метода ЯМР определена проницаемость керна. Двумерная ЯМР-релаксометрия позволяет изучать микроскопическое состояние остаточной нефти в ненарушенном керне в процессе вытеснения. С помощью предлагаемой методики исследован керн месторождения Шэнли в Китае. Получены распределения пор по размерам, определены проницаемость и остаточная нефтенасыщенность на разных стадиях вытеснения. Выделены четыре типа остаточной нефти: полособразная (островная), пленочная, сетчатая, непрерывная. Показано влияние проницаемости на долевое содержание разных типов остаточной нефти в процессе вытеснения. Результаты исследований демонстрируют влияние структуры порового пространства и смачиваемости на состояние остаточной нефти.

Ключевые слова: типы остаточной нефти, структура порового пространства, релаксационно-диффузионная двумерная релаксометрия ядерно-магнитного резонанса

Для цитирования: Цзяли Мо, Михайлов Н.Н., Хэнян Ван (2024). Влияние микроструктуры коллектора на состояние остаточной нефти по данным релаксометрии ядерно-магнитного резонанса. *Георесурсы*, 26(1), с. 100–108. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.8>

Введение

Комбинация метода инъекции ртути и ядерного магнитного резонанса

Структура порового пространства коллектора имеет решающее значение для оценки потенциала разработки, нефтеотдачи и продуктивности (Михайлов, 1992).

Распределение пор по размерам является одним из основных параметров при количественной оценке и характеристике поровых структур. Методы испытаний можно разделить на методы анализа изображений (литые шлифы, сканирующая электронная микроскопия и рентгеновское сканирование), методы проникновения флюидов (метод инъекции ртути и метод адсорбции газа) и методы без проникновения флюидов (ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) и т.д.). Преимущества технологии ЯМР заключаются в простоте эксплуатации, низкой стоимости и отсутствии повреждения измеряемого образца. Эта технология широко используется при изучении структуры пор и поверхностных свойств пород-коллекторов, она

позволяет исследовать все поры в образцах горных пород. Параметром изучения порового пространства является время поперечной релаксации (T_2) спектр которого отражает тенденцию объемного распределения пор различных размеров (Arns, 2006; Чистяков и др., 2022).

Как правило, чем больше время поперечной релаксации, тем больше радиус пор, между ними существует пропорциональная зависимость, однако время поперечной релаксации непосредственно не связано с абсолютным размером пор. Если корреляция между временем поперечной релаксации и радиусом пор будет установлена, то спектр ядерно-магнитного резонанса T_2 может быть преобразован в распределение радиуса и можно оценить точную количественную характеристику общей структуры пор пород-коллекторов.

В настоящее время большинство ученых используют данные эксперимента по инъекции ртути для калибровки спектра T_2 и установления корреляции между временем поперечной релаксации и радиусом порового канала.

ЯМР-анализ коллекторских свойств и характеристик флюидов основан на изучении отклика ядер водорода в изучаемой среде на магнитное поле. В эксперименте обычно используется небольшая напряженность магнитного поля, сигнал ЯМР, создаваемый органическим веществом

* Ответственный автор: Николай Нилович Михайлов
e-mail: folk200@mail.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

в скелете породы, очень слаб, поэтому протонной информацией в скелете можно пренебречь.

Магнитное поле взаимодействует со спинами ядер водорода и создает измеряемый сигнал, отраженный в виде амплитуд различной величины, также известный как спектр времени релаксации. Время релаксации ЯМР в основном делится на время продольной релаксации (T_1) и время поперечной релаксации (T_2). Измерения этих двух параметров дают приблизительную информацию о коллекторе. Однако измерение поперечной релаксации (T_2) преимущественно используется в лабораторных исследованиях из-за простоты и оперативности. В настоящей статье анализируется только спектр времени поперечной релаксации (T_2) ЯМР.

Структура измеряемого времени поперечной релаксации

На поперечную релаксацию влияют три различных механизма релаксации: свободная релаксация (T_{2b}), поверхностная релаксация (T_{2s}) и диффузионная релаксация (T_{2d}), которые связаны следующим соотношением (Kleinberg et al., 1993; Sulucarnain et al., 2012):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2s}} + \frac{1}{T_{2b}} + \frac{1}{T_{2d}}. \quad (1)$$

Поскольку размер пор коллектора очень мал, поверхностная релаксация играет важную роль. Свободная релаксация в основном определяется физическими свойствами жидкости. Диффузионная релаксация обусловлена самодиффузионным движением водородсодержащих молекул в градиентном магнитном поле.

В настоящем исследовании градиентное поле не создавалось и не использовалось (сохранялся низкий внутренний градиент и однородное магнитное поле). Полная импульсная последовательность, состоящая из начального 90°-ного импульса и длительной серии 180°-ных импульсов, называется последовательностью (CPMG). Значения CPMG использовались в нашем эксперименте для минимизации влияния диффузионной релаксации, поэтому значением T_{2d} можно пренебречь, тогда соотношение (1) принимает вид

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2s}} + \frac{1}{T_{2b}}. \quad (2)$$

Для флюидов с большим собственным временем релаксации в свободном объеме (вода, легкая нефть и т.д.)

$$\frac{1}{T_{2b}} \ll \frac{\rho s}{V}, \quad (3)$$

поэтому время поверхностной релаксации жидкости (T_2) определяется величиной $\rho s/V$, которая отражает геометрию внутрипортовой структуры и распределение в ней нефти и воды.

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2s}} = \rho \frac{S}{V} = \rho \frac{F}{r}, \quad (4)$$

где ρ – коэффициент поверхностной релаксации, мкм/мс, s/v – отношение площади поры к ее объему, 1/мкм

$$T_2 = \frac{1V}{\rho S} = \frac{r}{\rho F} = \frac{r}{C}, \quad (5)$$

$$r = CT_2, \quad (6)$$

где F – коэффициент геометрической формы; C – удельная поверхность пор, $C = 1/\rho F$, 1/мкм; r – радиус пор, мкм.

Распределение поровой структуры породы может быть отражено с помощью кривой интрузии ртути под высоким давлением. На этой основе распределение времени релаксации T_2 ЯМР можно преобразовать в распределение радиуса порового канала путем объединения ЯМР с интрузией ртути (Sun et al., 2017).

Технология изучения структуры порового пространства по данным комбинации метода ЯМР и ртутной порометрии

Надежный коэффициент преобразования является основой для расчета радиуса порового канала коллекторов на основе анализа времени релаксации ЯМР.

Технология включает следующие этапы.

1. Полиномиальная аппроксимация высокого порядка выполняется на кривых кумулятивной объемной доли пор, соответствующих различным радиусам пор в эксперименте инъекции ртути под высоким давлением (рис. 1а).

2. Для получения кривых кумулятивной объемной доли пор, соответствующих различным спектрам T_2 , нормируются данные интенсивности сигнала спектра T_2 и кумулятивных кривых при увеличении размеров пор. Используются также полиномы высокого порядка с целью подгонки кривых для получения уравнения адаптации (рис. 1б).

3. По уравнениям регрессии (п. 2) на основе данных эксперимента инъекции ртути, а также эксперимента по ядерному магнитному резонансу определяются расчетные значения радиусов пор и спектр T_2 , соответствующие разным кумулятивным долям объема пор. Затем полученный спектр T_2 ЯМР сравнивается со значениями радиусов пор, определенными во время эксперимента по инъекции ртути под высоким давлением. Коэффициент преобразования (C) получается путем адаптации в диапазоне объемной доли пор (рис. 1с).

4. Обобщенное распределение диаметров пор по размерам можно получить путем умножения спектра T_2 , полученного в эксперименте ЯМР, на коэффициент преобразования C (рис. 1д).

Для удобства используется безразмерный параметр – суммарный коэффициент закачиваемой воды, который равен объему закачки воды, деленному на объем пор.

Проницаемость керна

Модель SDR

Связанные поры и трещины в кернах породы образуют фильтрационную структуру пор, а размеры пор этой структуры определяют проницаемость. Традиционные методы газовых испытаний (измерение давления или затухание импульса при всестороннем давлении) и методы капиллярного давления с закачкой ртути имеют определенные ограничения при изучении проницаемости коллекторов. ЯМР с низким полем позволяет тестировать различные состояния флюидов и различные доли порового пространства, занятые флюидом в кернах, что позволяет адекватно рассчитывать проницаемость (Yan et al., 2021; Kenyon et al., 1988).

В настоящее время расчет абсолютной проницаемости горных пород (k) на основе технологии ядерного магнитного резонанса базируется главным образом на классической модели Коутса (Coates et al., 1991) и модели

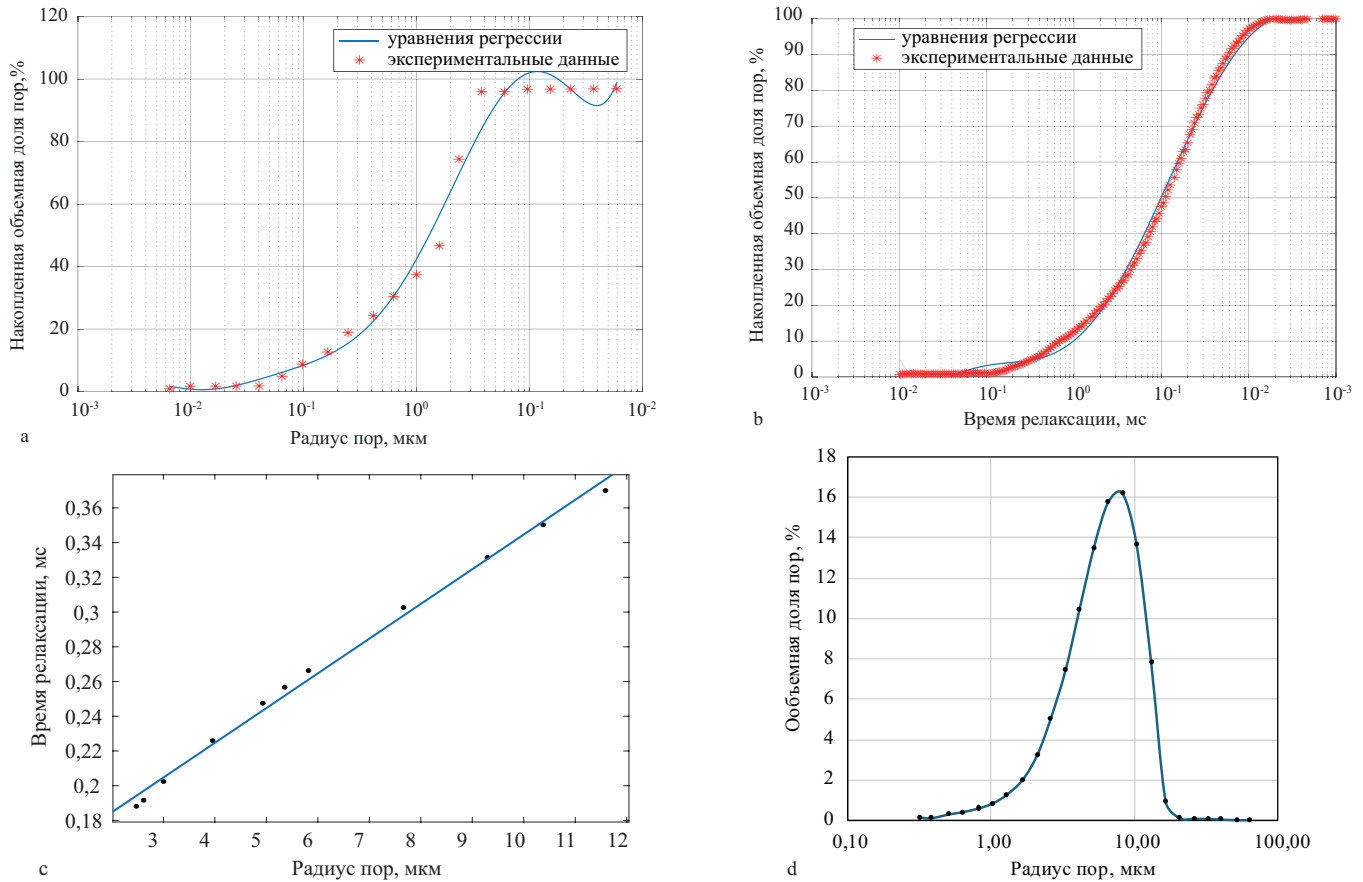


Рис. 1. Распределение пор по размерам, откалиброванное с помощью эксперимента ЯМР и инъекции ртути образцов керн: а – инъекция ртути; б – эксперимент ядерно-магнитного резонанса; с – адаптация коэффициента преобразования; d – калиброванное распределение пор по размерам

SDR (Kenyon, 1997), а также на расширенных моделях, основанных на них.

Модель SDR определяет проницаемость по общей пористости и среднему геометрическому T_{2g} :

$$k = C_2 \varphi^4 T_{2g}^2, \tag{7}$$

где φ – пористость; C_2 – поправочный коэффициент проницаемости в модели SDR, связанный с типом пласта, для рассматриваемого коллектора равен 4,285; T_{2g} – среднее геометрическое времен релаксации T_2 .

Модель SDR основана на предположении, что хотя поры разного размера (разные распределения T_2) различным образом влияют на проницаемость, тем не менее проницаемость образца может быть рассчитана путем усреднения их распределения. Обычные коллекторы имеют простую структуру пор с малым отношением радиуса пор к радиусу капилляра, и модель SDR, как правило, используется для получения более точных значений проницаемости.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты определения проницаемости по вышеописанной технологии представлены в табл. 1. Для исследуемых образцов керн характерны средние и низкие значения пористости и низкие значения проницаемости.

В качестве примера рассмотрено нефтяное месторождение Шэнли в Китае. На рис. 2 для него показаны абсолютная проницаемость, рассчитанная по модели SDR, и абсолютная проницаемость керн, измеренная экспериментально. Для обеспечения достоверности

№ керн	Пористость, %	T_{2g} , мс	Абсолютная проницаемость, $\times 10^{-3}$ мкм ²
1	11,6	79,02	0,0895
2	12,2	105,14	0,108
3	10,7	11,328	0,0088
4	10,45	57,703	0,0587
5	15,53	30,724	0,01854
6	16,03	37,326	0,02753
7	18,18	28,439	0,05787
8	15,61	11,168	0,00434

Табл. 1. Проницаемость кернов по данным эксперимента

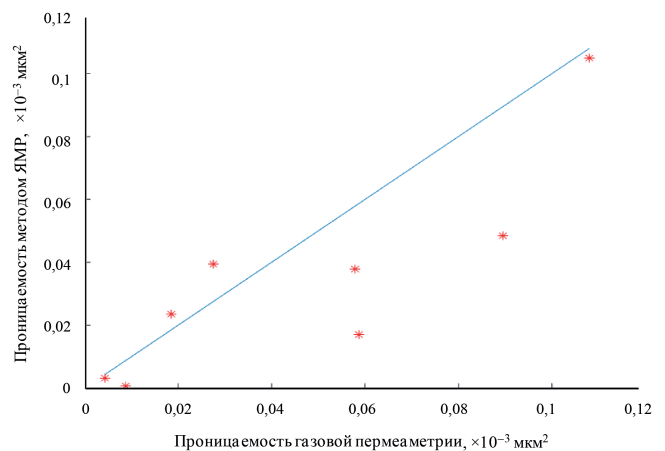


Рис. 2. Расчетные (синяя кривая) и экспериментально измеренные значения абсолютной проницаемости (отмечены красными звездочками) для месторождения Шэнли, Китай

экспериментальных результатов мы измерили проницаемость восьми кернов с помощью ядерно-магнитного резонанса и газовой пермеаметрии. Из рис. 2 хорошо видно, что значения проницаемости, измеренные двумя методами, незначительно различаются. Таким образом, можно заключить, что распределение поровых каналов в исследуемых коллекторах равномерно, а фильтрующая структура пор адекватно описывается с помощью модели SDR.

Анализ распределения остаточной нефти в процессе вытеснения

Остаточная нефть, сформировавшаяся в результате вытеснения нефти водой при проведении лабораторного эксперимента, является сложной динамической структурой (Михайлов, 1992). Часть остаточной нефти блокируется капиллярными силами и является условно-подвижной (т.е. неподвижна при реализуемых в эксперименте градиентах давления и подвижна при увеличении градиента давления, а также при изменении температуры и возможно при применении химических веществ (ПАВ и др.) Другая часть является неподвижной в широком диапазоне значений капиллярного числа (Melekhin, Mikhailov, 2017), она представлена пленочной и адсорбированной нефтью, а также нефтью тупиковых и слабопроточных пор сложной конфигурации.

Различные типы остаточной нефти обладают разными свойствами и требуют разного подхода для их доизвлечения. Стандартные лабораторные эксперименты по определению остаточной нефтенасыщенности и коэффициентов вытеснения не позволяют проводить дифференциацию типов остаточной нефти и дают только обобщенное (интегральное) ее значение.

Метод дифференциации остаточной нефти по типам

Различные состояния остаточной нефти по-разному влияют на сигнал от воды в двумерном спектре ЯМР.

Распределение нефти и воды, выявленные на двумерном спектре, более информативны, чем на спектре релаксации (Михайлов, 2011; Chen et al., 2006; Azizoglu et al., 2020). Таким образом, преимущества двумерной релаксометрии при изучении микроскопического состояния остаточной нефти очевидны.

Время отсечки по связанной воде T_c определялась путем сравнения диффузионно-релаксационных спектров образцов, полностью водонасыщенных и насыщенных только связанной водой. Часть двумерного спектра, где время релаксации больше T_c , представляет собой область подвижной воды в полностью водонасыщенном керне.

В подвижной воде определены: доля воды (pld) с относительно небольшим коэффициентом диффузии ($< 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, меньше нормального значения); доля воды (pcd) с нормальным коэффициентом диффузии ($1,5 \cdot 10^{-9} - 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$); доля воды (ped) с аномально большим коэффициентом диффузии ($> 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$). Соотношение компонентов с разными коэффициентами диффузии является основой для типизации остаточной нефти (рис. 3).

На основе изображений диффузионно-релаксационного двумерного спектра полностью водонасыщенного керна (рис. 3а), двумерного спектра в процессе заводнения (рис. 3б) и разностного спектра (рис. 3с) с учетом времени отсечки связанной воды (T_c) и времени отсечки типичной нефтяной пленки (T_o) можно установить разностный спектр, характеризующий состояние остаточной нефти. Как показано на рис. 3с, спектр релаксации разделен на три части по ординате (время диффузии): часть со временем релаксации больше T_o – часть остаточной нефти, а часть со временем релаксации меньше T_c – часть воды. Распределение коэффициента диффузии воды в типичной водной пленке и типичной площади нефтяной пленки определяется отдельно (рис. 3с). pld_{ow} , pcd_{ow} и ped_{ow} представляют собой доли ограниченной диффузии, нормального коэффициента диффузии и избыточного

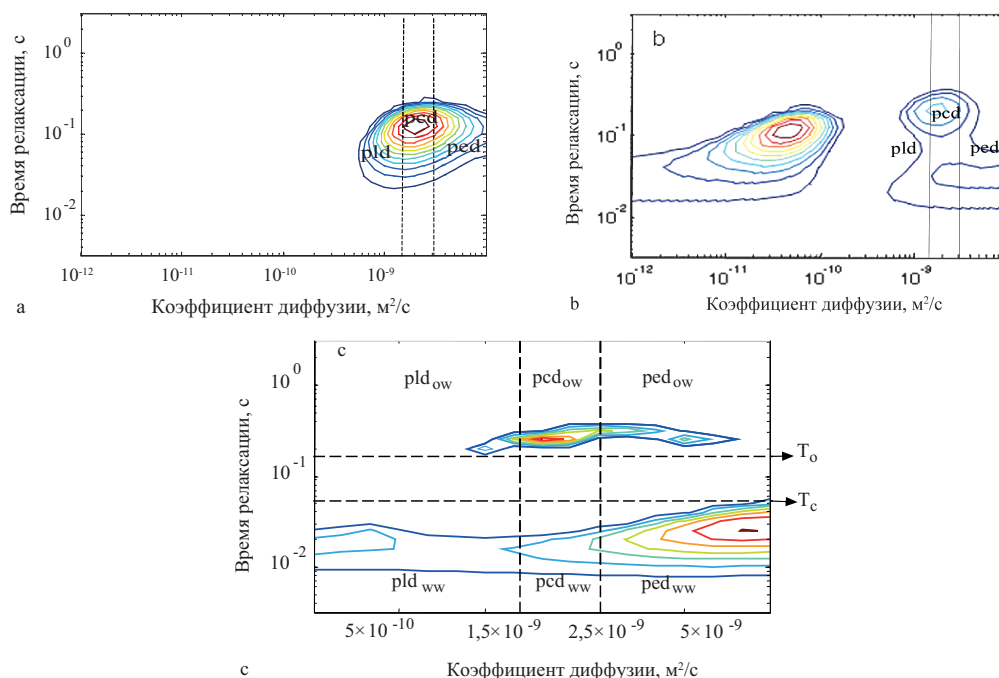


Рис. 3. Диффузионно-релаксационный двумерный спектр: а – полностью насыщенного водного керна; б – керна в процессе заводнения; с – разницы областей (б–а) водо- и нефтенасыщения с сигналом, большим 0

коэффициента диффузии в типичной области нефтенасыщения. На двумерном спектре в процессе вытеснения (используя значения T_c и T_o) определяют сигнал от воды в заводняемых порах и рассчитывают распределение этих пор по коэффициенту диффузии. В соответствии с распределением коэффициента диффузии при различном времени релаксации выделяются четыре типа остаточной нефти: непрерывная, сетчатая, полосообразная (островная) и пленочная, что позволяет определить долю каждого типа в общем объеме остаточной нефти.

Критерии типизации остаточной нефти

Для количественного описания состояния остаточной нефти используются два индекса: коэффициент формы и коэффициент площади контакта.

Коэффициент формы остаточной нефти (G) определяется по формуле

$$G = \frac{V}{S^{1,5}}, \tag{8}$$

где V – изолированный объем остаточной нефти; S – площадь поверхности соответствующего объема остаточной нефти.

Из соотношения (8) следует: чем меньше коэффициент формы, тем больше площадь поверхности остаточной нефти при одинаковом объеме и тем сложнее геометрическая форма объема остаточной нефти.

Коэффициент площади контакта остаточной нефти (C) равен отношению контактной с породой площади остаточной нефти ($S_{кон}$) ко всей площади поверхности остаточной нефти ($S_{пов}$):

$$C = \frac{S_{кон}}{S_{пов}}. \tag{9}$$

Коэффициент C отражает относительное структурное соотношение между остаточной нефтью и общей поверхностью пор. Чем меньше коэффициент площади контакта, тем меньше доля остаточной нефти на поверхности пор и тем выше коэффициент вытеснения.

Применяются также и другие критерии, характеризующие внутривидовую геометрию, полученные на основе анализа шлифов: количество поровых каналов, находящихся в контакте с исследуемым объемом остаточной нефти, а также соотношение толщины пленки остаточной нефти к диаметру порового канала.

Результаты классификации типов остаточной нефти представлены в табл. 2.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальная лабораторная модель представляет собой набор кернов коллектора, отобранных из изучаемого месторождения. При проведении экспериментов по микроскопическому вытеснению в различных условиях фильтрации использовали несколько моделей пласта с близкими свойствами. В качестве примера на рис. 4 показаны результаты влияния микроскопического состояния оставшейся в процессе заводнения нефти (образец Н-4). Пористость керна – 40,2%, проницаемость керна – 4069 10^{-3} мкм², скорость вытеснения – 0,2 мл/мин.

Спектры релаксации воды измерялись при различных коэффициентах инжекции, а затем были умножены на коэффициент преобразования, полученный методом комбинации инжекции ртути и ядерного магнитного резонанса. На рис. 4 показано распределение объемной доли пор, полученное при полностью водонасыщенном состоянии керна. На кривой распределения объемной доли пор, полученной при полном водонасыщении, имеется единственный ярко выраженный пик с большой шириной. Преобладающий радиус пор равен приблизительно 10 мкм, что характеризует поровую структуру как простую с хорошей связью между отдельными порами.

Из распределения водонасыщенности в поровых каналах (рис. 4, 5) видно, что с увеличением суммарного объема закачиваемой воды в единицах порового объема растет и обводненность керна, кривая распределения поровых каналов также постепенно сдвигается в область

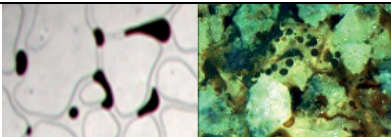
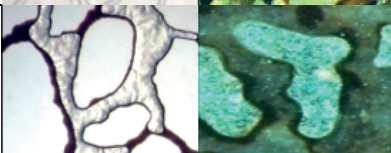
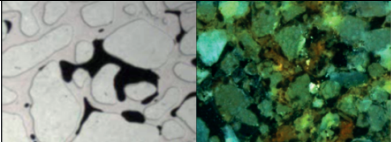
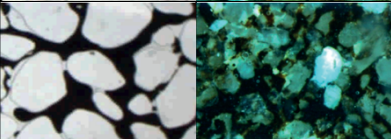
Тип остаточной нефти	Микроскопическое изображение	Критерии классификации	Коэффициент формы G	Коэффициент площади контакта C
Полосообразная (островная)		Количество поровых каналов = 1	$G > 0,03$	$0 < C < 1$
			$0,01 < G < 0,03$	$C < 0,45$ или $C > 0,6$
Пленочная		Толщина пленки менее 1/3 диаметра пор	$0,01 < G < 0,03$	$0,45 < C < 10,6$
Сетчатая		$2 \leq$ количество поровых каналов ≤ 5	$0,0007 < G < 0,01$	$0 < C < 11$
Непрерывная		Количество поровых каналов > 5	$G < 0,0007$	$0 < C < 11$

Табл. 2. Критерии классификации остаточной нефти

меньшего времени релаксации. Смещение в область более низких времен релаксации свидетельствует о заполнении флюидом (водой) более мелких пор. Кривая распределения поровых каналов при суммарном коэффициенте закачиваемой воды, равном 1,2 и менее, соответствует бимодальному распределению, модальное значение основного пика составляет около 1 мк. Это может быть интерпретировано таким образом, что в процессе заводнения вода преимущественно поступает в гидрофильные мелкие поры или движется по стенкам гидрофильных крупных пор. При увеличении суммарного коэффициента закачиваемой воды с 1,2 до 2,35 кривая распределения поровых каналов постепенно смещается: бимодальное распределение меняется от 110 мкм до 10 мкм, при этом доля мелких пор быстро уменьшается. Это может быть интерпретировано таким образом, что на этой стадии вода движется по центрам макропор либо по стенкам гидрофобных крупных пор. На этой стадии формируется доминирующая система фильтрующих воду пор. В результате этого эффективность вытеснения снижается, а остаточная нефть остается малоподвижной и трудноизвлекаемой.

Изменение состояния остаточной нефти на разных стадиях обводнения свидетельствует о том, что вытесняется в основном непрерывная нефть. На безводной стадии нефть непрерывного типа, остаточная нефть также непрерывного типа, аналогична природной нефти. На завершающей стадии вытеснения (средняя и высокая обводненность) преобладает другой тип остаточной нефти, увеличивается доля

сетчатой и полоскообразной нефтей. На стадии с высокой обводненностью непрерывный тип переходит в сетчатый. На стадии сверхвысокой обводненности преобладает сетчатый тип, а также полоскообразный. Доля непрерывной остаточной нефти резко уменьшается (рис. 5).

Трехмерное изменение формы остаточной нефти при различной нефтенасыщенности показано на рис. 6, где демонстрируется морфология остаточной нефти в процессе вытеснения.

Для анализа влияния проницаемости на состояние остаточной нефти были выбраны три ядра с одинаковой пористостью и разной проницаемостью. Пористость изучаемых ядер С1, С2 и С3 составляет 37,6%, 38,5% и 39,5% соответственно, проницаемость – $1424 \cdot 10^{-3}$ мкм², $2797 \cdot 10^{-3}$ мкм² и $6288 \cdot 10^{-3}$ мкм². Скорость вытеснения была постоянна и составляла 0,01 мл/мин.

Из рис. 7 следует, что, чем больше проницаемость ядра (чем больше связанность пор), тем интенсивнее непрерывная остаточная нефть трансформируется в другие типы остаточной нефти. Если проницаемость ядра мала, то диапазон фильтрующих пор также мал и эффект вытеснения нефти в ядре слабый, количество остаточной нефти значительно и остается также некоторое количество пленочной остаточной нефти. При полном обводнении основным типом остаточной нефти в ядрах с различной проницаемостью является сетчатая остаточная нефть. Трехмерное изображение морфологии остаточной нефти при различной проницаемости представлено на рис. 8.

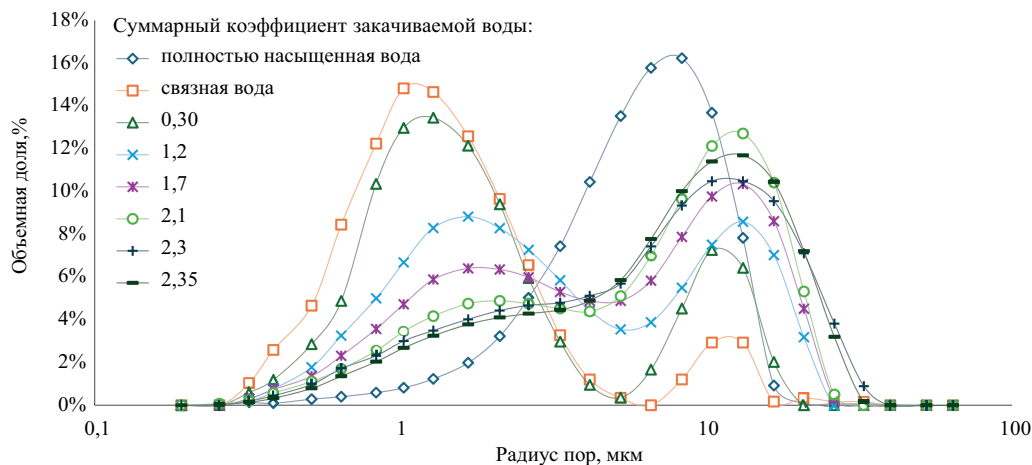


Рис. 4. Кривые распределения объемной доли пор в процессе заводнения для связанной воды, а также при разных значениях закачиваемого порового объема: 0,3; 1,2; 1,7; 2,1; 2,3; 2,35 и для полностью водонасыщенного ядра

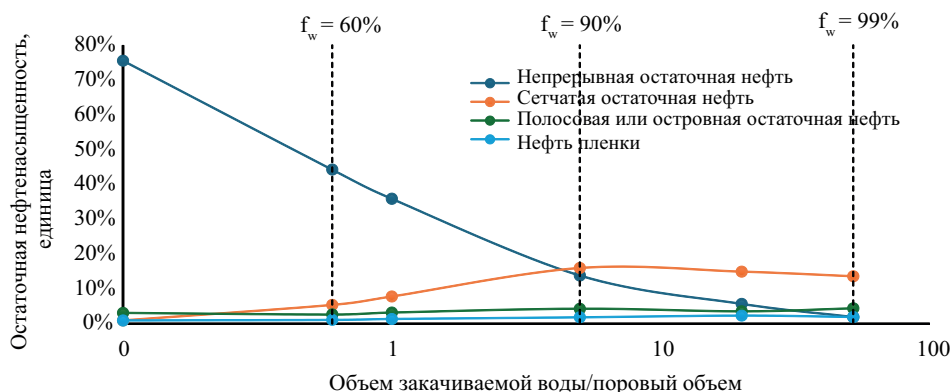


Рис. 5. Динамика типов остаточной нефтенасыщенности в зависимости от объема закачиваемой воды (f_w – степень обводненности модели)

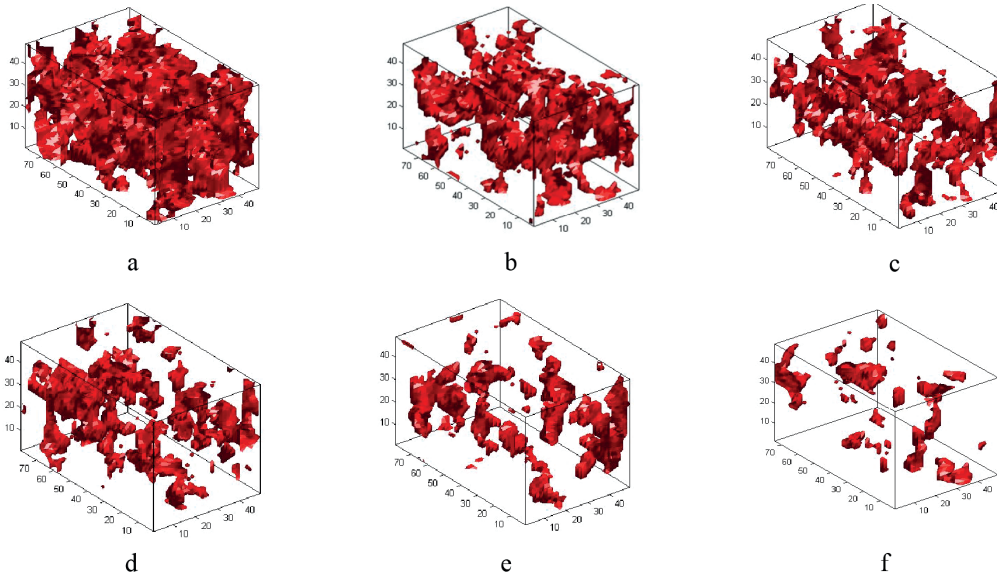


Рис. 6. Трехмерная схематическая диаграмма изменения морфологии остаточной нефти при разной нефтенасыщенности: а – 81,1%, б – 41,5%, с – 33,2%, д – 28,8%, е – 23,08%, ф – 18,8%

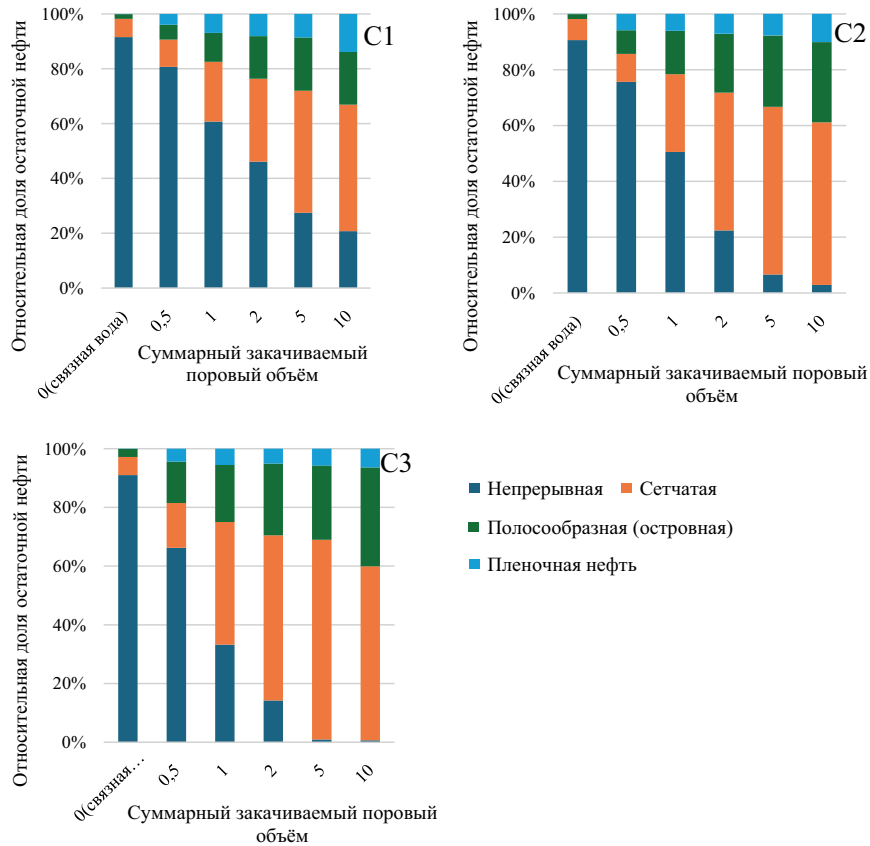


Рис. 7. Изменение относительной доли остаточной нефти разных видов при заводнении кернов с разной проницаемостью

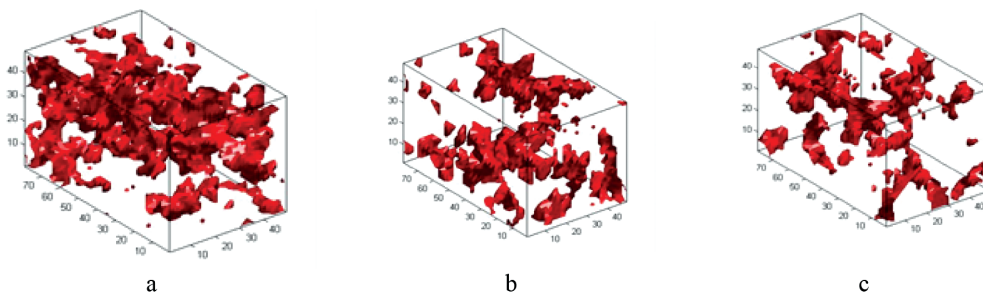


Рис. 8. Трехмерные формы остаточной нефти в ядрах с различной проницаемостью на окончательной стадии вытеснения: а – $1424 \cdot 10^{-3}$ мкм², б – $2797 \cdot 10^{-3}$ мкм², с – $6288 \cdot 10^{-3}$ мкм²

Заключение

Предложенная технология изучения влияния микроструктуры коллектора на морфологию остаточной нефти является эффективной и благодаря своим характеристикам неразрушающего контроля может широко использоваться для изучения физических свойств керна, определения характеристик поровой структуры и изучения процессов фильтрации.

Совместное применение одномерного спектра ЯМР-поперечной релаксации с традиционным методом инъекции ртути позволит эффективно исследовать структурное распределение всех пор по размерам. При традиционном методе изучения поровой структуры путем инъекции ртути в керн поры малого размера не идентифицируются, что приводит к снижению информативности метода.

Расчет проницаемости с помощью технологии ЯМР дает достоверный результат. При адекватном выборе интерпретационной модели расчета абсолютной проницаемости горных пород метод ЯМР позволяет преодолеть существующие ограничения традиционных методов.

В зависимости от микроструктуры пор и микроскопического состояния выделяется четыре типа остаточной нефти: полосообразная (островная), пленочная, сетчатая и непрерывная.

Литература

- Михайлов Н.Н. (1992). Остаточное нефтенасыщение разрабатываемых пластов. М.: Недра, 270 с.
- Михайлов Н.Н. (2011). Петрофизическое обеспечение новых технологий доизвлечения остаточной нефти из техногенно измененных залежей. *Каротажник*, (7), с. 126–137.
- Чистяков А. А., Швалюк Е. В., Калугин А. А. (2022). Применение компьютерной томографии и ЯМР для петротипизации сложнопостроенных терригенных коллекторов. *Георесурсы*, 24(4), с. 102–116. <https://doi.org/10.18599/grs.2022.4.9>
- Arns Ch.H. (2004). A comparison of pore size distributions derived by NMR and X-ray-CT techniques. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 339(1–2), pp. 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2004.03.033>
- Azizoglu Z., Garcia A.P., Newgord Ch., Heidari Z. (2020). Simultaneous Assessment of Wettability and Water Saturation Through Integration of 2D NMR and Electrical Resistivity Measurements. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE-201519-MS. <https://doi.org/10.2118/201519-MS>
- Chen J., Hirasaki G.J., Flaum M. (2006). NMR wettability indices: Effect of OBM on wettability and NMR responses. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 52(1–4), pp. 161–171, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.03.007>

Coates G.R., Miller M., Gillen M., Henderson C. (1991). The MRIL In Conoco 33-1 An Investigation Of A New Magnetic Resonance Imaging Log. *SPWLA 32nd Annual Logging Symposium*, SPWLA-1991-DD.

Kenyon W.E. (1997). Petrophysical Principles of Applications of NMR Logging. *The Log Analyst*, 38(2), SPWLA-1997-v38n2a4.

Kenyon W.E., Day P.I., Straley C., Willemssen J.F. (1988). A Three-Part Study of NMR Longitudinal Relaxation Properties of Water-Saturated Sandstones. *SPE Formation Evaluation*, 3(3), pp. 622–636, <https://doi.org/10.2118/15643-pa>

Kleinberg R.L., Straley C., Kenyon W.E., Akkurt R., Farooqui S.A. (1993). Nuclear Magnetic Resonance of Rocks: T₁ vs. T₂. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE-26470-MS. <https://doi.org/10.2118/26470-MS>

Melekhin S.V., Mikhailov N.N. (2017) Laboratory modeling of residual oil mobilization in flooded reservoirs. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. SPE-187887-MS. <https://doi.org/10.2118/187887-MS>

Sulucarnain I., Sondergeld C.H., Rai C.S. (2012). An NMR Study of Shale Wettability and Effective Surface Relaxivity. All Days. *SPE Canadian Unconventional Resources Conference*, SPE-162236-MS. <https://doi.org/10.2118/162236-ms>

Sun Zh., Jia L., Zhang L., Sun B., Zhang Y. (2017). Application of NMR Technology in Pore Structure Evaluation for Low-Permeability and Low-Viscosity Oil Reservoirs. *Xinjiang Petroleum Geology*, 38(6), pp. 735–739. <https://doi.org/10.7657/XJPG20170617>

Yan W., Sun J., Dong H., Cui L. (2021). Investigating NMR-based absolute and relative permeability models of sandstone using digital rock techniques. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 207, 109105. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109105>

Сведения об авторах

Мо Цзяли – аспирант, Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина

Россия, 119991, Москва, пр. Ленинский, д. 65, корп. 1
e-mail: mojiali111@gmail.com

Николай Ниллович Михайлов – доктор тех. наук, профессор кафедры разработки и эксплуатации нефтяных месторождений, Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина; главный научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа РАН

Россия, 119991, Москва, пр. Ленинский, д. 65, корп. 1
e-mail: folko200@mail.ru

Ван Хэнян – канд. тех. наук, младший научный сотрудник, Sinopec Научно-исследовательский институт нефтяной инженерии

Китай, 102206, Пекин, Байша, д. 197
e-mail: wanghengyang716@mail.com

Статья поступила в редакцию 07.11.2023;

Принята к публикации 19.02.2024; Опубликовано 30.03.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Influence of Reservoir Microstructure on the State of Residual Oil According to Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy

Mo Jiali¹, N.N. Mikhailov^{1,2}*, Wang Hengyang³

¹National University of Oil and Gas "Gubkin University", Moscow, Russian Federation

²Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

³Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing, China

*Corresponding author: Nikolai N. Mikhailov, e-mail: folko200@mail.ru

Abstract. The influence of core properties on the state of residual oil in the process of oil displacement by water at the micro level is investigated. The pore size distribution, core permeability, dynamics and morphology of residual oil were studied. The analysis of the available experimental approaches to the study of the properties of the core and residual oil in the core samples showed that the existing methods do not provide complete information about the studied parameters. To solve these problems, it is proposed to use a combination of innovative relaxation-diffusion spectroscopy technology of nuclear magnetic resonance with traditional technology. A combination of mercury injection and nuclear magnetic resonance is used to measure the pore size distribution. The core permeability was determined using the nuclear magnetic resonance method. Two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy makes it possible to study the microscopic state of residual oil in an undisturbed core during the displacement process. With the help of the proposed methodology, a core study of the Shengli deposit in China was carried out. Pore size distributions were obtained, permeability and residual oil saturation at different stages of displacement were studied. Four types of residual oil are distinguished: strip-shaped (island), film, mesh, continuous. The influence of permeability on the fraction content of different types of residual oil in the process of displacement is shown. The research results demonstrate the influence of the pore space structure and wettability on the state of residual oil.

Keywords: types of residual oil, pore space structure, relaxation-diffusion two-dimensional NMR spectroscopy

Recommended citation: Jiali Mo, Mikhailov N.N., Hengyang Wang (2024). Influence of Reservoir Microstructure on the State of Residual Oil According to Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy. *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 100–108. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.8>

References

- Arns Ch.H. (2004). A comparison of pore size distributions derived by NMR and X-ray-CT techniques. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 339(1–2), pp. 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2004.03.033>
- Azizoglu Z., Garcia A.P., Newgord Ch., Heidari Z. (2020). Simultaneous Assessment of Wettability and Water Saturation Through Integration of 2D NMR and Electrical Resistivity Measurements. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE-201519-MS. <https://doi.org/10.2118/201519-MS>
- Chen J., Hirasaki G.J., Flaum M. (2006). NMR wettability indices: Effect of OBM on wettability and NMR responses. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 52(1–4), pp. 161–171, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.03.007>
- Coates G.R., Miller M., Gillen M., Henderson C. (1991). The MRIL In Conoco 33-1 An Investigation Of A New Magnetic Resonance Imaging Log. *SPWLA 32nd Annual Logging Symposium*, SPWLA-1991-DD.
- Kenyon W.E. (1997). Petrophysical Principles of Applications of NMR Logging. *The Log Analyst*, 38(2), SPWLA-1997-v38n2a4.
- Kenyon W.E., Day P.I., Straley C., Willemsen J.F. (1988). A Three-Part Study of NMR Longitudinal Relaxation Properties of Water-Saturated Sandstones. *SPE Formation Evaluation*, 3(3), pp. 622–636, <https://doi.org/10.2118/15643-pa>
- Kleinberg R.L., Straley C., Kenyon W.E., Akkurt R., Farooqui S.A. (1993). Nuclear Magnetic Resonance of Rocks: T_1 vs. T_2 . *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE-26470-MS. <https://doi.org/10.2118/26470-MS>
- Melekhin S.V., Mikhailov N.N. (2017) Laboratory modeling of residual oil mobilization in flooded reservoirs. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. SPE-187887-MS. <https://doi.org/10.2118/187887-MS>
- Mikhailov N.N. (1992). Residual oil saturation of the developed formations. Moscow: Nedra, 272 p. (In Russ.)
- Mikhailov N.N. (2011). Petrophysical support of new technologies for the recovery of residual oil from technogenically altered deposits. *Karotazhnik*, 7(205), pp. 126–137. (In Russ.)
- Sulucarnain I., Sondergeld C.H., Rai C.S. (2012). An NMR Study of Shale Wettability and Effective Surface Relaxivity. *All Days. SPE Canadian Unconventional Resources Conference*, SPE-162236-MS. <https://doi.org/10.2118/162236-ms>
- Sun Zh., Jia L., Zhang L., Sun B., Zhang Y. (2017). Application of NMR Technology in Pore Structure Evaluation for Low-Permeability and Low-Viscosity Oil Reservoirs. *Xinjiang Petroleum Geology*, 38(6), pp. 735–739. <https://doi.org/10.7657/XJPG20170617>
- Tchistiakov A.A., Shvalyuk E.V., Kalugin A.A. (2022). The rock typing of complex clastic formation by means of computed tomography and nuclear magnetic resonance. *Georesursy = Georesources*, 24(4), pp. 102–116. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2022.4.9>
- Yan W., Sun J., Dong H., Cui L. (2021). Investigating NMR-based absolute and relative permeability models of sandstone using digital rock techniques. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 207, 109105. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109105>

About the Authors

Mo Jiali – Graduate student, National University of Oil and Gas “Gubkin University”

Build. 1, 65, Leninsky ave., Moscow, 119991, Russian Federation

e-mail: mojiali111@gmail.com

Nikolai N. Mikhailov – Dr. Sci. (Technical Sciences), Professor, National University of Oil and Gas “Gubkin University”; Chief Researcher, Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences

Build. 1, 65, Leninsky ave., Moscow, 119991, Russian Federation

e-mail: folko200@mail.ru

Wang Hengyang – PhD (Technical Sciences), Associate Researcher, Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering

197 Baisha Road, Beijing, 102206, China

e-mail: wanghengyang716@mail.com

Manuscript received 7 November 2023;

Accepted 19 February 2024; Published 30 March 2024

Прогнозирование гидродинамических параметров состояния призабойной зоны скважин с помощью методов машинного обучения

А.В. Соромотин¹, Д.А. Мартюшев^{2*}, А.А. Мелехин²

¹ ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» в г. Перми, Россия

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

Актуальность разработки методики оперативной оценки призабойной зоны пласта (проницаемости призабойной зоны пласта и скин-фактора) обусловлена в первую очередь экономическими причинами, поскольку существующие подходы к ее определению, основанные на проведении гидродинамических исследований, ведут к недоборам нефти и повышению рисков необеспечения вывода скважины на режим. Современные методы работы с большими данными, например глубокое обучение искусственных нейронных сетей, позволяют осуществлять контроль за состоянием призабойной зоны пласта (ПЗП) скважин без их остановки на гидродинамические исследования, что сократит убытки у предприятий, осуществляющих добычу нефти, с одной стороны, и позволит проводить оперативный анализ для эффективного и своевременного применения технологий интенсификации, повышения нефтеотдачи пласта, с другой. В работе проанализированы существующие методы по определению призабойных характеристик пласта и подходов машинного обучения. Предложена методика для оперативной оценки состояния призабойной зоны пласта: проницаемости ПЗП и скин-фактора – с помощью обучения искусственных нейронных сетей на геологических и эксплуатационных данных и результатах интерпретации гидродинамических исследований на примере терригенных объектов нефтяных месторождений. Представлены результаты тестирования различных архитектур нейронных сетей для прогнозирования проницаемости ПЗП: количества слоев и нейронов в них с выбором наилучшей. Используются технические приемы для предотвращения переобучения моделей. Предложена авторская методика по оценке скин-фактора скважин с помощью комплексного анализа построенных статистических моделей и моделей обучения искусственных нейронных сетей для решения задачи регрессии.

Ключевые слова: терригенный коллектор, призабойная зона пласта, проницаемость, скин-фактор, машинное обучение, нейронная сеть

Для цитирования: Соромотин А.В., Мартюшев Д.А., Мелехин А.А. (2024). Прогнозирование гидродинамических параметров состояния призабойной зоны скважин с помощью методов машинного обучения. *Георесурсы*, 26(1), с. 109–117. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.9>

1. Введение

Значительная часть оставшихся ресурсов нефтяных и газовых месторождений сосредоточена в коллекторах, характеризующихся сложным строением, проницаемостью и пористостью которых в основном являются низкими или сверхнизкими (Kantaatmadja et al., 2019; Alghazal et al., 2020; He et al., 2022), что вызывает дополнительные фильтрационные сопротивления при фильтрации углеводородов. Состояние призабойной зоны пласта (ПЗП) в коллекторах данного типа играет важную роль при движении флюидов из пласта в скважину. В настоящей работе рассмотрим такие параметры, как проницаемость ПЗП и скин-фактор, от которых зависят производительность добывающих и приемистость нагнетательных скважин, успешность методов интенсификации и методов повышения нефтеотдачи (Burne, Mcphee, 2012; Gouda, Attia, 2022).

В реальных условиях пласта ухудшение состояния призабойной зоны скважины может быть вызвано воздействием глинистого раствора при бурении продуктивного пласта, промывкой забоя различными технологическими жидкостями (водой, кислотой, паром и др.), кольматацией пустот пласта продуктами реакции, отложением органических веществ и др. (Al-Obaidi, 2016; Yang et al., 2023; Dvoynikov et al., 2024). На сегодняшний день известны различные подходы, которые позволяют оценивать и прогнозировать скин-фактор в различных геолого-физических условиях. Например, математическая модель скин-фактора, представленная в работе (Mahmoudi et al., 2016), учитывает повреждение пласта и конвергенцию потоков. В работе (Xie, 2015) выполнен анализ методом конечных элементов и изучено влияние длины щелевых отверстий и их структуры на фильтрацию потока флюидов, а также на скин-фактор. Авторы (Sivagnanam et al., 2017) в своей работе использовали CFD (Computational Fluid Dynamics) – k - ϵ -модель турбулентности, построенную на основе модифицированного закона Дарси, который учитывает инерционные эффекты. В исследованиях (Dong et al., 2018; Abobaker et al., 2021) предложены математические модели скин-фактора наклонных скважин

* Ответственный автор: Дмитрий Александрович Мартюшев
e-mail: martyushev@inbox.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

в анизотропных коллекторах. Большинство моделей, основанных на оптимизации уравнения скин-фактора Хокинса, рассматривает радиус зоны повреждения в направлении от «носка» к «корню» ствола скважины как постоянное, линейное и параболическое распределение. В работе (Wang et al., 2023) оптимизировали модель скин-фактора, предположив, что распределение зоны повреждения вдоль ствола горизонтальной скважины имеет параболический убывающий вид. По мере увеличения содержания цемента порода может постепенно превращаться в хомогенную породу, что может ухудшить коллекторские свойства коллектора и постепенно превратить ее в непродуктивную породу, так как при этом в призабойной зоне скважины создается поверхностный слой (Al-Obaidi, Khalaf, 2018; Abdulaziz et al., 2022). В работе (Khairullin et al., 2016) рассмотрен подход, основанный на одновременном использовании данных об изменениях давления и температуры на забое скважины с последующей количественной оценкой параметров пласта и значения скин-фактора. Авторами (Kubota, Gioria, 2022; Goma et al., 2022) предложено оригинальное решение по использованию регрессионных моделей на основе ретроспективных значений забойного давления и добычи жидкости для оценки скин-фактора во время остановок скважин на исследовании. В указанных работах с применением различных подходов исследовано влияние геолого-технологических параметров на скин-фактор, определение которого имеет принципиальное значение для оценки успешности мероприятий интенсификации.

Прогнозирование проницаемости является одним из актуальных исследований в нефтяной и газовой промышленности (Zhou et al., 2024; Wang et al., 2024). На сегодняшний день имеется незначительное количество опубликованных работ по применению методов машинного обучения для решения проблемы неопределенности в прогнозировании проницаемости ПЗП (Bennis, Torres-Verdín, 2019; Eriavbe, Okene, 2019; Singh et al., 2020; Bennis, Torres-Verdín, 2023; Rashid et al., 2023; Pei et al., 2024). Наиболее адаптированным и часто применяемым методом из технологий искусственного интеллекта (ИИ) при прогнозировании свойств коллектора на основе данных геофизических исследований скважин являются нейронные сети и нечеткая логика (Dong et al., 2023). Эти методы оценивают и прогнозируют более точно и надежно параметры продуктивных пластов по сравнению с традиционными методами (Matinkia et al., 2023). Однако использование алгоритмов машинного обучения для интерпретации данных геофизических исследований с целью получения характеристик пласта осложняется проблемами субъективности интерпретации (Negara et al., 2016; Aygun et al., 2023; Liu et al., 2023). Искусственный интеллект используется для прогнозирования проницаемости по расчетному параметру HFU (Hydraulic Flow Units) (Bahaloo et al., 2023). Результаты показывают, что ИИ с HFU дает хорошую оценку проницаемости (Alobaidi, 2016). В исследовании (Nameed, Hamd-Allah, 2023) проницаемость, предсказанная с помощью модели ИИ, более точно описывала историю эксплуатации скважины. В (Liu et al., 2020; Zakharov et al., 2022) оценены возможность и точность автоматизированной интерпретации кривых восстановления давления для определения

призабойных характеристик пласта с помощью сверточной нейронной сети. Было также отмечено, что на расчеты проницаемости с помощью гидродинамических методов исследований сильно влияет неопределенность в интерпретации толщины пласта (Bist et al., 2023; Li et al., 2023).

Оценка и прогнозирование проницаемости призабойной зоны скважин и скин-фактора являются первостепенной задачей, решение которой позволит более обоснованно подходить к подбору технологического режима работы, методов интенсификации добычи скважин и повышения нефтеотдачи пласта. Однако в настоящее время этому уделяют незначительное внимание, для принятия различного рода решений используют проницаемость удаленной зоны пласта ($k_{узн}$), которую определяют по данным гидродинамических исследований скважин (ГДИС).

Целью настоящей статьи является совершенствование и адаптация методов машинного обучения, основанных на исторических данных разработки месторождений углеводородов, для оценки и прогнозирования таких параметров состояния призабойной зоны пласта, как скин-фактор и проницаемость ПЗП.

2. Материалы и методы

Использованы данные 486 гидродинамических исследований добывающих скважин (*реальные названия месторождений и расположения скважин не указаны в связи с конфиденциальностью данной информации*), обработанные в программном продукте KAPPA Workstation (модуль Saphir) с определением скин-фактора (S) и проницаемости УЗП ($k_{узн}$). Интерпретированы 39 индикаторных диаграмм с определением скин-фактора и проницаемости призабойной зоны пласта ($k_{пзп}$).

Для прогнозирования величин $k_{пзп}$ использованы следующие параметры:

- $P_{заб}$ – забойное давление, МПа;
- $P_{пл}$ – пластовое давление, МПа;
- $P_{н}$ – давление насыщения нефти газом, МПа;
- Q – дебит жидкости, м³/сут;
- h – эффективная толщина пласта, м;
- Γ_{ϕ} – газовый фактор, м³/т;
- W – обводненность, %;
- m – пористость, %;

$$R_k = \frac{Q}{(P_{пл} - P_{заб}) \cdot h} \cdot \frac{m^2}{\text{сут} \cdot \text{МПа}}, \text{ – расчетный коэффициент}$$

удельной продуктивности скважины для повышения точности модели;

S – скин-фактор.

Для установления индивидуальных закономерностей формирования проницаемости призабойной зоны пласта (фазовой по нефти) использовалась выборка, предварительно ранжированная по проницаемости $k_{пзп}$ от максимальных до минимальных значений. После ранжирования выполнялась процедура пошагового моделирования с помощью множественной линейной регрессии. Данный процесс подробно описан в работах (Galkin et al., 2021; Popomareva et al., 2022), поэтому в настоящей статье обозначены только его основные этапы. На первом этапе строится модель с использованием первых трех строк таблицы с выборкой данных ($n = 3$), далее вторая модель с выборкой данных ($n = 4$) и т.д.

Из рис. 1 видно, что резкое снижение коэффициента множественной корреляции (R^2) происходит при проницаемости ПЗП менее 1 мкм². Несмотря на относительно большое значение R^2 на полном наборе данных (0,812), модель обладает большой стандартной ошибкой среднего – 0,191 мкм².

Модели, построенные для различных диапазонов проницаемости ПЗП, представлены на рис. 2 и в табл. 1. Для каждой модели также рассчитаны статистические характеристики работоспособности. Согласно анализу коэффициентов детерминации происходит снижение точности моделей и влияния признаков с уменьшением диапазона проницаемости.

Следующим этапом является прогнозирование $k_{пзп}$ на основе обучения полносвязной нейронной сети с различными конфигурациями слоев. В качестве дополнительных признаков для обучения полносвязной нейронной сети добавлены дополнительные расчетные параметры:

$P_{заб}/P_{пл}$ – отношение забойного давления к пластовому;
 $P_{заб}/P_{нас}$ – отношение забойного давления к давлению насыщения.

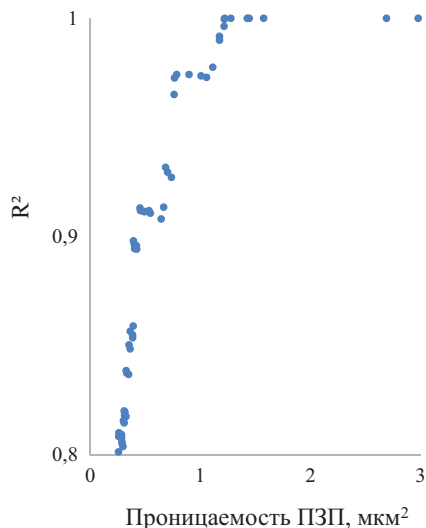


Рис. 1. Коэффициент множественной корреляции (R^2) на разных диапазонах проницаемости ПЗП

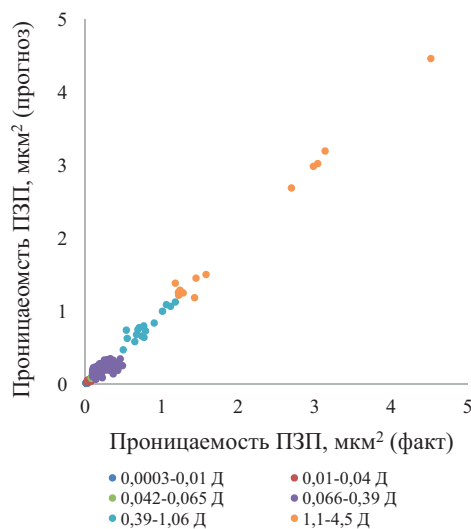


Рис. 2. Диаграмма рассеяния прогнозных и фактических значений проницаемости ПЗП (ранжирование по проницаемости ПЗП)

Для реализации алгоритмов использовалась открытая библиотека Keras, написанная на языке Python и обеспечивающая взаимодействие с искусственными нейронными сетями (<https://keras.io/>). В модели обучения заложена ее остановка на ранних эпохах (итерациях), когда ошибка на валидационном наборе данных перестает улучшаться или начинает ухудшаться для предотвращения переобучения и оптимизации ее обобщающей способности. Эта техника реализуется путем периодического вычисления ошибки на валидационном наборе данных после каждой эпохи обучения. Если ошибка перестала уменьшаться или начала расти в течение заданного количества эпох, обучение модели останавливается и возвращается лучшая модель, полученная до этого момента. Функция активации ReLu на выходном слое есть линейная функция активации.

Нами протестированы архитектуры с различным количеством слоев (от 1 до 4) и количеством нейронов (50, 100, 150, 200). Выбрана наилучшая модель с 4 слоями по 100 нейронов в каждом. Архитектура модели и набор исходных данных для прогнозирования проницаемости ПЗП представлены на рис. 3.

Диапазон проницаемости ПЗП, мкм ²	Регрессионная модель
1,1–4,5	$k = -21,813 - 0,017R + 0,017W + 0,137S + 0,03Q + 0,418h - 3,243P + 1,976P_{пл} + 3,179P_{нас} + 0,041m + 0,034\Gamma_{\phi}$ $R^2: 0,429; 0,767; 0,961; 0,971; 0,986; 0,989; 0,989; 0,995; 0,998; 0,999$
0,39–1,06	$k = 0,777 - 0,014R + 0,0002W + 0,019\Gamma_{\phi} + 0,194P - 0,748P_{пл} + 0,721P_{нас} + 0,019S + 0,017Q + 0,07h + 0,003m$ $R^2: 0,268; 0,372; 0,377; 0,417; 0,435; 0,519; 0,697; 0,702; 0,795; 0,797$
0,066–0,39	$k = 0,556 + 0,014R + 0,001W + 0,022P - 0,007m + 0,001Q + 0,003h - 0,009P_{пл} + 0,009P_{нас} + 0,001S$ $R^2: 0,365; 0,436; 0,441; 0,457; 0,469; 0,475; 0,488; 0,504; 0,507$
0,042–0,065	$k = -0,119 + 0,011P_{пл} + 0,001m + 0,001P_{нас} + 0,004R - 0,001h - 0,0002S$ $R^2: 0,149; 0,212; 0,273; 0,372; 0,471; 0,498$
0,01–0,04	$k = 0,016 + 0,013R + 0,0001W + 0,001P_{пл} - 0,0003h - 0,0004S$ $R^2: 0,204; 0,390; 0,475; 0,510; 0,532$
0,0003–0,01	$k = -0,002 + 0,018R + 0,0002P_{пл} + 0,00002W$ $R^2: 0,569; 0,665; 0,697$

Табл. 1. Многомерные регрессионные модели для разных диапазонов проницаемости ПЗП. Примечание: $P_{заб}$ – забойное давление, МПа; $P_{пл}$ – давление пластовое, МПа; $P_{нас}$ – давление насыщения, МПа; Q – дебит жидкости, м³/сут; h – эффективная толщина пласта, м; Γ_{ϕ} – газовый фактор, м³/т; W – обводненность, %; m – пористость, %; R_k – удельная продуктивность скважины; S – скин-фактор.

Для прогнозирования скин-фактора S в исходную базу данных добавлены дополнительные расчетные параметры:

- $\kappa_{пзп}^T$ – медианное значение проницаемости ПЗП всех исторических данных интерпретации по скважине;
- $\kappa_{узп}^T$ – медианное значение проницаемости УЗП всех исторических данных интерпретации по скважине;
- $\kappa_{пзп}^T / \kappa_{узп}^T$ – отношение медианного значения ПЗП к медианному значению УЗП.
- $\kappa_{пзп}^{cp}$ – среднее значение проницаемости ПЗП всех исторических данных интерпретации по скважине;
- $\kappa_{узп}^{cp}$ – среднее значение проницаемости УЗП всех исторических данных интерпретации по скважине;
- $\kappa_{пзп}^{cp} / \kappa_{узп}^{cp}$ – отношение среднего значения ПЗП к среднему значению УЗП.

Предлагаемая методика по оценке S заключается в предварительном прогнозировании проницаемости ПЗП (рис. 3) с последующей корректировкой медианного значения проницаемости ПЗП скважины и, как следствие, отношения медианных значений проницаемостей ПЗП и УЗП в качестве одного из основных исходных параметров для модели нейронной сети прогнозирования скин-фактора (рис. 4).

Протестированы архитектуры с различным количеством слоев (от 1 до 4) и нейронов (50, 100, 150, 200).

Выбрана наилучшая модель с 4 слоями по 100 нейронов в каждом, как и для проницаемости ПЗП. В качестве дополнительной меры предотвращения переобучения добавлены Dropout-слои. Эта техника случайным образом отключает нейроны в слоях и способствует улучшению обобщающей способности. Архитектура модели и набор исходных данных для прогнозирования скин-фактора представлены на рис. 4.

На рис. 5 и 6 представлены диаграммы рассеяния скин-фактора и отношения проницаемостей; скин-фактора и отношения медианных значений проницаемости УЗП/ПЗП за весь срок эксплуатации по каждой скважине. При использовании медианных значений коэффициент R^2 уменьшался с 0,834 до 0,425.

3. Результаты

Для прогнозирования проницаемости ПЗП использовалась полносвязная нейронная сеть. На рис. 7 и 8 представлены диаграммы рассеяния тренировочной и тестовой выборок. Средняя абсолютная ошибка на тестовой выборке составляет 0,024 мкм² при $R^2 = 0,986$.

На следующем этапе строилась зависимость функции потерь от количества эпох для модели скин-фактора, представленная на рис. 9.

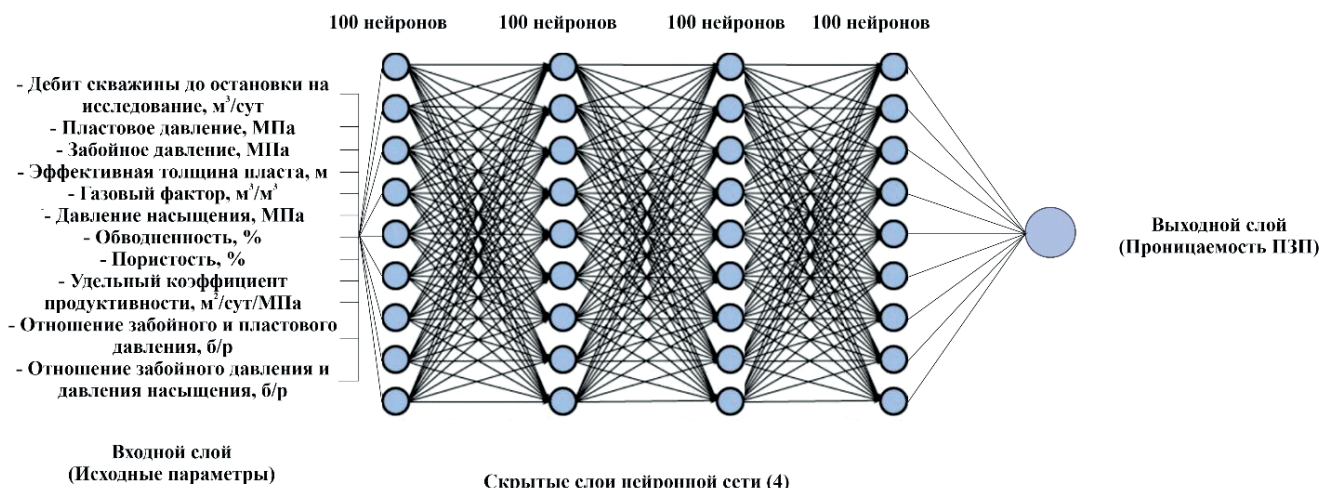


Рис. 3. Архитектура полносвязной нейронной сети для прогнозирования проницаемости призабойной зоны пласта

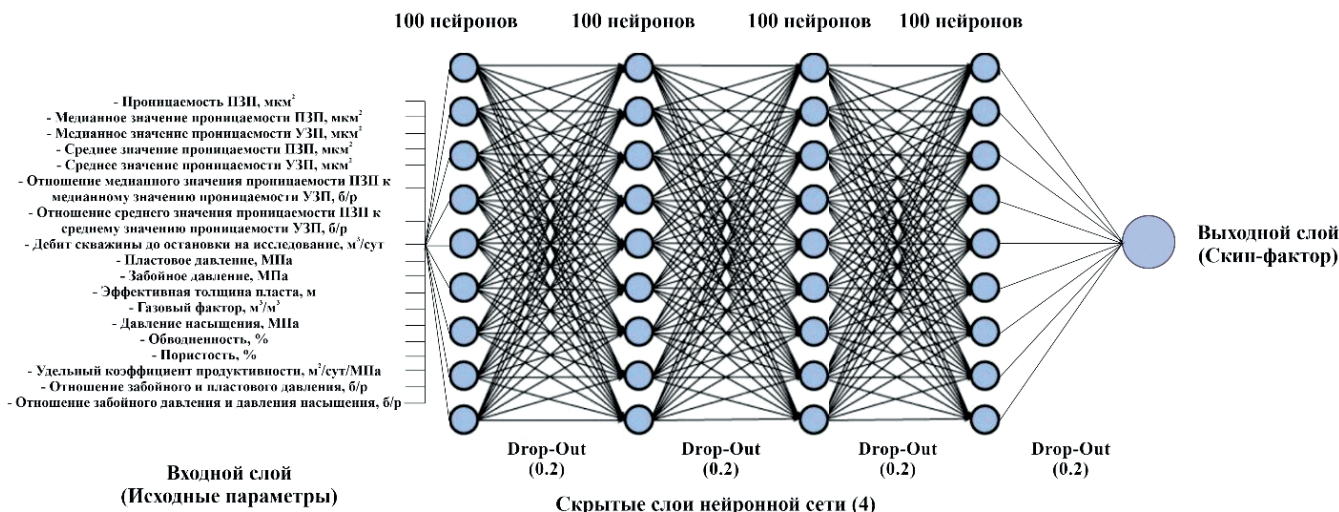


Рис. 4. Архитектура полносвязной нейронной сети для прогнозирования скин-фактора

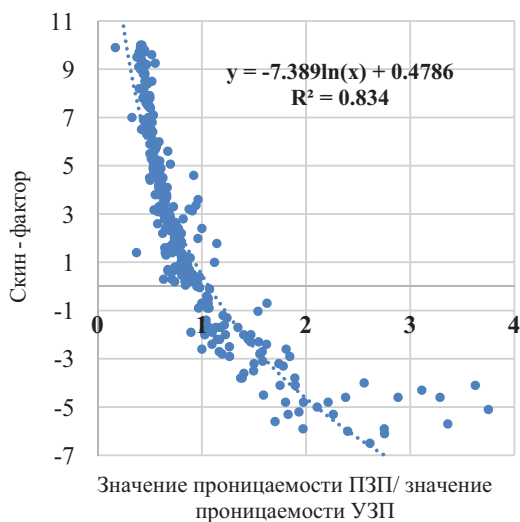


Рис. 5. Диаграмма рассеяния скин-фактора от отношения проницаемости ПЗП к УЗП

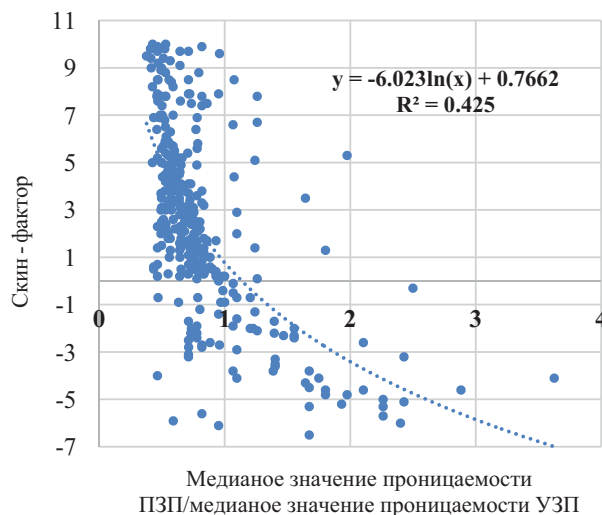


Рис. 6. Диаграмма рассеяния скин-фактора от отношения медианных значений проницаемости ПЗП к УЗП

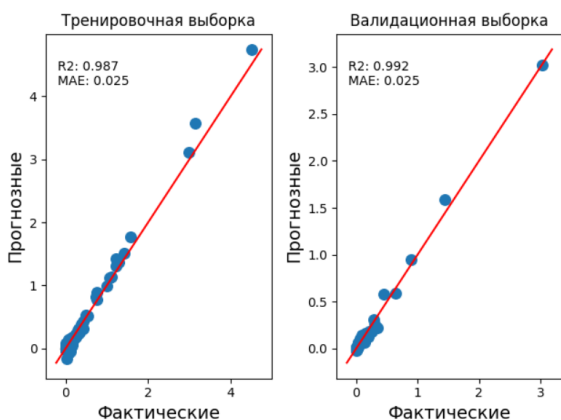


Рис. 7. Диаграммы рассеяния проницаемости ПЗП на тренировочной и валидационной выборках

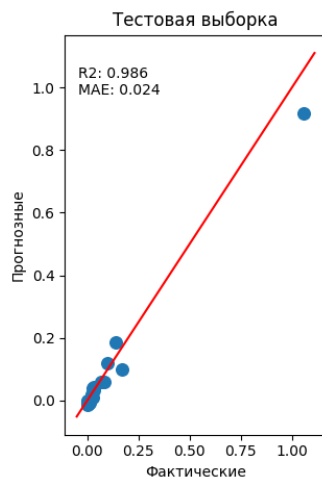


Рис. 8. Диаграмма рассеяния проницаемости ПЗП на тестовой выборке

Из рис. 9 видно, что модель нейронной сети по прогнозированию скин-фактора поддается обучению, переобучение отсутствует. Средняя абсолютная ошибка на тестовой выборке составляет 1,8 ($R^2 = 0,644$). Эпохой нейронной сети считается проход полным набором данных через нейронную сеть. Во время каждой эпохи система получает входные данные, пропускает через слои, вычисляет ошибку и корректирует веса с помощью алгоритма обратного распространения ошибки. Функция потерь нейронной сети используется для измерения разницы между предсказанными и фактическими значениями. Цель функции потерь заключается в минимизации ошибки. В нашем случае применена среднеквадратичная ошибка в качестве функции потерь. Для прогнозирования скин-фактора использована полносвязная нейронная сеть. На рис. 10 и 11 представлены диаграммы рассеяния на тренировочной и валидационной выборках.

Рассмотренные подходы и методы являются первым этапом создания комплексной системы по оценке состояния призабойной зоны пласта на основе значительных промышленных данных (Big Data), полученных в процессе разработки нефтегазовых объектов.

Результаты полученных исследований свидетельствуют о хорошей прогностической способности проницаемости ПЗП на основе продуктивности скважин. Получены более высокие оценки точности прогнозирования с помощью полносвязной искусственной нейронной сети, чем с помощью модели множественной линейной регрессии. Средняя абсолютная ошибка на тестовой выборке составляет 0,024 мкм², для множественной линейной регрессии она равна 0,190 мкм². Коэффициент детерминации R^2 прогнозных и фактических значений проницаемости ПЗП на тестовой выборке составляет 0,986.

Предложена методика по оценке скин-фактора скважины. Отметим, что точность определения скин-фактора по этой методике зависит от неопределенности проницаемости УЗП, качества данных гидродинамических исследований и их интерпретации. Модель нейронной сети по прогнозированию скин-фактора поддается обучению, переобучение отсутствует. Средняя абсолютная ошибка на тестовой выборке составляет 1,8. Коэффициент детерминации R^2 прогнозных и фактических значений скин-фактора составляет 0,644, для множественной линейной регрессии он равен 0,427.

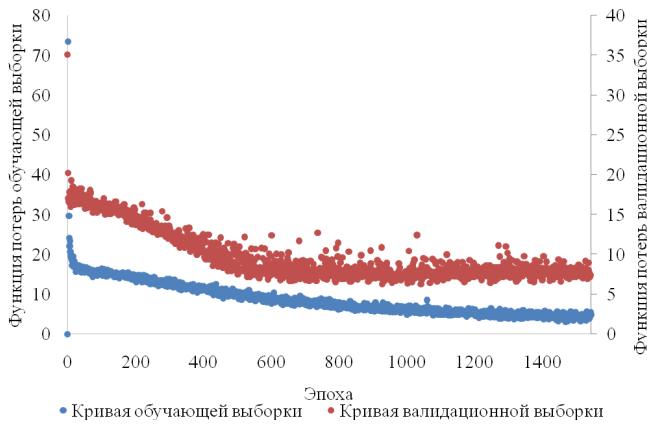


Рис. 9. Кривые обучения тренировочной и валидационной выборок модели скин-фактора

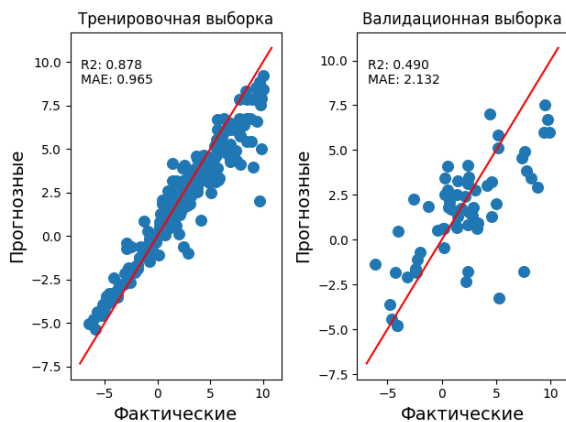


Рис. 10. Диаграммы рассеяния скин-фактора на тренировочной и валидационной выборках

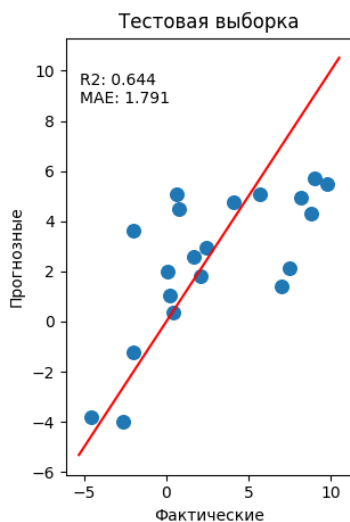


Рис. 11. Диаграмма рассеяния скин-фактора на тестовой выборке

4. Заключение

В работе предложена методика оперативной оценки состояния ПЗП на основе исторических данных разработки объекта: геологической и эксплуатационной информации, а также результатов интерпретации гидродинамических исследований. По этим данным построены следующие модели искусственных нейронных сетей для прогнозирования параметров призабойной зоны пласта:

1) модель прогнозирования проницаемости ПЗП на основе обучения нейронной сети: средняя абсолютная ошибка на тестовой выборке составляет 0,024 мкм², для множественной линейной регрессии она равна 0,190 мкм²; коэффициент детерминации R^2 прогнозных и фактических значений проницаемости ПЗП на тестовой выборке составляет 0,986.

2) модель прогнозирования скин-фактора на основе обучения нейронной сети: средняя абсолютная ошибка на тестовой выборке составляет 1,8; коэффициент детерминации R^2 прогнозных и фактических значений скин-фактора составляет 0,644, для множественной линейной регрессии она равна 0,427.

Проницаемость ПЗП достаточно точно определяется на основе характеристик продуктивности скважин. Подход, предложенный в работе, по определению скин-фактора осложнен точностью интерпретации ГДИС. В будущих исследованиях планируется использование рекуррентных и сверточных нейронных сетей для исследования динамических составляющих формирования призабойной зоны пласта и создания комплексного подхода для решения поставленной задачи.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSNM-2024-0005).

Литература

- Abdulaziz A.M., Ali M.K., Hafad O.F. (2022). Influences of Well Test Techniques and Uncertainty in Petrophysics on Well Test Results. *Energies*, 15(19), 7414. <https://doi.org/10.3390/en15197414>
- Abobaker E., Elsanouse A., Khan F., Rahman M.A., Aborig A., Noah K. (2021). A New Evaluation of Skin Factor in Inclined Wells with Anisotropic Permeability. *Energies*, 14(17), 5585. <https://doi.org/10.3390/en14175585>
- Alghazal M., Alshakhs M., Bouaouaja M. (2020). Technology integration to assess end-point oil saturation of the relative permeability curves. *International Petroleum Technology Conference*. Dhahran, Kingdom of Saudi Arabia. <https://doi.org/10.2523/iptc-19614-ms>
- Alobaidi D.A. (2016). Permeability prediction in one of iraqi carbonate reservoir using hydraulic flow units and neural networks. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 17(1), pp. 1–11. <https://doi.org/10.31699/IJCP.E.2016.1.1>
- Al-Obaidi S.H. (2016). Improve The Efficiency Of The Study Of Complex Reservoirs And Hydrocarbon Deposits-East Baghdad Field. *International Journal of Scientific & Technology Research*, 5(8), pp. 129–131.
- Al-Obaidi S.H., Khalaf F.H. (2018). The Effects Of Hydro Confining Pressure On The Flow Properties Of Sandstone And Carbonate Rocks. *Journal of Geology & Geophysics*, 7(2), 327. <https://doi.org/10.4172/2381-8719.1000327>
- Aygun A., Maulik R., Karakus A. (2023). Physics-informed neural networks for mesh deformation with exact boundary enforcement. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 125, 106660. <https://doi.org/10.1016/j.engappai.2023.106660>
- Bahaloo S., Mehrizadeh M., Najafi-Marghmaleki A. (2023). Review of application of artificial intelligence techniques in petroleum operations. *Petroleum Research*, 8(2), pp. 167–182. <https://doi.org/10.1016/j.ptrls.2022.07.002>
- Bennis M., Torres-Verdin C. (2019). Estimation of Dynamic Petrophysical Properties from Multiple Well Logs Using Machine Learning and Unsupervised Rock Classification. *SPWLA 60th Annual Logging Symposium*. The Woodlands, Texas, USA, SPWLA-2019-KKKK. https://doi.org/10.30632/T60ALS-2019_KKKK
- Bennis M., Torres-Verdin C. (2023). Automatic Multiwell Assessment of Flow-Related Petrophysical Properties of Tight Gas Sandstones Based on The Physics of Mud-Filtrate Invasion. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 26(3), pp. 543–564. <https://doi.org/10.2118/214668-PA>

- Bist N., Nair A., Yadav K., Sircar A. (2023). Diverting agents in the oil and gas industry: A comprehensive analysis of their origins, types, and applications. *Petroleum Research*. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2023.09.004>
- Dong S.-Q., Zhong Z.-H., Cui X.-H., Zeng L.-B., Yang X., Liu J.-J., Sun Y.-M., Hao J.-R. (2023). A deep kernel method for lithofacies identification using conventional well log. *Petroleum Science*, 20(3), pp. 1411–1428. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.11.027>
- Dong W., Wang X., Wang J. (2018). A new skin factor model for partially penetrated directionally-drilled wells in anisotropic reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 161, pp. 334–348. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.11.062>
- Dvoynikov M.V., Minaev Ya.D., Minibaev V.V., Kambulov E.Yu., Lamosov M.E. (2024). Technology for killing gas wells at managed pressure. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University: Geo Assets Engineering*, 335(1), pp. 7–18. <https://doi.org/10.18799/24131830/2024/1/4315>
- Eriaybe F.E., Okene U.O. (2019). Machine Learning Application to Permeability Prediction Using Log & Core Measurements: A Realistic Workflow Application for Reservoir Characterization. *SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition*, Lagos, Nigeria, SPE-198874-MS. <https://doi.org/10.2118/198874-MS>
- Galkin V.I., Martyushev D.A., Ponomareva I.N., Chernykh I.A. (2021). Developing features of the near-bottomhole zones in productive formations at fields with high gas saturation of formation oil. *Journal of Mining Institute*, 249, pp. 386–392. <https://doi.org/10.31897/PMI.2021.3.7>
- Gomaa S., Emara R., Mahmoud O., El-hoshoudy A.N. (2022). New correlations to calculate vertical sweep efficiency in oil reservoirs using nonlinear multiple regression and artificial neural network. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, 34(7), 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.07.010>
- Gouda A., Attia A.M. (2022). Development of a new approach using an artificial neural network for estimating oil formation volume factor at bubble point pressure of Egyptian crude oil. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, 36(1), pp. 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2022.08.001>
- Hameed M.R.A., Hamd-Allah S.M. (2023). Studying the Effect of Permeability Prediction on Reservoir History Matching by Using Artificial Intelligence and Flow Zone Indicator Methods. *Iraqi Geological Journal*, 56(1E), pp. 9–21. <https://doi.org/10.46717/igj.56.1E.2ms-2023-5-12>
- He Y., Liu Y., Cai H. (2022). Fine characterisation of remaining oil using timevarying numerical simulation: Experimental study. Characterisation in Model, and Application in QHD Oilfield. *Offshore Technology Conference Asia*. Virtual and Kuala Lumpur, Malaysia, OTC-31410-MS. <https://doi.org/10.4043/31410-ms>
- Kantaatmadja B.P., Jiang L., Ralphia B. (2019). Hydrocarbon identification and evaluation in a bioturbated reservoir with new-generation pulsed neutron technology. *SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*. Bali, Indonesia, SPE-196364-MS. <https://doi.org/10.2118/196364-ms>
- Khairullin M.K., Shamsiev, M.N., Gadilshina, B.R., Morozov, P. E., Abdullin, A. I., Badertdinova, E.R. (2016). Determination of the Parameters of the Hole Bottom Zone of a Vertical Well from the Results of Thermodynamic Investigations. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 89(6), pp. 1449–1453. <https://doi.org/10.1007/s10891-016-1512-7>
- Kubota L., Gioria R.S. (2022). Data-driven technique estimates skin factor and average pressure during oil-flowing periods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 219, 111061. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111061>
- Li D., Zhou X., Xu Y., Wan Y., Zha W. (2023). Deep learning-based analysis of the main controlling factors of different gas-fields recovery rate. *Energy*, 285, 128767. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128767>
- Liu S., Fan M., Lu D. (2023). Uncertainty quantification of the convolutional neural networks on permeability estimation from micro-CT scanned sandstone and carbonate rock image. *Geoenergy Science and Engineering*, 230, 212160. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212160>
- Liu X., Li D., Yang J., Zha W., Zhou Z., Gao L., Han J. (2020). Automatic well test interpretation based on convolutional neural network for infinite reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195, 107618. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107618>
- Mahmoudi M., Fattahpour V., Nouri A., Yao T., Baudet B.A., Leitch M., Fermianiuk B. (2016). New Criteria for Slotted Liner Design for Heavy Oil Thermal Production. *SPE Thermal Well Integrity and Design Symposium*, Banff, Alberta, Canada, SPE-182511-MS. <https://doi.org/10.2118/182511-MS>
- Matinkia M., Hashami R., Mehrad M., Hajsaeedi M. R., Velayati A. (2023). Prediction of permeability from well logs using a new hybrid machine learning algorithm. *Petroleum*, 9(1), pp. 108–123. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2022.03.003>
- Negara A., Jin G., Agrawal G. (2016). Enhancing Rock Property Prediction from Conventional Well Logs Using Machine Learning Technique-Case Studies of Conventional and Unconventional Reservoirs. *The Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*, Abu Dhabi, UAE, SPE-183106-MS. <https://doi.org/10.2118/183106-MS>
- Pei X., Liu Y., Lin Z., Fan P., Mi L., Xue L. (2024). Anisotropic dynamic permeability model for porous media. *Petroleum Exploration and Development*, 51(1), pp. 193–202. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(24\)60016-9](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(24)60016-9)
- Ponomareva I.N., Martyushev D.A., Govindarajan S.K. (2022). A new approach to predict the formation pressure using multiple regression analysis: Case study from Sukharev oil field reservoir – Russia. *Journal of King University – Engineering Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2022.03.005>
- Rashid M., Luo M., Ashraf U., Hussain W., Ali N., Rahman N., Hussain S., Martyushev D.A., Vo Thanh H., Anees A. (2023). Reservoir Quality Prediction of Gas-Bearing Carbonate Sediments in the Qadirpur Field: Insights from Advanced Machine Learning Approaches of SOM and Cluster Analysis. *Minerals*, 13(1), 29. <https://doi.org/10.3390/min13010029>
- Singh M., Makarychev G., Mustapha H., Voleti D., Akkurt R., Daghar Kh.A., Mawlod A.A., Marzouki Kh.A., Shehab S., Maarouf A., Jundi O.E., Razouki A. (2020). Machine Learning Assisted Petrophysical Logs Quality Control, Editing and Reconstruction. *The Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*, Abu Dhabi, UAE, SPE-202977-MS. <https://doi.org/10.2118/202977-MS>
- Sivagnanam M., Wang J., Gates I.D. (2017). On the fluid mechanics of slotted liners in horizontal wells. *Chemical Engineering Science*, 164, pp. 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.070>
- Wang C.-C., Yang Y.-F., Han D.-L., Su M.-M., Hu R.-R. (2023). Influence of matrix physical properties on flow characteristics in dual network model. *Petroleum Science*, 20(4), pp. 2244–2252. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2023.06.006>
- Wang S., Xiang J., Wang X., Feng Q., Yang Y., Cao X., Hou L. (2024). A deep learning based surrogate model for reservoir dynamic performance prediction. *Geoenergy Science and Engineering*, 233, 212516. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212516>
- Xie J. (2015). Slotted Liner Design Optimization for Sand Control in SAGD Wells. *SPE Thermal Well Integrity and Design Symposium*, Alberta, Canada, SPE-178457-MS. <https://doi.org/10.2118/178457-MS>
- Yang Y., Horne R.N., Cai J., Yao J. (2023). Recent advances on fluid flow in porous media using digital core analysis technology. *Advances in Geo-Energy Research*, 9(2), pp. 71–75. <https://doi.org/10.46690/ager.2023.08.01>
- Zakharov L.A., Martyushev D.A., Ponomareva I.N. (2022). Predicting dynamic formation pressure using artificial intelligence methods. *Journal of Mining Institute*, 253, pp. 23–32. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.11>
- Zhou X., Wei J., Zhao J., Zhang X., Fu X., Sultanov Sh., Gayubov A., Chen Y., Wang J. (2024). Study on pore structure and permeability sensitivity of tight oil reservoir. *Energy*, 288, 129632. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.129632>

Сведения об авторах

Андрей Витальевич Соромотин – инженер 2-й категории отдела проектирования и мониторинга разработки Северной группы месторождений, филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» в г. Пермь Россия, 614015, Пермь, ул. Пермская, д. 3а
e-mail: s@soromotinav.ru

Дмитрий Александрович Мартюшев – доктор тех. наук, доцент, доцент кафедры Нефтегазовые технологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Россия, 614990, Пермь, пр-т Комсомольский, д. 29
e-mail: martyushevdi@inbox.ru

Александр Александрович Мелехин – канд. тех. наук, доцент кафедры Нефтегазовые технологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Россия, 614990, Пермь, пр-т Комсомольский, д. 29
e-mail: melehin.sasha@mail.ru

Статья поступила в редакцию 03.10.2023;

Принята к публикации 06.02.2024; Опубликована 30.03.2024

Prediction of Hydrodynamic Parameters of the State of the Bottomhole Zone of Wells Using Machine Learning Methods

A.V. Soromotin¹, D.A. Martyushev^{2*}, A.A. Melekhin²

¹LLC «LUKOIL-Engineering» “PermNIPneft” in Perm, Perm, Russian Federation

²Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

*Corresponding author: Dmitriy A. Martyushev, e-mail: martyushevdi@inbox.ru

Abstract. The relevance of the development of a methodology for the operational assessment of the bottom-hole formation zone (the permeability of the bottom-hole formation zone and the skin factor) is primarily due to economic considerations, since existing approaches to its definition based on hydrodynamic studies lead to shortages and increased risks of failure to ensure the output of the well. In this regard, the use of modern methods of working with big data, such as deep learning of artificial neural networks, will ensure monitoring of the condition of the bottom-hole zone of the well formation without stopping them for hydrodynamic tests, which will reduce losses for oil production enterprises. It will allow for operational analysis for effective and timely application of intensification technologies, enhanced oil recovery. The authors analyzed the existing methods for determining the bottom-hole characteristics of the formation and machine learning approaches in the direction of solving this problem. The article presents a methodology for the operational assessment of the state of the bottom-hole formation zone: the permeability of the near bottomhole zone (NBHZ) and the skin factor using artificial neural network training approaches based on geological, operational data and the results of interpretation of hydrodynamic studies on the example of sandstones of oil fields in the Perm Region. A fully connected neural network was used to predict the NBHZ permeability. The article presents the results of testing various neural network architectures: the number of layers and neurons in layers with the choice of the best one. Some techniques were used to prevent over-training of models. The author's methodology for assessing the skin factor of wells is proposed using a comprehensive analysis of the constructed statistical models and training models of artificial neural networks to solve the regression problem. In future studies, it is planned to use recurrent and convolutional neural networks to study the dynamic components of the formation of the bottom-hole formation zone and create an integrated approach to solve the problem.

Keywords: sandstone reservoir, bottom-hole formation zone, permeability, skin factor, machine learning, neural network

Recommended citation: Soromotin A.V., Martyushev D.A., Melekhin A.A. (2024). Prediction of Hydrodynamic Parameters of the State of the Bottomhole Zone of Wells Using Machine Learning Methods. *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 109–117. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.9>

References

Abdulaziz A.M., Ali M.K., Hafad O.F. (2022). Influences of Well Test Techniques and Uncertainty in Petrophysics on Well Test Results. *Energies*, 15(19), 7414. <https://doi.org/10.3390/en15197414>

Abobaker E., Elsanouse A., Khan F., Rahman M.A., Aborig A., Noah K. (2021). A New Evaluation of Skin Factor in Inclined Wells with Anisotropic Permeability. *Energies*, 14(17), 5585. <https://doi.org/10.3390/en14175585>

Alghazal M., Alshakhs M., Bouaouaja M. (2020). Technology integration to assessend-point oil saturation of the relative permeability curves. *International Petroleum Technology Conference*. Dhahran, Kingdom of Saudi Arabia. <https://doi.org/10.2523/iptc-19614-ms>

Alobaidi D.A. (2016). Permeability prediction in one of iraqi carbonate reservoir using hydraulic flow units and neural networks. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 17(1), pp. 1–11. <https://doi.org/10.31699/IJCPE.2016.1.1>

Al-Obaidi S.H. (2016). Improve The Efficiency Of The Study Of Complex Reservoirs And Hydrocarbon Deposits-East Baghdad Field. *International Journal of Scientific & Technology Research*, 5(8), pp. 129–131.

Al-Obaidi S.H., Khalaf F.H. (2018). The Effects Of Hydro Confining Pressure On The Flow Properties Of Sandstone And Carbonate Rocks. *Journal of Geology & Geophysics*, 7(2), 327. <https://doi.org/10.4172/2381-8719.1000327>

Aygun A., Maulik R., Karakus A. (2023). Physics-informed neural networks for mesh deformation with exact boundary enforcement. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 125, 106660. <https://doi.org/10.1016/j.engappai.2023.106660>

Bahaloo S., Mehrizadeh M., Najafi-Marghmaleki A. (2023). Review of application of artificial intelligence techniques in petroleum operations. *Petroleum Research*, 8(2), pp. 167–182. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2022.07.002>

Bennis M., Torres-Verdín C. (2019). Estimation of Dynamic Petrophysical Properties from Multiple Well Logs Using Machine Learning and Unsupervised Rock Classification. *SPWLA 60th Annual Logging Symposium*. The Woodlands, Texas, USA, SPWLA-2019-KKKK. https://doi.org/10.30632/T60ALS-2019_KKKK

Bennis M., Torres-Verdín C. (2023). Automatic Multiwell Assessment of Flow-Related Petrophysical Properties of Tight Gas Sandstones Based on The Physics of Mud-Filtrate Invasion. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 26(3), pp. 543–564. <https://doi.org/10.2118/214668-PA>

Bist N., Nair A., Yadav K., Sircar A. (2023). Diverting agents in the oil and gas industry: A comprehensive analysis of their origins, types, and applications. *Petroleum Research*. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2023.09.004>

Dong S.-Q., Zhong Z.-H., Cui X.-H., Zeng L.-B., Yang X., Liu J.-J., Sun Y.-M., Hao J.-R. (2023). A deep kernel method for lithofacies identification using conventional well log. *Petroleum Science*, 20(3), pp. 1411–1428. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.11.027>

Dong W., Wang X., Wang J. (2018). A new skin factor model for partially penetrated directionally-drilled wells in anisotropic reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 161, pp. 334–348. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.11.062>

Dvoynikov M.V., Minaev Ya.D., Minibaev V.V., Kambulov E.Yu., Lamosov M.E. (2024). Technology for killing gas wells at managed pressure. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 335(1), pp. 7–18. <https://doi.org/10.18799/24131830/2024/1/4315>

Eriavbe F.E., Okene U.O. (2019). Machine Learning Application to Permeability Prediction Using Log & Core Measurements: A Realistic Workflow Application for Reservoir Characterization. *SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition*, Lagos, Nigeria, SPE-198874-MS. <https://doi.org/10.2118/198874-MS>

Galkin V.I., Martyushev D.A., Ponomareva I.N., Chernykh I.A. (2021). Developing features of the near-bottomhole zones in productive formations at fields with high gas saturation of formation oil. *Journal of Mining Institute*, 249, pp. 386–392. <https://doi.org/10.31897/PMI.2021.3.7>

Gomaa S., Emara R., Mahmoud O., El-hoshoudy A.N. (2022). New correlations to calculate vertical sweep efficiency in oil reservoirs using nonlinear multiple regression and artificial neural network. *Journal of*

King Saud University – Engineering Sciences, 34(7), 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.07.010>

Gouda A., Attia A.M. (2022). Development of a new approach using an artificial neural network for estimating oil formation volume factor at bubble point pressure of Egyptian crude oil. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, 36(1), pp. 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2022.08.001>

Hameed M.R.A., Hamd-Allah S.M. (2023). Studying the Effect of Permeability Prediction on Reservoir History Matching by Using Artificial Intelligence and Flow Zone Indicator Methods. *Iraqi Geological Journal*, 56(1E), pp. 9–21. <https://doi.org/10.46717/igj.56.1E.2ms-2023-5-12>

He Y., Liu Y., Cai H. (2022). Fine characterisation of remaining oil using timevarying numerical simulation: Experimental study. Characterisation in Model, and Application in QHD Oilfield. *Offshore Technology Conference Asia*. Virtual and Kuala Lumpur, Malaysia, OTC-31410-MS. <https://doi.org/10.4043/31410-ms>

Kantaatmadja B.P., Jiang L., Ralphia B. (2019). Hydrocarbon identification and evaluation in a bioturbated reservoir with next-generation pulsed neutron technology. *SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*. Bali, Indonesia, SPE-196364-MS. <https://doi.org/10.2118/196364-ms>

Khairullin M.K., Shamsiev, M.N., Gadilshina, B.R., Morozov, P. E., Abdullin, A. I., Badertdinova, E.R. (2016). Determination of the Parameters of the Hole Bottom Zone of a Vertical Well from the Results of Thermodynamic Investigations. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 89(6), pp. 1449–1453. <https://doi.org/10.1007/s10891-016-1512-7>

Kubota L., Gioria R.S. (2022). Data-driven technique estimates skin factor and average pressure during oil-flowing periods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 219, 111061. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111061>

Li D., Zhou X., Xu Y., Wan Y., Zha W. (2023). Deep learning-based analysis of the main controlling factors of different gas-fields recovery rate. *Energy*, 285, 128767. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128767>

Liu S., Fan M., Lu D. (2023). Uncertainty quantification of the convolutional neural networks on permeability estimation from micro-CT scanned sandstone and carbonate rock image. *Geoenergy Science and Engineering*, 230, 212160. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212160>

Liu X., Li D., Yang J., Zha W., Zhou Z., Gao L., Han J. (2020). Automatic well test interpretation based on convolutional neural network for infinite reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195, 107618. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107618>

Mahmoudi M., Fattahpour V., Nouri A., Yao T., Baudet B.A., Leitch M., Fermaniuk B. (2016). New Criteria for Slotted Liner Design for Heavy Oil Thermal Production. *SPE Thermal Well Integrity and Design Symposium*, Banff, Alberta, Canada, SPE-182511-MS. <https://doi.org/10.2118/182511-MS>

Matinkia M., Hashami R., Mehrad M., Hajsaeedi M. R., Velayati A. (2023). Prediction of permeability from well logs using a new hybrid machine learning algorithm. *Petroleum*, 9(1), pp. 108–123. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2022.03.003>

Negara A., Jin G., Agrawal G. (2016). Enhancing Rock Property Prediction from Conventional Well Logs Using Machine Learning Technique-Case Studies of Conventional and Unconventional Reservoirs. *The Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*, Abu Dhabi, UAE, SPE-183106-MS. <https://doi.org/10.2118/183106-MS>

Pei X., Liu Y., Lin Z., Fan P., Mi L., Xue L. (2024). Anisotropic dynamic permeability model for porous media. *Petroleum Exploration and Development*, 51(1), pp. 193–202. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(24\)60016-9](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(24)60016-9)

Ponomareva I.N., Martyushev D.A., Govindarajan S.K. (2022). A new approach to predict the formation pressure using multiple regression analysis: Case study from Sukharev oil field reservoir – Russia. *Journal of King University – Engineering Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2022.03.005>

Rashid M., Luo M., Ashraf U., Hussain W., Ali N., Rahman N., Hussain S., Martyushev D.A., Vo Thanh H., Anees A. (2023). Reservoir Quality Prediction of Gas-Bearing Carbonate Sediments in the Qadirpur Field: Insights from Advanced Machine Learning Approaches of SOM and Cluster Analysis. *Minerals*, 13(1), 29. <https://doi.org/10.3390/min13010029>

Singh M., Makarychev G., Mustapha H., Voleti D., Akkurt R., Daghar Kh.A., Mawlod A.A., Marzouqi Kh.A., Shehab S., Maarouf A., Jundi O.E., Razouki A. (2020). Machine Learning Assisted Petrophysical Logs Quality Control, Editing and Reconstruction. *The Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*, Abu Dhabi, UAE, SPE-202977-MS. <https://doi.org/10.2118/202977-MS>

Sivagnanam M., Wang J., Gates I.D. (2017). On the fluid mechanics of slotted liners in horizontal wells. *Chemical Engineering Science*, 164, pp. 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.070>

Wang C.-C., Yang Y.-F., Han D.-L., Su M.-M., Hu R.-R. (2023). Influence of matrix physical properties on flow characteristics in dual network model. *Petroleum Science*, 20(4), pp. 2244–2252. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2023.06.006>

Wang S., Xiang J., Wang X., Feng Q., Yang Y., Cao X., Hou L. (2024). A deep learning based surrogate model for reservoir dynamic performance prediction. *Geoenergy Science and Engineering*, 233, 212516. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212516>

Xie J. (2015). Slotted Liner Design Optimization for Sand Control in SAGD Wells. *SPE Thermal Well Integrity and Design Symposium*, Alberta, Canada, SPE-178457-MS. <https://doi.org/10.2118/178457-MS>

Yang Y., Horne R.N., Cai J., Yao J. (2023). Recent advances on fluid flow in porous media using digital core analysis technology. *Advances in Geo-Energy Research*, 9(2), pp. 71–75. <https://doi.org/10.46690/ager.2023.08.01>

Zakharov L.A., Martyushev D.A., Ponomareva I.N. (2022). Predicting dynamic formation pressure using artificial intelligence methods. *Journal of Mining Institute*, 253, pp. 23–32. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.11>

Zhou X., Wei J., Zhao J., Zhang X., Fu X., Sultanov Sh., Gayubov A., Chen Y., Wang J. (2024). Study on pore structure and permeability sensitivity of tight oil reservoir. *Energy*, 288, 129632. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.129632>

About the Authors

Andrey V. Soromotin – Engineer of the Department of Design and Monitoring of North group of fields, LLC «LUKOIL-Engineering» «PermNIPIneft» in Perm 3a, Permskaya st., Perm, 614015, Russian Federation
e-mail: s@soromotinav.ru

Dmitriy A. Martyushev – Dr. Sci. (Technical Sciences), Assistant Professor, Department of Oil and Gas Technologies, Perm National Research Polytechnic University 29, Komsomolskiy av., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: martyushevdi@inbox.ru

Alexander A. Melekhin – Cand. Sci. (Technical Sciences), Assistant Professor, Department of Oil and Gas Technologies, Perm National Research Polytechnic University 29, Komsomolskiy av., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: melehin.sasha@mail.ru

Manuscript received 3 October 2023;
Accepted 6 February 2024; Published 30 March 2024

Restoration of Rock Permeability Degraded by Well Killing Fluid Using Ultrasonic Vibrations: Experimental Studies

*E.P. Riabokon**, *M.S. Turbakov*, *E.A. Gladkikh*, *E.V. Kozhevnikov*, *M.A. Guzev*
Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

The operation of oil production wells is accompanied by the invasion of well killing fluids into a near wellbore zone while well intervention which deteriorates rock permeability and decreases well oil rate. In order to restore the permeability of the rock in the near wellbore zone of the formation, it is proposed in this work to use ultrasonic alternating loading during well inflow stimulation. To study the effect of alternating loading on the permeability of rocks, a laboratory set-up is developed and filtration experiments are carried out. The rock studied was sandstone of medium permeability. The experimental studies included four stages: filtration of the killing fluid (calcium chloride solution) in the forward direction (simulating well killing); keeping the sample in conditions of pumped kill fluid; filtration of kerosene in the opposite direction (simulating an inflow stimulation) until the maximum possible restoration of permeability; filtration of kerosene in the reverse direction under ultrasonic alternating loading conditions for additional permeability restoration. It was revealed, that under conditions of ultrasonic alternating loading, the pore space of the rock, previously blocked by particles of the killing fluid, is unblocked and the permeability of the samples is restored. An analysis was made of the mechanism of blocking the pore space with the killing fluid and restoring the permeability of the rock.

Keywords: permeability, rock, ultrasonic vibrations, well killing fluid, pore space

Recommended citation: Riabokon E.P., Turbakov M.S., Gladkikh E.A., Kozhevnikov E.V., Guzev M.A. (2024). Restoration of Rock Permeability Degraded by Well Killing Fluid Using Ultrasonic Vibrations: Experimental Studies. *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 118–126. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.10>

Introduction

Deterioration of the filtration characteristics of rocks in the near wellbore zone of formations is a widespread problem faced by production engineers. A decrease in permeability can occur due to technological loads during well operation (Poplygin et al., 2022), blocking of the pore space by precipitated paraffins and asphaltenes (Riabokon et al., 2023a; Riabokon et al., 2023b), as well as due to technological fluids used, for example, well killing fluids (Iskan et al., 2007). To restore the permeability of the near wellbore zone, deteriorated by well killing fluids, the method of increased drawdown (Salimi, Ghalambor, 2011), as well as treatment with various compositions are widely used (Amro, 2022). In addition to the classical methods of cleaning the rocks from killing fluid products, it is proposed to affect the rock with ultrasonic alternating loading (or vibrations).

To restore the permeability of rock in the near wellbore zone of formations, many authors are exploring an ultrasonic method for cleaning the pore space of rock from deposits of inorganic substances (salt), drilling fluid and well killing fluid, as well as polymers. For example, it was shown at the experimental installation for core flooding (Pu et al., 2011), that ultrasonic vibrations remove plugs of calcium carbonate at frequencies of 18–50 kHz. Using an experimental stand (Xu, Pu, 2013) with ultrasonic vibrations the authors restored the permeability of artificial rock samples sealed with inorganic

substances (CaCO₃), paraffin deposits, drilling fluid, fine-grained substances, and polymers. Deposits of inorganic substances KCl and NaCl are also removed from samples under the influence of ultrasonic vibrations with a frequency of 22 kHz (Taheri-Shakib et al., 2018; Taheri-Shakib et al., 2017). The ultrasonic action destroys and removes drilling fluid and well completion fluid that has clogged the pore space (Shi et al., 2017). The value of restored permeability is significantly influenced by such parameters as frequency, specific power, duration of ultrasonic treatment and initial permeability of the core. Treatment at a frequency of 20 kHz, compared to frequencies of 18 kHz and 25 kHz, best restores the permeability of quartz and epoxy resin rock samples deteriorated by the injection of brine solutions (Khan et al., 2017). In (Poplygin et al., 2023), Zipf's law was used to assess the effectiveness of restoring rock permeability from the use of wave treatment of wells. In terms of field applications downhole tools have been developed (for example, in Mullakaev et al., 2009) that allow to unblock the pore space around production wells from deposits. It is shown (Dyblenko et al., 2008), that wave technologies are effective for completion the wells developing difficult to recover reserves. A large number of laboratory experiments were carried out (Dyblenko et al., 2008) on an experimental rig to study filtration phenomena. Using transparent plate models of a porous media, positive effects of increasing filtration characteristics when applying a field of elastic vibrations were obtained. In addition, on a bench installation for studying the processes of decolmatation of the bottom-hole formation zone in the field of elastic vibrations at different frequencies and amplitudes, the unblocking of the pore space of artificial cores from such mechanical particles as: corrosion products (rust microparticles), clay colmatants

* Corresponding author: Evgenii P. Riabokon
e-mail: riabokon@pstu.ru

© 2024 The Authors. Published by Georesursy LLC
Under a Creative Commons Attribution 4.0 License
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

(modeled by weakly swelling kaolinite in water) was studied. The authors found that the degree of permeability increment is proportional to the amplitudes of the oscillatory effect in areas of small amplitudes. As the level of oscillations increases, “saturation” occurs – a further increase in the amplitudes of pressure oscillations does not lead to a noticeable change in permeability. The oscillation frequency has a significant impact on the process of filtering suspended matter. There is a selective – the most optimal frequency range, in which the degree of permeability increment during the treatment process is maximum for any amplitude indicators. In (Kuznetsov et al., 2001), it is said that in the experiments carried out, the influence of elastic vibrations does not affect the permeability of zones blocked by colmatant.

Despite the results achieved in mentioned studies, in order to restore the permeability of rocks in the near wellbore zone degraded due to technological liquids (well killing fluids), it is eligible for experimental studies to simulate the conditions under which the fluid is filtered from the formation into the well. Such studies are usually carried out using standard laboratory rigs. However, to study the effect of ultrasonic vibrations on the permeability of rocks during fluid filtration, it is necessary to modify the standard laboratory rig and install an actuator and additional equipment.

The aim of the present paper is to study the effect of ultrasonic vibrations on the unblockage of the rock pore space blocked with brine crystals, which can be used in well conditions to help stimulation oil inflow after well intervention and well killing fluid invasion into a near wellbore zone. The major task of the study is to model the well conditions in which an ultrasonic actuator is installed inside the well in front of the pay zone and emits the vibrations towards the fluid flow that goes to the production well. In order to do that, a laboratory set-up was assembled that ensures fluid flow towards the ultrasonic vibrations emitted by a Langevin actuator.

In (Riabokon et al., 2023), the authors showed a laboratory set-up for studying the effect of ultrasonic vibrations on the filtration of paraffinic oil. The studies of the present paper were carried out on the same set-up of the department of Oil and Gas Technologies of Perm National Research Polytechnic

University, which, in comparison with other studies, simulates well conditions in which the formation fluid and ultrasonic vibrations are directed towards each other causing rocks permeability to restore.

Materials and Methods

Materials

In the experimental study, sedimentary clastic rocks (sandstones) are used as a filtering porous medium; calcium chloride brine is used as a well killing fluid and a kerosene is used as a filtering formation fluid, described in the subsections below.

Description of rocks

The rock was extracted from a depth of 2 km during core drilling of production wells in an oil field in Perm region (Russia).

According to the results of petrographic analysis, the rock is a fine-medium-grained quartz sandstone. The clastic part of the sandstone is dominated by quartz; rock fragments (quartzites and single fragments of clayey rocks) and pelitized feldspars are less common. The cement is predominantly regenerative quartz with the formation of conformal structures. The kaolinite develops unevenly in the pores, poorly crystallized, with an admixture of hydromica (Fig. 1).

The void space of the rock is unevenly represented by intergranular isolated and partially open hollow pores, presumably of secondary origin (formed by the partial dissolution of part of the terrigenous fragments) of irregular shape, 0.08-0.5 mm in size.

According to the results of X-ray phase analysis, the bulk mineral composition of the rock is dominated by quartz, the minor minerals are potassium feldspar, and clay minerals include kaolinite. The characteristics of the samples are shown in Table 1.

Description of fluids

Kerosene was chosen as the filtered liquid (Fig. 2a). The kill fluid was selected from standard recommended solutions of calcium chloride CaCl_2 with a density of 1070 kg/m^3 and

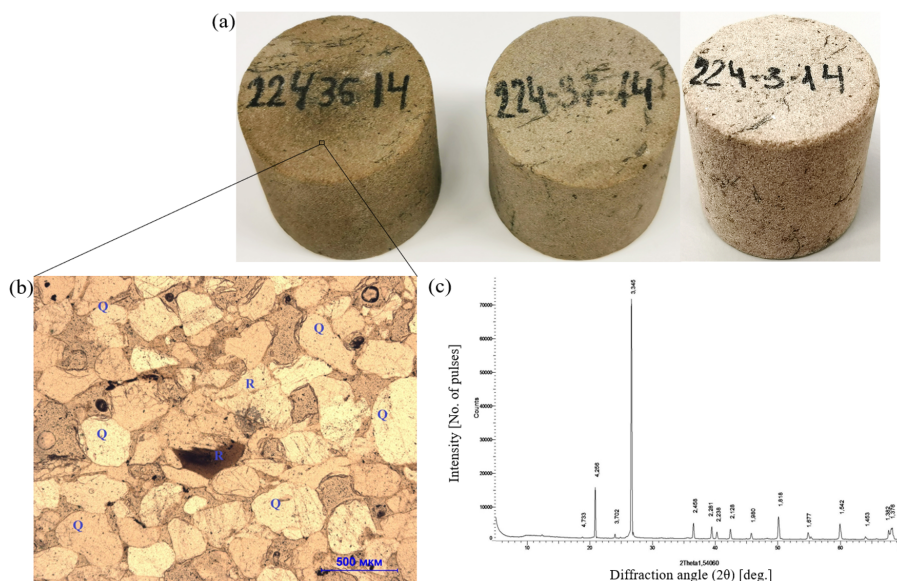


Fig. 1. Description of the studied rock: (a) photograph depicting the rock samples (plugs) for the study; (b) microphotograph of a fragment of a thin section of a sample, Q means quartz, R means rock fragments; (c) X-ray diffraction pattern of the sample

	Sample		
	224-36-14	224-37-14	224-3-14
Size			
- diameter, mm	30	30	30
- length, mm	30	30	30
Pore volume V , cm^3	3.71	3.71	3.81
Porosity ϕ , %	17.1	17.2	17.6
Permeability on gas k	100.2	97.3	99.8
Mineral composition:			
- quartz		91.8 %	
- potassium feldspar		6.6 %	
- kaolinite		1.6 %	
Total minerals		100 %	

Table 1: Characteristics of the rock samples

a salt content of 8.3% (Fig. 2b). In field conditions, the density is selected so as to correspond to the formation pressure and plus a margin to create repression on the formation (so that the killing fluid slightly enters the formation).

Methods

Description of the filtration rig

The studies are carried out on a laboratory rig, which is a modified Auto core Flooding System 300. The modification was made in the part of the liquid receiving chamber at the outlet of the core holder. For modernization, parts such as a sleeve, chamber and cover were manufactured. The sleeve is installed in the core holder and pressed against the rock sample. The hollow sleeve allows fluid flowing from the rock sample into the chamber. The chamber is a hollow cone-shaped part and is connected to a sleeve. The chamber has two pipes: the upper one for the outlet of the filtered liquid into the backpressure unit and then into the flow meter, and the lower one for emptying the chamber. The chamber is filled with liquid flowing out from the sample. The chamber has a sealing cap at the end. An elastic vibration emitter is screwed onto the cover. As a result of the reciprocating movement of the emitter elements, vibration is created on the chamber cover. The vibration of the cap is transmitted through the fluid filling the chamber, through the sleeve to the end of the rock sample, after which the vibrations are further propagated through the matrix and the fluid in the pore channels. Activation of ultrasonic vibrations leads to a change in the permeability of the rock. The modified design of the rig simulates the influx of fluid from the formation into the well, in which an elastic vibration generator is installed, sending vibrations into the

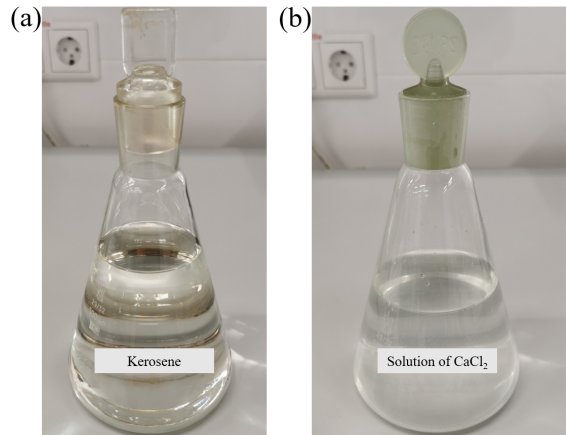


Fig. 2. Photographs depicting the liquids prepared for research: (a) kerosene; (b) well killing fluid brine

near-well zone of the formation towards the filtered kerosene. A general view of the laboratory rig is shown in Fig. 3.

In experiments, a rock sample is in a state of uniform compression. Using a rubber cuff, a confining pressure is created in the core holder, simulating rock pressure equal to 6.9 MPa. Using pumps that supply liquid to the sample inlet, a pore pressure of 0.7–1.0 MPa is created, while the backpressure unit maintains the pressure at the sample outlet.

Stages of the study

To create the effect of deteriorated permeability, well killing fluid is pumped into the rock sample in the direction opposite to the filtration of formation fluid and left for several hours. In this way, well killing is modeled, in which the well killing fluid penetrates from the well into the rock of the near-well zone of the formation and blocks the pore space.

After creating a zone of deteriorated permeability, the sample is pumped with kerosene in the forward direction until the permeability stabilizes (Fig. 4). Stabilization of permeability corresponds to the displacement of the displaced volume of well killing fluid and its reaction products from the rock sample by kerosene. The fig. 4 shows that the permeability of sample 224-36-14 decreased by almost 68% from 100 mD to 32 mD. The permeability of sample 224-37-14 decreased by 75% from 100 mD to 25 mD. The permeability of sample 224-3-14 decreased by 77% from 140 mD to 32 mD. The most likely reason for the greater permeability deterioration is that the injected well killing fluid was left in

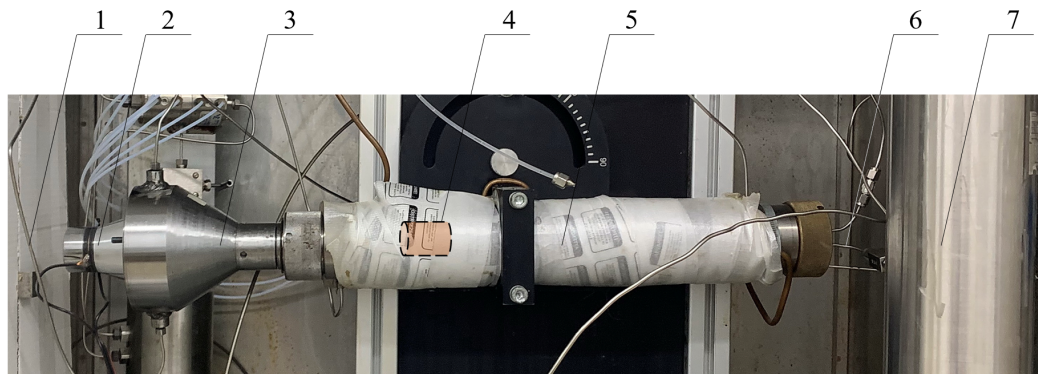


Fig. 3. A photograph depicting the laboratory setup for studying the filtration of well killing fluid and kerosene through rock: (1) line for removing liquid from the chamber; (2) ultrasonic vibration emitter; (3) chamber for receiving fluid from the core holder; (4) a rock sample mounted inside a core holder; (5) core holder; (6) liquid injection line; (7) reservoir with kerosene

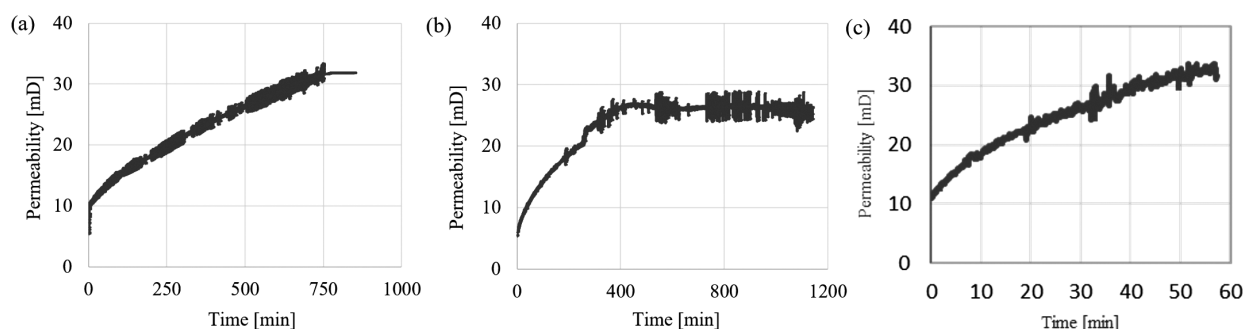


Fig. 4. Graphs of permeability recovery when the well killing fluid is displaced by kerosene from rock samples: (a) 224-36-14; (b) 224-37-14; (c) 224-3-14

the sample for 12 hours, which may have further blocked the pores in the sample by components of the solution.

To determine the permeability in laboratory conditions at a flooding rig, it is customary to use Darcy's law (Darcy, 1856), which defines it as the pore area in the cross section of a sample length l and area S , occupied by a liquid with a viscosity μ when filtering it at a flow rate Q when creating a pressure difference between the ends of the sample ΔP

$$k = \frac{Q \times \mu \times l}{S \times \Delta P} \{D\}. \quad (1)$$

The parameters of activations in experiments are presented in Table 2. The influence mode is continuous.

Results and Discussion

As a result of the research, it was revealed that vibrations remove the rock blockage, while restoring its permeability. Treatment of sample 224-36-14 with vibration at different frequencies demonstrates the restoration of permeability from 32 mD to 42 mD (Fig. 5). It is possible to restore the deteriorated permeability by 31%, and the initial permeability can be restored by 10%. When processing sample 224-37-14, the permeability of the sample was restored from 27 mD to 41 mD (Fig. 6). It is possible to restore the degraded permeability by 52%, and the initial permeability can be restored by 14%. The permeability of sample 224-3-14 during treatment was restored from 32 mD to 50 mD (Fig. 7). Deteriorated permeability can be restored by 56%, original – by 13%. The results are summarized in Tables 3–4.

It is worth noting that despite the soaking of the well killing fluid in sample 224-37-14 and a stronger deterioration in its permeability, the impact of ultrasonic vibrations on it made it possible to more effectively restore permeability. The degree of restoration of the permeability of sample 224-36-14 is 2.5 times higher than that of sample 224-37-14.

From the point of view of substantiating the effect of ultrasonic vibrations, the following model can be proposed. When the well killing fluid is injected into sandstone samples, its particles are transported through permeable channels into the rock. Particles in the killing fluid originate when calcium

chloride is added to the water and a hydrolysis reaction occurs to form hydrochloric acid and calcium hydroxide is formed; it is slightly soluble in water, especially with a pH above 7. When calcium chloride dissolves in water, heat is generated. It is not large in volume, but locally at the points of interaction of molecules this temperature is critical, so locally the conditions for the partial occurrence of this reaction can be met. Therefore, the reaction will take place, but only partially.

Calcium hydroxide is insoluble in water and its particles can be observed under a microscope. From Figure 8 it can be seen that the sizes of calcium hydroxide particles in the kill fluid are comparable to the sizes of the pore channels of the rock, which block the pores.

Further, when such particles enter a channel (pore), which has a constriction (mouth) comparable in size to the diameter of a brine particle, the latter is fixed in the channel, as a result of which other transported particles accumulate behind the first particle and completely block the channel (Fig. 9a). Blocking of channels leads to a decrease in the total flow area in the sample. As a result, in order to pump the same volume of liquid per unit time as before blocking the sample channels, it is necessary to create a greater pressure gradient between the ends of the sample. According to Darcy's law, an increase in the pressure gradient at a constant flow rate and the other parameters in formula (1) remaining unchanged requires an increase in permeability, this phenomenon is observed when pumping killing fluid into rock.

Despite the fact that when filtration is turned on in the opposite direction in order to displace brine particles that have entered the matrix, the permeability is not restored to the initial value. On the one hand, it can be assumed that the water contained in the calcium chloride solution leads to the swelling of clay particles (for example, montmorillonite) composing the rock sample. However, petrographic analysis (Table 1) showed that the rock contains no more than 2% of kaolinite clay, which is neutral to water. For the same reason, there are no changes in the wettability of the rock (Ghasemi, Shafiei, 2022). The most likely reason for the under-recovery of permeability seems to be mechanical movement of particles.

Sample	Frequency (kHz) and duration (min) of activation on stages							
	1	2	3	4	5	6	7	8
224-36-14	20/7	28/14	40/37	20/2				
224-37-14	20/20	20/5	28/13	28/8	40/8	20/3	28/3	
224-3-14	17/2	20/3	28/5	40/5	48/10	120/10	40/6	17/2

Table 2. Parameters of activations

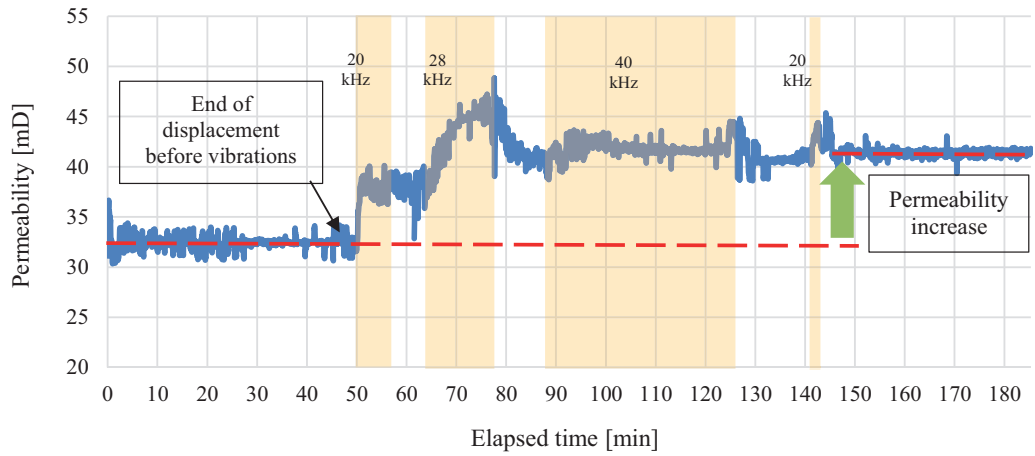


Fig. 5. Graph of changes in the permeability of sample 224-36-14 when ultrasonic vibration is activated. The periods of ultrasonic vibration activated are highlighted yellow

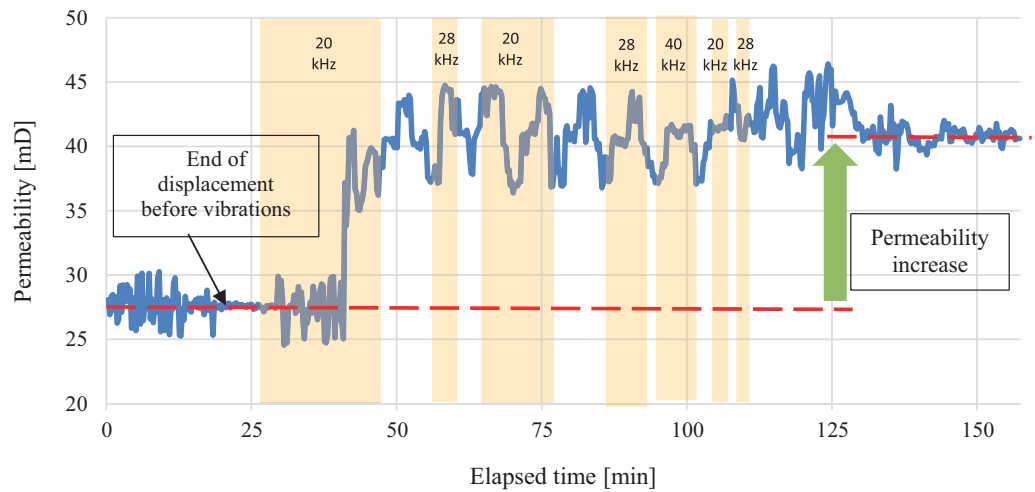


Fig. 6. Graph of changes in the permeability of sample 224-37-14 when ultrasonic vibration is activated. The periods of ultrasonic vibration activated are highlighted yellow

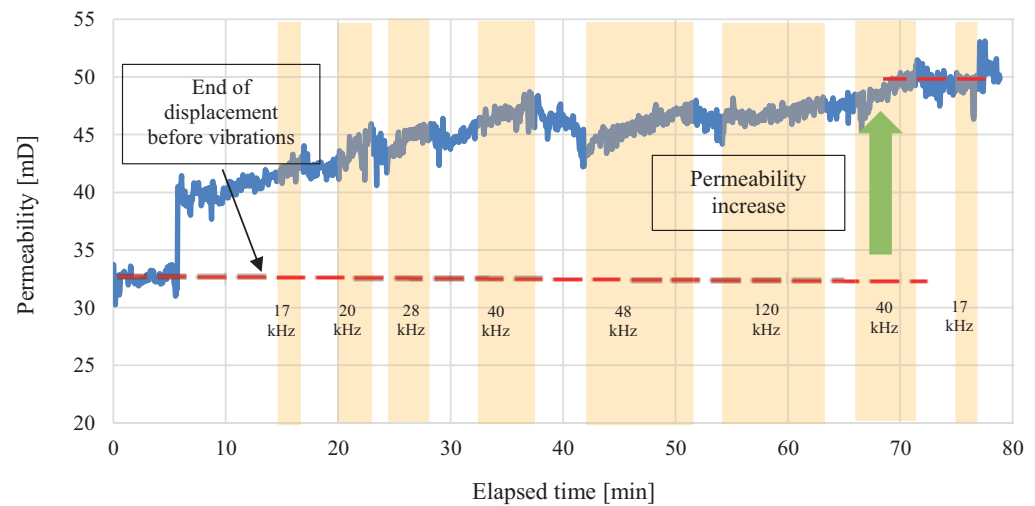


Fig. 7. Graph of changes in the permeability of sample 224-3-14 when ultrasonic vibration is activated. The periods of ultrasonic vibration activated are highlighted yellow

Frequency, kHz	Change in permeability of samples, mD		
	224-36-14	224-37-14	224-3-14
17	-	-	2
20	5	10	3.5
28	9.5	5.5	4.5
40	3	3.5	3
48	-	-	2
120	-	-	1

Table 3. Effects of different frequencies on the permeability of samples

Parameter	Sample		
	224-36-14	224-37-14	224-3-14
Permeability:			
- initial	100 mD	100 mD	140 mD
- deteriorated	32 mD	27 mD	32 mD
- restored	42 mD	41 mD	50 mD
Permeability restoration:			
- relatively deteriorated	31 %	52 %	56 %
- relative to the initial	10 %	14 %	13 %

Table 4. Results of the impact of vibrations on the permeability of samples

In particular, during reverse pumping liquid (kerosene) makes its way through the channels and part of the total amount of calcium hydroxide particles clogging the channels is removed from the sample through the same channels. However, firstly, not all particles are removed from the already fixed place (due to strong mechanical contact). Secondly, filtering through channels in the opposite direction, particles also encounter narrowings on their path and block them. A similar phenomenon of deterioration in permeability due to the migration of colloids is described in detail in (Kozhevnikov et al., 2022a, 2022b, 2023).

When elastic vibrations are activated, vibration of the matrix leads to displacement of calcium hydroxide particles and, as a result, their separation from the matrix. The displaced

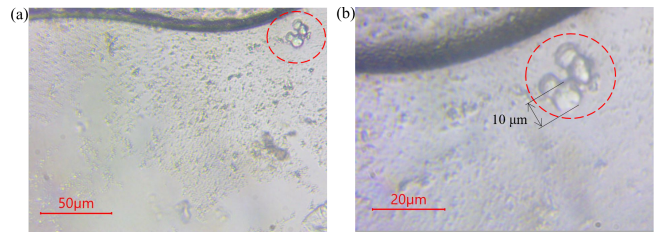


Fig. 8. Microphotographs depicting particles in the killing fluid: (a) 400x magnification; (b) 1000x magnification

particles instantly move through the channels along with the kerosene flow (Fig. 9b), as a result of which the permeability instantly increases, as shown in Figs. 5–7.

Conclusion

This work presents the experimental study of the influence of ultrasonic vibrations on the permeability of rock, the permeability of which is deteriorated by the well killing fluid. The study used a laboratory rig in which a Langevin emitter represents an element creating ultrasonic vibrations. Based on the results of the study, the following conclusions can be drawn:

- (1) when killing fluid is pumped into the formation, the permeability of elastic rock decreases from 100 mD to 10 mD due to blocking of pore channels by particles of the killing fluid;
- (2) ultrasonic vibrations lead to partial unblocking of the pore space of the rock and restoration of the average permeability relative to the initial one by 20% and relative to the deteriorated permeability by 62.5%;
- (3) the most effective frequencies among the range of 17–120 kHz are the frequencies 20 kHz and 28 kHz that gave an average on three samples increase in permeability by 6.2 mD and 6.6 mD respectively.

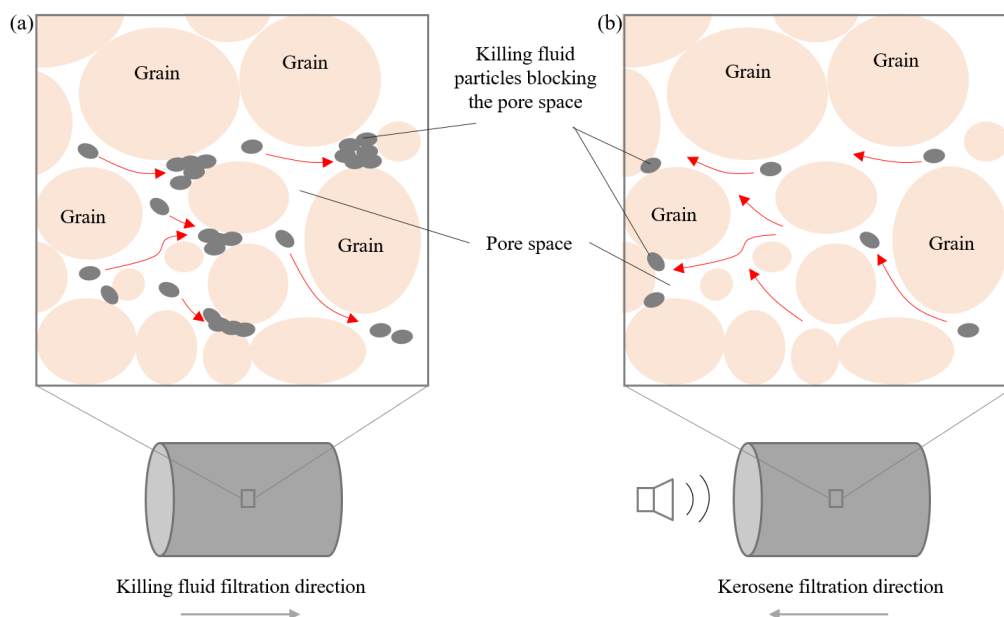


Fig. 9. Graphic model of blocking and unblocking of the pore space of the rock: (a) during infiltration of well killing fluid without ultrasonic vibration in the opposite direction (from the well to the formation); (b) when filtering kerosene in the forward direction (from the formation to the well) with ultrasonic vibrations

Acknowledgements

The support of the Russian Science Foundation is gratefully acknowledged (Project No. 22-19-00447, <https://rscf.ru/project/22-19-00447/>).

References

- Amro M.M. (2002). Laboratory Study and Field Matching of Matrix Acidizing of Petroleum Reservoir Rocks. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, 14(1), pp. 119–135. [https://doi.org/10.1016/S1018-3639\(18\)30748-7](https://doi.org/10.1016/S1018-3639(18)30748-7)
- Darcy H. (1856). Les Fontaines Publiques De La Ville De Dijon. Exposition Et Application Des Principes à Suivre Et Des Formules à Employer Dans Les Questions De Distribution D'eau: Ouvrage Terminé Par Un Appendice Relatif Aux Fournitures D'eau De Plusieurs Villes Au Filtrage Des Eaux Et à La Fabrication Des Tuyaux De Fonte, De Plomb, De Tole Et De Bitume. Paris: Dalmont, 647 p.
- Dyblenko V.P., Kamalov R.N., Sharifulin R.I., Tufanov I.A. (2000). Increasing productivity and resuscitation of wells with the use of vibration-wave effects. Moscow: OOO "Nedra-Biznestsentr", 381 p. (In Russ.)
- Dyblenko V.P., Tufanov I.A., Ochkovsky A.P., Lukyanov Yu.V., Imamov R.Z., Khakimov F.Sh., Khisamov R.S., Khurramov A.M., Bayanov V.M. (2008). Complex of wave technologies for wells completion in case of field reserves difficult to recover. *Neftyanoe khozyaystvo = Oil Industry*, 11, 112–117. (In Russ.)
- Ghasemi M., Shafiei A. (2022). Influence of brine compositions on wetting preference of montmorillonite in rock/brine/oil system: An in silico study. *Applied Surface Science*, 606, 154882. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154882>
- Iscan A.G., Kok M.V., Bagci A.S. (2007). Permeability Reduction Due to Formation Damage by Drilling Fluids. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 29(9), pp. 851–859. <https://doi.org/10.1080/00908310600713958>
- Khan N., Pu C., Li X., He Y., Zhang L., Jing C. (2017). Permeability recovery of damaged water sensitive core using ultrasonic waves. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, pp. 381–389. <https://doi.org/10.1016/j.ulsonch.2017.03.034>
- Kozhevnikov E.V., Turbakov M.S., Gladkikh E.A., Riabokon E.P., Poplygin V.V., Guzev M.A., Qi C., Kunitskikh A.A. (2022). Colloid Migration as a Reason for Porous Sandstone Permeability Degradation during Coreflooding. *Energies*, 15, 2845. <https://doi.org/10.3390/en15082845>
- Kozhevnikov E.V., Turbakov M.S., Riabokon E.P., Gladkikh E.A. (2023). Apparent Permeability Evolution Due to Colloid Migration Under Cyclic Confining Pressure: On the Example of Porous Limestone. *Transport in Porous Media*. <https://doi.org/10.1007/s11242-023-01979-5>
- Kuznetsov O.L., Simkin E.M., Chilingar J. (2001). Physical foundations of vibration and acoustic influences on oil and gas formations. Moscow: Mir, 260 p. (In Russ.)
- Mullakaev M.S., Abramov V.O., Pechkov A.A. (2009). Ultrasonic unit for restoring oil wells. *Chemical and Petroleum Engineering*, 45, 133–137. <https://doi.org/10.1007/s10556-009-9160-9>
- Poplygin V., Qi C., Guzev M., Kozhevnikov E., Kunitskikh A., Riabokon E., Turbakov M. (2023). Assessment of the Elastic-Wave Well Treatment in Oil-Bearing Clastic and Carbonate Reservoirs. *FDMP-Fluid Dynamics & Materials Processing*, 19(6), pp. 1495–1505. <http://dx.doi.org/10.32604/fdmp.2023.022335>
- Poplygin V.V., Riabokon E.P., Turbakov M.S., Kozhevnikov E.V., Guzev M.A., Jing H. (2022). Changes in rock permeability near-wellbore due to operational loads. *Materials Physics and Mechanics*, 48(2), pp. 175–183. https://doi.org/10.18149/MPM.4822022_3
- Pu C., Shi D., Zhao S., Xu H., Shen H. (2011). Technology of removing near wellbore inorganic scale damage by high power ultrasonic treatment. *Petroleum Exploration and Development*, 38(2), pp. 243–248. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(11\)60030-X](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(11)60030-X)
- Riabokon E., Gladkikh E., Turbakov M., Kozhevnikov E., Guzev M., Popov N., Kamenev P. (2023). Effects of ultrasonic oscillations on permeability of rocks during the paraffinic oil flow. *Geotechnique Letters*, 13(3), pp. 151–157. <https://doi.org/10.1680/jgele.22.00137>

Riabokon E., Gladkikh E., Turbakov M., Kozhevnikov E., Guzev M., Yin Q. (2023). The Effect of Ultrasonic Alternating Loads on Restoration of Permeability of Sedimentary Rocks during Crude Paraffinic Oil Flow. *Applied Sciences*, 13, 11821. <https://doi.org/10.3390/app132111821>

Salimi S., Ghalambor A. (2011). Experimental Study of Formation Damage during Underbalanced-Drilling in Naturally Fractured Formations. *Energies*, 4, pp. 1728–1747. <https://doi.org/10.3390/en4101728>

Shi X., Xu H., Yang L. (2017). Removal of formation damage induced by drilling and completion fluids with combination of ultrasonic and chemical technology. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 37, pp. 471–478. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.11.062>

Taheri-Shakib J., Naderi H., Salimidelshad Y., Kazemzadeh E., Shekarifard A. (2018). Resolution limit in community detection. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40A, 249–259. <https://doi.org/10.1016/j.ulsonch.2017.06.019>

Taheri-Shakib J., Naderi H., Salimidelshad Y., Teymouri A., Shekarifard A. (2017). Using ultrasonic as a new approach for elimination of inorganic scales (nacl): an experimental study. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 8, pp. 553–564. <https://doi.org/10.1007/s13202-017-0369-4>

Turbakov M.S., Kozhevnikov E.V., Riabokon E.P., Gladkikh E.A., Poplygin V.V., Guzev M.A., Jing H. (2022). Permeability Evolution of Porous Sandstone in the Initial Period of Oil Production: Comparison of Well Test and Coreflooding Data. *Energies*, 15, 6137. <https://doi.org/10.3390/en15176137>

Xu H., Pu C. (2013). Removal of near-wellbore formation damage by ultrasonic stimulation. *Petroleum Science and Technology*, 31(6), pp. 563–571. <https://doi.org/10.1080/10916466.2011.586959>

About the Authors

Evgenii P. Riabokon – Researcher, Department of Oil and Gas Technologies, Perm National Research Polytechnic University

29, Komsomolskiy ave., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: riabokon@pstu.ru

Mikhail S. Turbakov – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Chief Researcher, Department of Oil and Gas Technologies, Perm National Research Polytechnic University
29, Komsomolskiy ave., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: msturbakov@gmail.com

Evgenii A. Gladkikh – Cand. Sci. (Engineering), Senior Researcher, Department of Oil and Gas Technologies, Perm National Research Polytechnic University
29, Komsomolskiy ave., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: gladkih.ea@mail.ru

Evgenii V. Kozhevnikov – Cand. Sci. (Engineering), Senior Researcher, Department of Oil and Gas Technologies, Perm National Research Polytechnic University
29, Komsomolskiy ave., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: kozhevnikov_ev@mail.ru

Mikhail A. Guzev – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Academician of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher, Department of Oil and Gas Technologies, Perm National Research Polytechnic University
29, Komsomolskiy ave., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: guzev@iam.dvo.ru

Manuscript received 28 September 2023;

Accepted 31 January 2024;

Published 30 March 2024

Восстановление проницаемости горной породы, ухудшенной жидкостью глушения скважин, с помощью ультразвуковых колебаний: экспериментальные исследования

Е.П. Рябоконт*, М.С. Турбаков, Е.А. Гладких, Е.В. Кожевников, М.А. Гузев

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

*Ответственный автор: Евгений Павлович Рябоконт, e-mail: riabokon@pstu.ru

В процессе эксплуатации скважин жидкости глушения ухудшают проницаемость пород в призабойной зоне пласта, что приводит к снижению дебита скважин. В работе экспериментально изучено влияние ультразвуковых колебаний на восстановление проницаемости осадочных пород на разработанном лабораторном стенде. В качестве фильтрующей пористой среды используются песчаники. Керосин используется в качестве фильтрующей жидкости. Раствор хлорида кальция используется в качестве жидкости для глушения скважин. Лабораторный эксперимент имитирует ухудшение проницаемости горной породы путем прокачки жидкости глушения через образцы горных пород. После создания зоны ухудшенной проницаемости образец горной породы промывается керосином в прямом направлении до стабилизации проницаемости. Затем выполняется фильтрация пластовой жидкости в прямом направлении в скважину, в которой установлен генератор ультразвуковых колебаний, посылающий колебания в прискважинную зону пласта в сторону фильтрующегося керосина. Фильтрация керосина осуществляется в условиях ультразвуковой вибрации. Выявлено, что в условиях ультразвуковых колебаний поровое пространство породы частично разблокируется, и проницаемость горных пород частично восстанавливается. Выполнен анализ механизма блокировки порового пространства жидкостью глушения скважин и восстановления проницаемости породы.

Ключевые слова: проницаемость, горная порода, ультразвуковые вибрации, жидкость глушения, поровое пространство

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00447, <https://rscf.ru/project/22-19-00447/>.

Для цитирования: Riabokon E.P., Turbakov M.S., Gladkikh E.A., Kozhevnikov E.V., Guzev M.A. (2024). Restoration of rock permeability degraded by well killing fluid using ultrasonic vibrations: experimental studies. *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 118–126. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.10>

References

Amro M.M. (2002). Laboratory Study and Field Matching of Matrix Acidizing of Petroleum Reservoir Rocks. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, 14(1), pp. 119–135. [https://doi.org/10.1016/S1018-3639\(18\)30748-7](https://doi.org/10.1016/S1018-3639(18)30748-7)

Darcy H. (1856). Les Fontaines Publiques De La Ville De Dijon. Exposition Et Application Des Principes à Suivre Et Des Formules à Employer Dans Les Questions De Distribution D'eau: Ouvrage Terminé Par Un Appendice Relatif Aux Fournitures D'eau De Plusieurs Villes Au Filtrage Des Eaux Et à La Fabrication Des Tuyaux De Fonte, De Plomb, De Tole Et De Bitume. Paris: Dalmont, 647 p.

Dyblenko V.P., Kamalov R.N., Sharifulin R.I., Tufanov I.A. (2000). Increasing productivity and resuscitation of wells with the use of vibration-wave effects. Moscow: ООО "Nedra-Biznesstsent", 381 p. (In Russ.)

Dyblenko V.P., Tufanov I.A., Ochkovsky A.P., Lukyanov Yu.V., Imamov R.Z., Khakimov F.Sh., Khisamov R.S., Khurramov A.M., Bayanov V.M. (2008). Complex of wave technologies for wells completion in case of field reserves difficult to recover. *Neftyanoe khozyaystvo = Oil Industry*, 11, 112–117. (In Russ.)

Ghasemi M., Shafiei A. (2022). Influence of brine compositions on wetting preference of montmorillonite in rock/brine/oil system: An in silico study. *Applied Surface Science*, 606, 154882. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154882>

Iscan A.G., Kok M.V., Bagci A.S. (2007). Permeability Reduction Due to Formation Damage by Drilling Fluids. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 29(9), pp. 851–859. <https://doi.org/10.1080/00908310600713958>

Khan N., Pu C., Li X., He Y., Zhang L., Jing C. (2017). Permeability recovery of damaged water sensitive core using ultrasonic waves. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, pp. 381–389. <https://doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2017.03.034>

Kozhevnikov E.V., Turbakov M.S., Gladkikh E.A., Riabokon E.P., Poplygin V.V., Guzev M.A., Qi C., Kunitskikh A.A. (2022). Colloid Migration as a Reason for Porous Sandstone Permeability Degradation during Coreflooding. *Energies*, 15, 2845. <https://doi.org/10.3390/en15082845>

Kozhevnikov E.V., Turbakov M.S., Riabokon E.P., Gladkikh E.A. (2023). Apparent Permeability Evolution Due to Colloid Migration Under Cyclic Confining Pressure: On the Example of Porous Limestone. *Transport in Porous Media*. <https://doi.org/10.1007/s11242-023-01979-5>

Kuznetsov O.L., Simkin E.M., Chilingar J. (2001). Physical foundations of vibration and acoustic influences on oil and gas formations. Moscow: Mir, 260 p. (In Russ.)

Mullakaev M.S., Abramov V.O., Pechkov A.A. (2009). Ultrasonic unit for restoring oil wells. *Chemical and Petroleum Engineering*, 45, 133–137. <https://doi.org/10.1007/s10556-009-9160-9>

Poplygin V., Qi C., Guzev M., Kozhevnikov E., Kunitskikh A., Riabokon E., Turbakov M. (2023). Assessment of the Elastic-Wave Well Treatment in Oil-Bearing Clastic and Carbonate Reservoirs. *FDMP-Fluid Dynamics & Materials Processing*, 19(6), pp. 1495–1505. <http://dx.doi.org/10.32604/fdmp.2023.022335>

Poplygin V.V., Riabokon E.P., Turbakov M.S., Kozhevnikov E.V., Guzev M.A., Jing H. (2022). Changes in rock permeability near-wellbore due to operational loads. *Materials Physics and Mechanics*, 48(2), pp. 175–183. https://doi.org/10.18149/MPM.4822022_3

Pu C., Shi D., Zhao S., Xu H., Shen H. (2011). Technology of removing near wellbore inorganic scale damage by high power ultrasonic treatment. *Petroleum Exploration and Development*, 38(2), pp. 243–248. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(11\)60030-X](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(11)60030-X)

Riabokon E., Gladkikh E., Turbakov M., Kozhevnikov E., Guzev M., Popov N., Kamenev P. (2023). Effects of ultrasonic oscillations on permeability of rocks during the paraffinic oil flow. *Géotechnique Letters*, 13(3), pp. 151–157. <https://doi.org/10.1680/jgele.22.00137>

Riabokon E., Gladkikh E., Turbakov M., Kozhevnikov E., Guzev M., Yin Q. (2023). The Effect of Ultrasonic Alternating Loads on Restoration of Permeability of Sedimentary Rocks during Crude Paraffinic Oil Flow. *Applied Sciences*, 13, 11821. <https://doi.org/10.3390/app132111821>

Salimi S., Ghalambor A. (2011). Experimental Study of Formation Damage during Underbalanced-Drilling in Naturally Fractured Formations. *Energies*, 4, pp. 1728–1747. <https://doi.org/10.3390/en4101728>

Shi X., Xu H., Yang L. (2017). Removal of formation damage induced by drilling and completion fluids with combination of ultrasonic and chemical technology. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 37, pp. 471–478. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.11.062>

Taheri-Shakib J., Naderi H., Salimidelshad Y., Kazemzadeh E., Shekarifard A. (2018). Resolution limit in community detection. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40A, 249–259. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.06.019>

Taheri-Shakib J., Naderi H., Salimidelshad Y., Teymouri A., Shekarifard A. (2017). Using ultrasonic as a new approach for elimination of inorganic scales (nacl): an experimental study. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 8, pp. 553–564. <https://doi.org/10.1007/s13202-017-0369-4>

Turbakov M.S., Kozhevnikov E.V., Riabokon E.P., Gladkikh E.A., Poplygin V.V., Guzev M.A., Jing H. (2022). Permeability Evolution of Porous Sandstone in the Initial Period of Oil Production: Comparison of Well Test and Coreflooding Data. *Energies*, 15, 6137. <https://doi.org/10.3390/en15176137>

Xu H., Pu C. (2013). Removal of near-wellbore formation damage by ultrasonic stimulation. *Petroleum Science and Technology*, 31(6), pp. 563–571. <https://doi.org/10.1080/10916466.2011.586959>

About the Authors

Евгений Павлович Рябоконт – научный сотрудник кафедры нефтегазовых технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Россия, 614990, Пермь, Комсомольский пр-т, д. 29

e-mail: riabokon@pstu.ru

Михаил Сергеевич Турбаков – канд. тех. наук, доцент, главный научный сотрудник кафедры нефтегазовых технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Россия, 614990, Пермь, Комсомольский пр-т, д. 29

e-mail: msturbakov@gmail.com

Евгений Александрович Гладких – канд. тех. наук, старший научный сотрудник кафедры нефтегазовых технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Россия, 614990, Пермь, Комсомольский пр-т, д. 29

e-mail: Gladkih.ea@mail.ru

Евгений Васильевич Кожевников – канд. тех. наук, старший научный сотрудник кафедры нефтегазовых технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Россия, 614990, Пермь, Комсомольский пр-т, д. 29

e-mail: kozhevnikov_evg@mail.ru

Гузов Михаил Александрович – доктор физ.-мат. наук, академик РАН, главный научный сотрудник кафедры нефтегазовых технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Россия, 614990, Пермь, Комсомольский пр-т, д. 29

e-mail: guzev@iam.dvo.ru

Статья поступила в редакцию 28.09.2023;

Принята к публикации 31.01.2024; Опубликовано 30.03.2024

Экспериментальная оценка эффективности вытеснения нефти дымовыми газами для объекта разработки в карбонатных отложениях Урало-Поволжского региона

И.И. Ибрагимов^{1*}, И.М. Индрупский², Ч.А. Гарифуллина¹, Т.Ф. Халиуллин¹,
И.В. Валиуллин¹, А.А. Залятдинов¹, Р.Х. Садреева¹, Е.А. Бурлуцкий¹, А.Н. Мингазутдинов³,
М.М. Ремеев³, И.Х. Кашапов⁴

¹Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск, Россия

²Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

³ТатНИПИнефть ПАО «Татнефть», Бузульма, Россия

⁴СП «Татнефть-Добыча» ПАО «Татнефть», Альметьевск, Россия

В статье представлены результаты экспериментальной оценки эффективности вытеснения нефти дымовым газом теплоэлектроцентрали по сравнению с водой для карбонатного объекта Урало-Поволжского региона. Эксперименты выполнены при двух различных схемах закачки вытесняющих агентов с применением оригинального лабораторного комплекса фильтрационных исследований на базе рекомбинированной модели пластовой нефти и модели пластовой воды, а также ядерного материала рассматриваемого объекта с воспроизведением пластовых термобарических условий. Подтверждено, что из-за преобладающего содержания азота и невысоких пластовых термобарических параметров дымовой газ неэффективен в качестве самостоятельного агента вытеснения как при закачке с начала разработки, так и в качестве третичного метода после заводнения. С учетом актуальности совместного решения проблем повышения нефтеотдачи и утилизации промышленных выбросов рекомендовано провести анализ целесообразности закачки дымового газа в составе водогазовых смесей.

Ключевые слова: дымовой газ, повышение нефтеотдачи, вытеснение нефти, коэффициент вытеснения, лабораторный эксперимент, карбонатный коллектор

Для цитирования: Ибрагимов И.И., Индрупский И.М., Гарифуллина Ч.А., Халиуллин Т.Ф., Валиуллин И.В., Залятдинов А.А., Садреева Р.Х., Бурлуцкий Е.А., Мингазутдинов А.Н., Ремеев М.М., Кашапов И.Х. (2024). Экспериментальная оценка эффективности вытеснения нефти дымовыми газами для объекта разработки в карбонатных отложениях Урало-Поволжского региона. *Георесурсы*, 26(1), с. 127–135. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.11>

Введение

Актуальность проблем декарбонизации и снижения выбросов парниковых газов в атмосферу определяет значительно возросший интерес нефтяных компаний к исследованию CO₂-содержащих газов в качестве агентов повышения нефтеотдачи.

Диоксид углерода является эффективным вытесняющим агентом для широкого диапазона характеристик пластовой нефти и термобарических условий. Однако его применение ограничивается рядом осложняющих факторов: коррозионной активностью, повышенными рисками выпадения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) и др., а также высокой себестоимостью процессов улавливания углекислого газа из промышленных выбросов или атмосферы, последующей транспортировки и компримирования.

Альтернативным способом является непосредственная закачка в пласт очищенных дымовых газов.

Технологическим особенностям и эффективности их применения в различных термобарических и геолого-физических условиях посвящен ряд отечественных и зарубежных публикаций (Горбылева, 2021; Гарифуллина и др., 2022; Bender, Akin, 2017; Ahmadi et al., 2015; De La Ossa et al., 2010; Wang et al., 2021; Shokoya et al., 2002; Trivedi, Babadagli, 2005; Dong, Huang, 2002).

Для залежей нефти в карбонатных пластах Урало-Поволжского региона характерна низкая эффективность заводнения при невысоких объемах добычи попутного углеводородного газа, что выделяет их в качестве приоритетных объектов для исследования закачки неуглеводородных газов. Дымовые газы являются одним из основных агентов в случае наличия близлежащих крупных источников промышленных выбросов, например теплоэлектроцентралей (ТЭЦ). В настоящей статье представлены результаты экспериментальных исследований эффективности вытеснения нефти дымовыми газами для одного из таких объектов.

Целью работы является оценка потенциального технологического эффекта от закачки дымовых газов в пласт как с начала разработки, так и после завершения заводнения.

* Ответственный автор: Ильдар Ильясович Ибрагимов
e-mail: ibragimovii@agni-rt.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Сведения об объекте

Рассматриваемая залежь расположена на территории Республики Татарстан. Продуктивный пласт представлен карбонатными породами. Пластовая температура ~25°C, пластовое давление – около 10 МПа.

Нефть данного объекта можно отнести к тяжелым, сернистым с повышенной вязкостью (~25 мПа·с). Плотность дегазированной нефти – 899 кг/м³. Газосодержание пластовой нефти – 4,4 м³/м³. В составе попутного (растворенного) газа отмечается значительное содержание азота – до 50% и более. Данная особенность характерна для многих залежей Урало-Поволжья (Чирихин и др., 2021).

Для проведения экспериментальных исследований использованы пробы дегазированной нефти и попутного (затрубного) газа, отобранные на одной из скважин объекта. Состав пробы газа представлен в табл. 1. На их основе по заданной величине газосодержания 4,4 м³/м³ в установке рекомбинации проб готовили рекомбинированную пробу пластовой нефти, которую использовали при проведении дальнейших фильтрационных исследований по оценке эффективности вытеснения нефти дымовыми газами. Определены характеристики пластовой нефти. Давление насыщения составило 3,5 МПа, объемный коэффициент при давлении насыщения – 1,01.

Состав пробы дымовых газов, использованной для экспериментальных работ, представлен в табл. 2. На установке рекомбинации проб исследовали изменение давления насыщения и объемных характеристик пластовой нефти при добавлении дымового газа в различной концентрации (Ибрагимов и др., 2023).

Модель пластовой воды плотностью 1,17 г/см³ готовили путем растворения NaCl в дистиллированной воде.

Методика исследований и подготовка керновых моделей

Эксперименты выполнены с использованием оригинального комплекса фильтрационных исследований (рис. 1), созданного в лаборатории Инновационного нефтегазового недропользования Центра научно-технических исследований Альметьевского государственного нефтяного института на основе сертифицированного оборудования отечественных производителей.

Главными элементами комплекса являются кернодержатель (4), установка рекомбинации (2) и визуальный сепаратор (5). Все элементы комплекса предусматривают работу при пластовом давлении. Кернодержатель и установка рекомбинации дополнительно оборудованы системой регулируемого обогрева для моделирования пластовой температуры. Благодаря системе бокового обжима (3) возможно моделировать влияние горного давления. Различные флюиды (вода, газированная нефть, газы и их смеси) подаются на вход в кернодержатель из установки рекомбинации, в которой требуемый флюид готовится заранее. Установка рекомбинации оснащена системой размешивания для достижения равновесного состояния многокомпонентной системы. Флюиды на выходе

из кернодержателя попадают в визуальный сепаратор, предназначенный для определения положения уровня раздела двух и трех фаз с помощью видеофиксации и специализированного программного обеспечения. Поток в системе «установка рекомбинации – кернодержатель – визуальный сепаратор» создается с помощью плунжерного насоса (1). Могут применяться режимы постоянного давления либо расхода с измерением и фиксацией обоих параметров (давление, расход). Давление на входе в кернодержатель регулируется работой первого цилиндра плунжерного насоса, в то время как второй цилиндр задействован в системе противодействия, регулирующей условия на выходе из кернодержателя. В системе противодействия также используется разделительная емкость (6), в которой могут накапливаться флюиды, поступившие в ходе эксперимента в сепаратор.

Созданный комплекс обладает следующими особенностями и преимуществами:

- проведение экспериментов при пластовых условиях (давление – во всех узлах, температура – обогрев кернодержателя и установки рекомбинации);
- моделирование горного давления (обжим);
- работа с рекомбинированными или глубинными пробами газонасыщенной нефти;
- вытеснение пластовой водой или моделями пластовой воды, предварительно уравновешенными с газом;
- вытеснение газами с контролем количества газа, прошедшего через кернодержатель;
- вытеснение газами различного состава с контролем изменения состава с помощью хроматографического

Компонент	CO ₂	N ₂	O ₂	H ₂ O	Σ
Содержание, об. %	8,76	90,12	1,01	0,1	100

Табл. 2. Состав дымового газа, отобранного на ТЭЦ

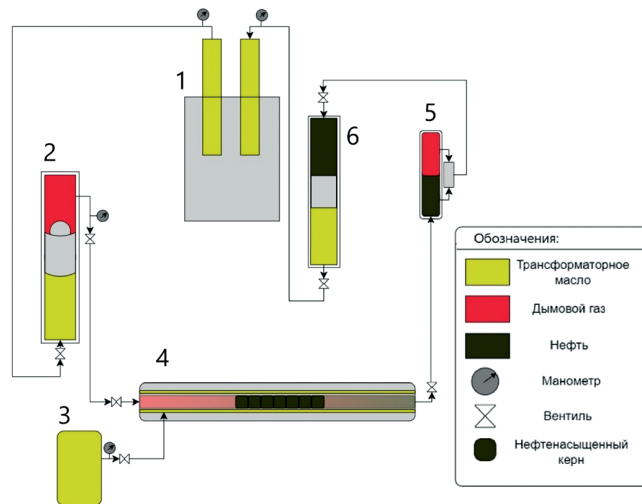


Рис. 1. Схема комплекса фильтрационных исследований: 1 – рабочий насос (двухплунжерный), 2 – установка (колба) рекомбинации, 3 – обжимной насос, 4 – кернодержатель, 5 – сепаратор визуальный, 6 – разделительная емкость

Компонент	CO ₂	He	H ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅₊	H ₂ S	Σ
Содержание, об. %	2,82	0,07	0,09	60,71	13,61	11,15	5,83	3,39	2,22	0,11	100

Табл. 1. Состав попутного газа

комплекса Хроматэк Кристал 5000.2 российского производства (также имеется в лаборатории Инновационного нефтегазового недропользования);

- подготовка сложных многокомпонентных систем путем удаления в процессе подготовки флюидов одной из фаз (жидкой или газообразной).

Сравнительные эксперименты по оценке эффективности вытеснения нефти дымовыми газами проведены по двум схемам (табл. 3). По ряду причин отсутствовала возможность корректного проведения экспериментов на одной керновой модели с переподготовкой между ними. Чтобы обеспечить сопоставимость результатов, доступные образцы керна были сгруппированы в две составные колонки (керновые модели) с практически равными значениями среднегармонической проницаемости, характеризующей интегральную фильтрующую способность керновой модели (табл. 4, 5). Средняя проницаемость рассчитывалась как среднегармоническая, средняя пористость и остаточная водонасыщенность – как среднеарифметические.

Из-за высокой неоднородности карбонатного коллектора избежать сильных вариаций параметров отдельных образцов не удалось, но основной диапазон изменения параметров и средние значения проницаемости близки.

Эксперименты проводили в последовательности, представленной в табл. 3. После насыщения керосином с остаточной водой (моделью пластовой воды) методом центрифугирования образцы помещали в кернодержатель так, чтобы по направлению фильтрации проницаемость уменьшалась (согласно ОСТ 39-195-86). Перед сборкой кернодержателя мертвые объемы входной и выходных линий заполняли керосином. После загрузки образцов и сборки кернодержателя создавали давление обжима 20 МПа и поровое давление (через систему противодавления) 10 МПа, которые поддерживали в течение всего эксперимента. Объем сепаратора до начала эксперимента заполняли в верхней части керосином, а в нижней части моделью пластовой воды. Таким образом обеспечивали контроль довытеснения воды из керна в процессе

Схема 1 (первый эксперимент)	Схема 2 (второй эксперимент)
1. Подготовка керна, насыщенного керосином с остаточной водой. Измерение фазовой проницаемости при максимальном насыщении керосином (нефтью) керна и остаточной водонасыщенности.	
2. Подготовка нефтенасыщенного керна в кернодержателе путем прокачки пластовой нефти (рекомбинированной пробы нефти и попутного газа). Оценка вязкости пластовой нефти.	
3. Прокачка воды до полного обводнения. Оценка коэффициента вытеснения нефти водой и фазовой проницаемости для воды при остаточной нефтенасыщенности. Определение динамики накопленного объема вытесненной нефти от количества прокачанных объемов воды.	3. Вытеснение нефти дымовым газом с начала процесса вытеснения. Оценка коэффициента вытеснения нефти дымовым газом. Оценка проницаемости для дымового газа при остаточной нефтенасыщенности с поправкой на вязкость дымового газа.
4. Довытеснение нефти дымовым газом. Оценка прироста коэффициента вытеснения.	

Табл. 3. Схемы выполненных экспериментов

№ образца	Проницаемость по газу, мД Может указать Средняя пористость	Пористость (открытая), %	Остаточная водонасыщенность, %	Эффективный объем пор (без учета остаточной воды), мл	Открытый объем пор, мл
1	1,48	14,39	37,42	2,54	4,07
2	1,48	14,1	38,77	2,44	3,98
3	7,97	16,53	21,1	3,69	4,67
4	8,53	13,06	30,21	2,58	3,69
5	9,17	16,07	24,04	3,45	4,54
6	19,4	17,44	21,53	3,87	4,93
Среднее значение*	3,419**	15,265	28,845		
Сумма				18,57	25,88

Табл. 4. Характеристики образцов керна для первого эксперимента. * Средняя проницаемость рассчитывалась как среднегармоническая, средняя пористость и остаточная водонасыщенность – как среднеарифметические. ** Среднеарифметическое равно 8,0 мД

№ образца	Проницаемость по газу, мД	Пористость (открытая), %	Остаточная водонасыщенность, %	Эффективный объем пор (без учета остаточной воды), мл	Открытый объем пор, мл
7	1,46	14,3	37,51	2,53	4,04
8	3,07	6,39	54,96	0,81	1,81
9	6,31	15,55	26,39	3,23	4,39
10	310,23	14,9	18,49	3,43	4,21
Среднее значение*	3,412**	12,785	34,3375		
Сумма				10,00	14,45

Табл. 5. Характеристики образцов керна для второго эксперимента. * Средняя проницаемость рассчитывалась как среднегармоническая, средняя пористость и остаточная водонасыщенность – как среднеарифметические. ** Среднеарифметическое равно 80,3 мД

замещения керосина газированной нефтью, а также визуальный обзор границы раздела флюидов, поступающих в сепаратор из кернодержателя.

На этапе замещения керосина газированной нефтью, благодаря заполнению керосином мертвого объема на входной линии, оценивали эффективную проницаемость керновой колонки – фазовую проницаемость по керосину (углеводородам) при остаточной водонасыщенности. Для первого эксперимента данная величина составила 1,265 мД, для второго – 1,317 мД. После полного замещения керосина моделью пластовой нефти (прокачка ~5 эффективных поровых объемов) и стабилизации параметров повторное измерение перепада давления позволило оценить вязкость газированной нефти при пластовых условиях 27,7 и 26,5 сПз (мПа·с) для первого и второго эксперимента соответственно, что согласуется с результатами расчетов по известным корреляциям Хана (Khan) и Васкеса – Беггса (Vasquez–Beggs) (Whitson, Brule, 2000). Близкие оценки вязкости в двух экспериментах (отличие ~5%) подтверждают допустимость предположения о равенстве эффективной проницаемости по керосину и модели пластовой нефти.

После воссоздания в керновой модели пласта начального насыщения (газированную нефть с остаточной водой) проводилась основная часть эксперимента: этапы 3–4 для первого эксперимента (схема 1), этап 3 для второго эксперимента (схема 2), см. табл. 3.

Довытеснение нефти дымовым газом после заводнения (схема 1)

Перед началом основных этапов эксперимента по схеме 1 подготовленную модель пластовой воды помещали в колбу рекомбинации и подключали к входной линии кернодержателя. Сепаратор заполняли водой и керосином с видимой границей раздела фаз в смотровом окне.

Вытеснение водой продолжали до прекращения выхода капель нефти из керновой модели в сепаратор и стабилизации расхода. Средняя обводненность за последние несколько часов составила более 99,5%, фазовая проницаемость для воды при остаточной нефтенасыщенности – 0,335 мД. Коэффициент вытеснения нефти водой составил 41,25% при накопленной прокачке 2,18 поровых

объемов (3,04 эффективных поровых объемов), безводный коэффициент вытеснения – 27,2%.

Перед началом этапа 4 колба рекомбинации была заполнена дымовым газом, сепаратор – водой и дымовым газом с видимой границей раздела фаз. Перепад давления на керновой колонке поддерживали не более 0,5 МПа. При прокачке дымового газа в сепаратор сначала поступала вода с редкими каплями нефти, что соответствовало замещению воды дымовым газом в керновой модели. Далее обводненность снижалась до минимальных значений и в течение короткого периода в сепаратор поступала практически чистая нефть. Таким образом, наблюдался кратковременный нефтяной вал. Объем нефти, поступивший в сепаратор в этот период, составил 0,388 мл. После выхода порции практически чистой нефти наблюдался прорыв газа и далее медленный процесс довытеснения с признаками поступления в сепаратор газа с небольшими количествами воды и нефти. После прекращения визуальных признаков выхода нефти и воды в сепаратор процесс вытеснения был остановлен. Накопленная прокачка дымового газа через керновую модель составила 1,21 поровых объемов (1,69 эффективных поровых объемов).

Общий график зависимости коэффициента извлечения (вытеснения) нефти от прокачанных поровых объемов представлен на рис. 2. За счет довытеснения дымовым газом коэффициент вытеснения увеличился с 41,25% до 43,4%. Основная порция дополнительной нефти поступила в виде кратковременного вала до прорыва газа.

После завершения всех этапов эксперимента поровое давление в образцах керна и обжимное давление в кернодержателе постепенно снижали до атмосферного во избежание выхода остаточной нефти из пор керновой модели под действием выделяющегося растворенного газа. Извлеченные из кернодержателя образцы были исследованы по методу Закса с целью оценки объема воды, оставшейся в породе. Для каждого образца измеряли массу после фильтрационного эксперимента, объем воды в порах, а также массу сухого образца. По полученным данным определяли объем нефти, оставшийся в порах на конец эксперимента по вытеснению. Для керновой модели в целом он составил 10,852 мл, что соответствует итоговому коэффициенту вытеснения 42,6%.

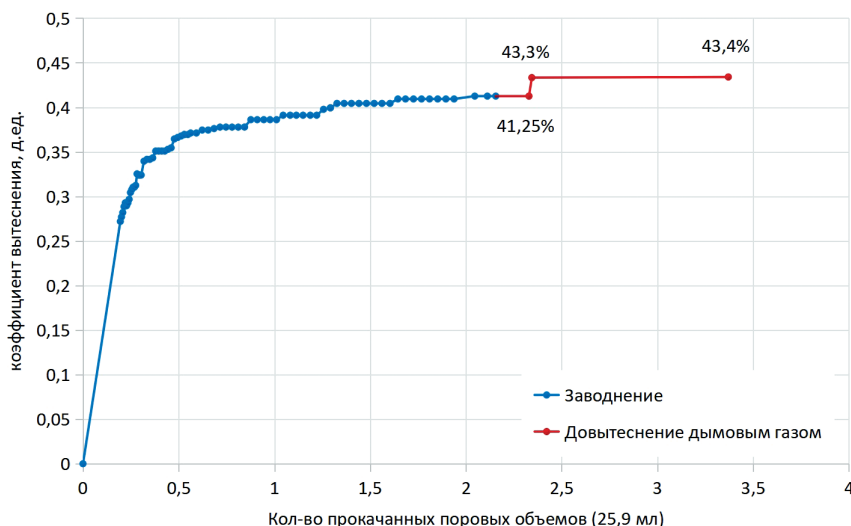


Рис. 2. Зависимость коэффициента вытеснения нефти от прокачанных объемов воды и сжатого дымового газа

Данная оценка близка к значению 43,4%, полученному по данным сепаратора. Такое отличие в том числе связано с незначительным выходом воды из керновой модели на этапе замещения керосина моделью нефти.

Вытеснение нефти дымовым газом с начала разработки (схема 2)

Для основного этапа эксперимента по схеме 2 колба рекомбинации была заполнена сжатым дымовым газом при пластовом давлении и подключена к входной линии кернодержателя. В сепараторе на момент начала вытеснения находились: снизу вода, в средней части керосин (с частично растворенным в нем дымовым газом), в верхней – сжатый дымовой газ. Использование слоя керосина позволило обеспечить более четкую границу раздела между жидкими фазами и газом, что улучшило точность фиксации динамики выхода нефти в сепаратор. Мертвый объем между выходом керновой модели и сепаратором был заполнен газированной нефтью, которая не учитывалась при интерпретации.

Полученная динамика коэффициента вытеснения нефти дымовым газом приведена на рис. 3. В результате прокачки 7,78 поровых объемов сжатого дымового газа коэффициент вытеснения составил 30,54%.

Как видно из рис. 3, безгазовый период очень короткий, поэтому можно извлечь только ~6% нефти. На рис. 4 показана динамика доли нефти в потоке, выходящем в сепаратор. Доля стремительно снижается и достигает значения 1,24% уже при прокачке около 2 поровых объемов, при этом коэффициент вытеснения составляет 22,1%.

В процессе вытеснения нефти в сепаратор также поступила остаточная вода в объеме 0,738 мл, что свидетельствует о ее довытеснении дымовым газом в процессе вытеснения нефти. В результате остаточная водонасыщенность керновой модели снизилась с 27,38% до 22,26%. Изменение остаточной водонасыщенности было учтено при оценке коэффициента вытеснения.

На финальной стадии эксперимента проведена оценка фазовой проницаемости керновой модели по дымовому газу. Вследствие преобладания азота в составе вязкость дымового газа принимали равной вязкости азота при давлении 10 МПа и пластовой температуре. Оценка фазовой проницаемости дымового газа при наличии в порах остаточной воды и остаточной нефти составила 0,040 мД.

По аналогии с первым экспериментом извлеченные из кернодержателя образцы керна после завершения вытеснения были исследованы методом Зака. По массе образцов после фильтрационного эксперимента, объему

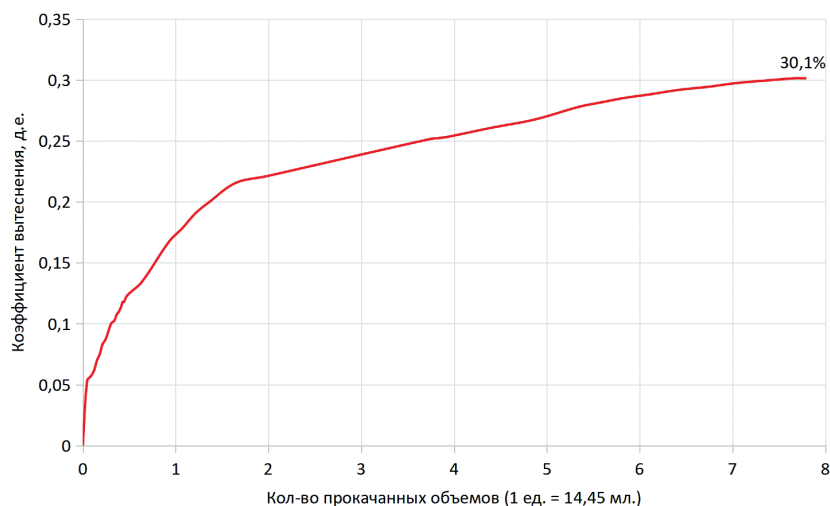


Рис. 3. Зависимость коэффициента вытеснения нефти от прокачанных объемов сжатого дымового газа

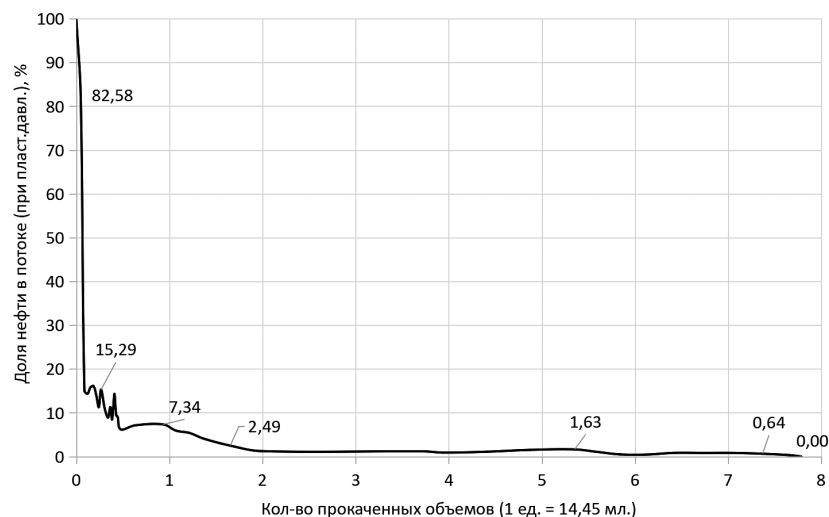


Рис. 4. Зависимость доли нефти в потоке от прокачанных объемов сжатого дымового газа

воды в порах, а также массе сухих образцов определялся объем нефти, оставшийся в порах ядерной модели. Установленный таким путем коэффициент вытеснения составил 30,133%, он практически совпадает со значением по данным сепаратора 30,54%.

Сопоставление результатов экспериментов по двум схемам вытеснения

В таблице 6 и на рисунках 5–6 (с учетом сглаживания) сопоставлены основные результаты выполненных экспериментов по схемам 1 и 2.

Полученные значения коэффициента вытеснения ожидаемы для карбонатного коллектора с достаточно низкой абсолютной проницаемостью при повышенной вязкости нефти. При этом невысокие пластовые давление и температура, а также преобладание азота в составе дымового газа обуславливают низкую эффективность газа как вытесняющего агента в сравнении с водой.

Из-за неблагоприятного соотношения вязкости вытесняющего и вытесняемого флюидов в схеме 2 отмечен ранний прорыв дымового газа, короткий безгазовый период и стремительное снижение доли нефти в потоке до 15%

и далее до ~1% при прокачке около 2 поровых объемов. К этому моменту коэффициент вытеснения составляет около 22%. Дальнейшее довытеснение нефти происходит при доле газа в потоке (в пластовых условиях) 99% и более. Общее количество прокачанных поровых объемов для достижения конечного коэффициента вытеснения составило 7,78 и кратно выше, чем при вытеснении водой (2,18) и в целом по схеме 1 (3,39). Это указывает на практическую недостижимость даже невысокого итогового значения коэффициента вытеснения ~30% при вытеснении нефти дымовым газом с начала разработки.

В схеме 1 качественный эффект от закачки дымового газа после заводнения проявляется в формировании краткосрочного вала нефти. Довытеснение после последующего прорыва газа практически не происходит. Количественный эффект от вала незначителен и не позволяет рассчитывать на значимый экономический эффект. Итоговый прирост коэффициента вытеснения составил 2,15% в абсолютном выражении (5,2% в относительном выражении).

№ п.п.	Параметр	Схема 1	Схема 2
1	Абсолютная проницаемость по газу, мД	3,419	3,412
2	Фазовая проницаемость для керосина (углеводородов) при остаточной водонасыщенности, мД	1,265	1,317
3	Относительная фазовая проницаемость по керосину (углеводородам) при остаточной водонасыщенности	0,37	0,39
4	Вязкость газированной нефти ($G = 4,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$), МПа·с	27,7	26,5
5	Фазовая проницаемость по воде при остаточной нефтенасыщенности, мД	0,335	
6	Относительная фазовая проницаемость по воде при остаточной нефтенасыщенности	0,098	
7	Безводный коэффициент вытеснения нефти водой, %	27,2	
8	Итоговый коэффициент вытеснения нефти водой, %	41,25	
9	Коэффициент вытеснения нефти после довытеснения дымовым газом (по сепаратору), %	43,4	
10	Коэффициент вытеснения нефти после довытеснения нефти дымовым газом (по результатам экстракции керна)	42,6	
11	Коэффициент вытеснения нефти дымовым газом (по сепаратору), %		30,54
12	Коэффициент вытеснения нефти дымовым газом (по результатам экстракции керна), %		30,13
13	Фазовая проницаемость по дымовому газу при остаточной водонасыщенности и остаточной нефтенасыщенности, мД	0,036	0,040

Табл. 6. Основные результаты экспериментов по схемам 1 и 2

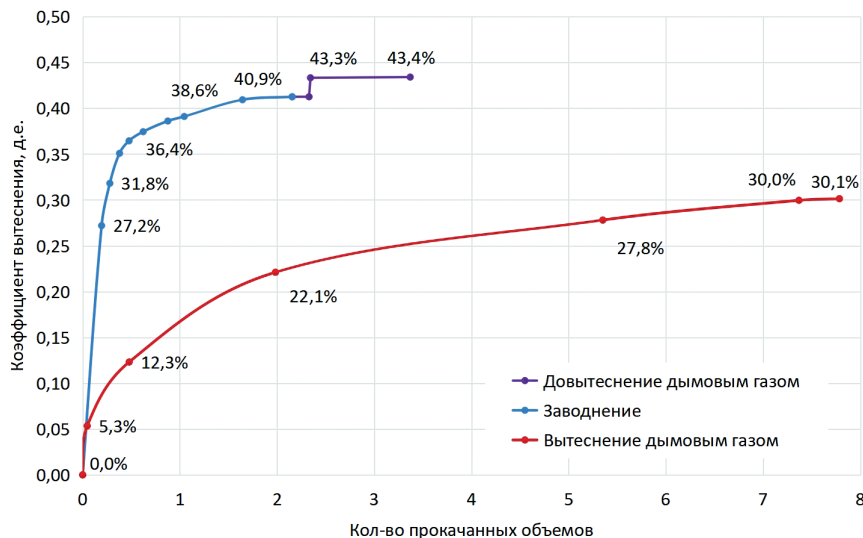


Рис. 5. Зависимости коэффициента вытеснения от прокачанных объемов флюидов при двух схемах вытеснения

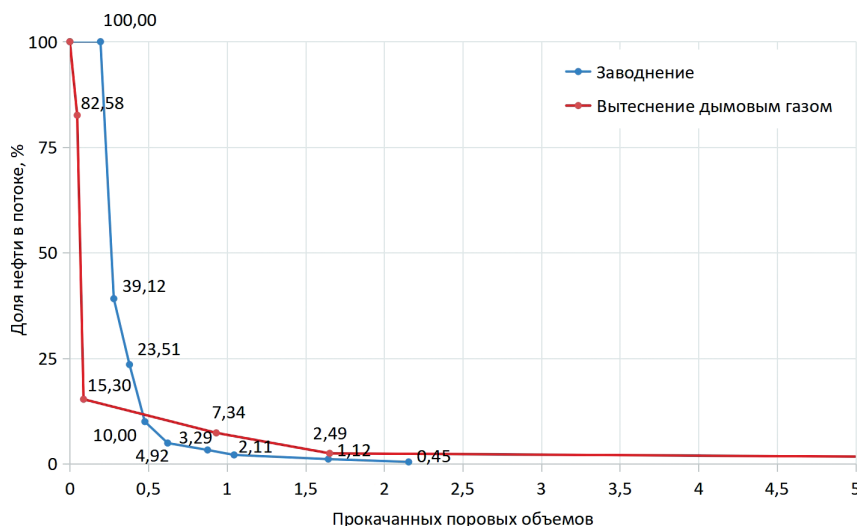


Рис. 6. Зависимости доли нефти в потоке от прокачанных объемов флюидов при двух схемах вытеснения

Заключение

В работе представлены результаты сопоставительных лабораторных экспериментов по оценке эффективности вытеснения пластовой нефти дымовым газом в качестве агента вторичного (с начала разработки) или третичного воздействия (после заводнения) для одного из типичных карбонатных объектов разработки Урало-Поволжья.

Эксперименты выполнены на оригинальном комплексе фильтрационных исследований при пластовых условиях, с использованием рекомбинированной пластовой нефти, модели пластовой воды и дымового газа, отобранного на источнике выбросов (ТЭЦ). Керновые модели для двух сопоставляемых схем вытеснения характеризуются близкими среднегармоническими величинами абсолютной проницаемости для газа и близкими оцененными значениями эффективной проницаемости для углеводородов при остаточной водонасыщенности.

По результатам экспериментов определены динамики и конечные значения коэффициента вытеснения нефти водой и дымовым газом, а также прироста коэффициента вытеснения при закачке дымового газа после заводнения. Оценены конечные значения фазовых проницаемостей: для углеводородов при остаточной водонасыщенности, для воды при остаточной нефтенасыщенности, для дымового газа при остаточных нефтенасыщенности и водонасыщенности.

Характерные для карбонатных коллекторов Урало-Поволжья условия – невысокие пластовые давление и температура, повышенная вязкость нефти, а также высокое содержание азота в дымовом газе, предопределяют его низкую эффективность как самостоятельного агента вторичного или третичного воздействия. Дымовой газ существенно проигрывает воде по величине и динамике коэффициента вытеснения при закачке с начала разработки. В режиме третичного агента после заводнения прирост коэффициента вытеснения составляет чуть более 2% абсолютных (5% относительных), что не позволяет рассчитывать на экономическую привлекательность метода.

Рекомендуется полученные результаты использовать только для качественной оценки и с осторожностью применять для количественной оценки процессов в пластовых

условиях, в том числе при гидродинамическом моделировании. Это связано как с недостаточной однородностью использованных керновых моделей, так и с масштабными эффектами, особенно значимыми в случае сложнопостроенных карбонатных коллекторов. Для более достоверной оценки процессов вытеснения в пластовых условиях рекомендуется проведение работ на полноразмерном керне и дополнять лабораторные эксперименты специализированными промышленными исследованиями, например, по схеме статьи (Индрупский и др., 2023).

С учетом актуальности проблемы полезного использования промышленных газов и недостаточной эффективности заводнения карбонатных коллекторов Урало-Поволжья дальнейшие исследования целесообразно сосредоточить на оценке эффективности закачки дымовых газов в составе водогазовых смесей.

Финансирование

Статья основана на материалах исследований Альметьевского государственного нефтяного института по заказу ПАО «Татнефть» и результатах выполнения государственного задания Института проблем нефти и газа РАН по теме «Совершенствование методов моделирования, лабораторных и промышленных исследований для создания новых технологий эффективного экологически чистого извлечения углеводородов в сложных горно-геологических условиях» (122022800272-4).

Литература

- Гарифуллина Ч.А., Халиуллин Т.Ф., Индрупский И.М., Валиуллин И.В., Зялятинов А.А., Бурлуцкий Е.А., Садреева Р.Х., Афлятунов Р.Р., Кашапов И.Х. (2022). Опыт исследования и применения закачки дымовых газов для повышения нефтеотдачи. *Георесурсы*, 24(3), с. 149–163. <https://doi.org/10.18599/grs.2022.3.13>
- Горбылева Я.А. (2021). О технологиях закачки выхлопных (дымовых) газов для извлечения нефти. *Вестник Евразийской науки*, 13(4). <https://esj.today/PDF/08SAVN421.pdf>
- Ибрагимов И.И., Индрупский И.М., Гарифуллина Ч.А., Халиуллин Т.Ф., Валиуллин И.В., Афлятунов Р.Р., Кашапов И.Х. (2023). Исследование изменения свойств пластовой нефти при взаимодействии с дымовыми газами. *Технологии нефти и газа*, (3), с. 33–38.
- Индрупский И.М., Коваленко К.В., Газизова Д.М., Сибгатуллин А.Ф., Анисеев Д.П., Шабалин Н.В., Садеев К.Р., Лутфуллин А.А. (2023). Оценка коэффициента вытеснения для девонских отложений

по результатам специализированных исследований скважин. *Георесурсы*, 25(2), с. 236–244. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.2.17>

Чирихин А.А., Фирсов В.В., Шостак А.В., Кириллов К.А. (2021). О содержании азота в среднекаменноугольных отложениях на территории Удмуртской Республики. *Нефтяное хозяйство*, (2), с. 56–60. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2021-2-56-60>

Ahmadi M.A., Hasanvand M.Z., Shokrolahzadeh S. (2015). Technical and economic feasibility study of flue gas injection in an Iranian oil field. *Petroleum*, 1(3), pp. 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2015.07.010>

Bender S., Akin S. (2017). Flue gas injection for EOR and sequestration: Case study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 157, pp. 1033–1045. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.07.044>

Dong M., Huang S. (2002). Flue Gas Injection for Heavy Oil Recovery. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 41(9), PETSOC-02-09-04. <https://doi.org/10.2118/02-09-04>

De La Ossa J.E., Wallens A.B., Anaya A.F., Santos N.S. (2010). Experimental Evaluation of the Flue-Gas Injection of Barrancabermeja Refinery as EOR Method. *SPE International Conference on CO₂ Capture, Storage, and Utilization*, SPE-139715-MS. <https://doi.org/10.2118/139715-MS>

Shokoya O.S., Mehta S.A.R., Moore R.G., Maini B.B., Pooladi-Darvish M., Chakma A.K. (2002). The mechanism of flue gas injection for enhanced light oil recovery. *Proceedings of the ASME 2002 Engineering Technology Conference on Energy*, pp. 107–113. <https://doi.org/10.1115/ETCE2002/CAE-29063>

Trivedi J.J., Babadagli T. (2005). CO and Flue Gas Sequestration During Tertiary Oil Recovery: Optimal Injection Strategies and Importance of Operational Parameters. *Canadian International Petroleum Conference*, PETSOC-2005-042. <https://doi.org/10.2118/2005-042>

Wang Z.-H., Sun B.-W., Guo P., Wang Sh.-Sh., Liu H., Liu Y., Zhou D.-Y., Zhou B. (2021). Investigation of flue gas water-alternating gas (flue gas–WAG) injection for enhanced oil recovery and multicomponent flue gas storage in the post-waterflooding reservoir. *Petroleum Science*, 18(3), pp. 870–882. <https://doi.org/10.1007/s12182-021-00548-z>

Whitson C.H., Brule M.R. (2000) *Phase behavior*. SPE Monograph (Henry L. Doherty) Series, Vol. 20. SPE, Richardson, Texas USA. 233 p.

Сведения об авторах

Ильдар Ильясович Ибрагимов – канд. тех. наук, заведующий лабораторией, доцент, Альметьевский государственный нефтяной институт

Россия, 423450, Альметьевск, ул. Ленина, д. 2
e-mail: ildaribragimov5@gmail.com

Илья Михайлович Индрупский – доктор тех. наук, главный научный сотрудник, заместитель директора по научной работе, Институт проблем нефти и газа РАН
Россия, 119333, Москва, ул. Губкина, д. 3

Чултан Айдаровна Гарифуллина – инженер, аспирант Альметьевский государственный нефтяной институт
Россия, 423450, Альметьевск, ул. Ленина, д. 2

Тимур Фаридович Халиуллин – лаборант Альметьевский государственный нефтяной институт
Россия, 423450, Альметьевск, ул. Ленина, д. 2

Ильсур Вазихович Валиуллин – канд. тех. наук, ведущий научный сотрудник

Альметьевский государственный нефтяной институт
Россия, 423450, Альметьевск, ул. Ленина, д. 2

Альберт Айратович Залятдинов – канд. тех. наук, начальник центра

Альметьевский государственный нефтяной институт
Россия, 423450, Альметьевск, ул. Ленина, д. 2

Рауза Хатиповна Садреева – заведующая лабораторией Альметьевский государственный нефтяной институт
Россия, 423450, Альметьевск, ул. Ленина, д. 2

Ефим Андреевич Бурлуцкий – инженер Альметьевский государственный нефтяной институт
Россия, 423450, Альметьевск, ул. Ленина, д. 2

Алмаз Ниязович Мингазутдинов – заведующий сектором

ТатНИПИнефть ПАО «Татнефть»
Россия, 423236, Бугульма, ул. Мусы Джалиля, д. 32

Марат Марселевич Ремеев – начальник отдела ТатНИПИнефть ПАО «Татнефть»
Россия, 423236, Бугульма, ул. Мусы Джалиля, д. 32

Ильдар Хамитович Кашипов – заместитель начальника отдела

СП «Татнефть-Добыча» ПАО «Татнефть»
Россия, 423450, Альметьевск, ул. Ленина, д. 75

Статья поступила в редакцию 26.07.2023;

Принята к публикации 20.01.2024;

Опубликована 30.03.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Experimental Assessment of Oil Displacement Efficiency by Flue Gases for a Developed Reservoir in Carbonate Formation of Urals-Volga Region

I.I. Ibragimov^{1}, I.M. Indrupskiy², Ch.A. Garifullina¹, T.F. Khaliullin¹, I.V. Valiullin¹, A.A. Zalyatdinov¹, R.Kh. Sadreeva¹, E.A. Burlutskiy¹, A.N. Mingazutdinov³, M.M. Remeev³, I.Kh. Kashapov⁴*

¹Almetyevsk State Oil Institute, Almetyevsk, Russian Federation

²Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

³TatNIPIneft Tatneft PJSC, Bugulma, Russian Federation

⁴Tatneft-Dobycha SP Tatneft PJSC, Almetyevsk, Russian Federation

*Corresponding author: Ildar I. Ibragimov, e-mail: ildaribragimov5@gmail.com

Abstract. The paper presents the results of experimental evaluation of oil displacement efficiency by flue gas of a thermal power plant, compared to water, for a carbonate reservoir in the Ural-Volga region. The experiments were performed under two different injection schemes using an original laboratory

complex for coreflood studies, with recombined reservoir oil, model of formation water, reservoir core material, and under reservoir thermobaric conditions. It has been confirmed that due to the prevailing nitrogen content and low values of reservoir pressure and temperature, flue gas is ineffective as

an independent displacement agent either for injection from the beginning of reservoir development or as a tertiary method after waterflooding. Taking into account the relevance of synergy between increasing oil recovery and sequestration of industrial emissions, evaluation of flue gas injection as part of water-gas mixtures (SWAG) is recommended.

Keywords: flue gases, improved oil recovery, oil displacement, displacement efficiency, laboratory experiment, carbonate reservoir

Recommended citation: Ibragimov I.I., Indrupskiy I.M., Garifullina Ch.A., Khaliullin T.F., Valiullin I.V., Zalyatdinov A.A., Sadreeva R.Kh., Burlutskiy E.A., Mingazutdinov A.N., Remeev M.M., Kashapov I.Kh. (2024). Experimental assessment of oil displacement efficiency by flue gases for a developed reservoir in carbonate formation of Urals-Volga region. *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 127–135. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.11>

Acknowledgements

The paper is based on the results of ASOI research for Tatneft PJSC and fulfillment of the state assignment of OGRI RAS (Project 122022800272-4).

References

- Ahmadi M.A., Hasanvand M.Z., Shokrolahzadeh S. (2015). Technical and economic feasibility study of flue gas injection in an Iranian oil field. *Petroleum*, 1(3), pp. 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2015.07.010>
- Bender S., Akin S. (2017). Flue gas injection for EOR and sequestration: Case study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 157, pp. 1033–1045. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.07.044>
- Chirikhin A.A., Firsov V.V., Shostak A.V., Kirillov K.A. (2021). On the nitrogen content in Middle Carboniferous sediments on the territory of the Udmurt Republic. *Neftyanoe khozyaystvo = Oil Industry*, 2, pp. 56–60. (In Russ.) DOI: 10.24887/0028-2448-2021-2-56-60
- Dong M., Huang S. (2002). Flue Gas Injection for Heavy Oil Recovery. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 41(9), PETSOC-02-09-04. <https://doi.org/10.2118/02-09-04>
- De La Ossa J.E., Wallens A.B., Anaya A.F., Santos N.S. (2010). Experimental Evaluation of the Flue-Gas Injection of Barrancabermeja Refinery as EOR Method. *SPE International Conference on CO₂ Capture, Storage, and Utilization*, SPE-139715-MS. <https://doi.org/10.2118/139715-MS>
- Garifullina Ch.A., Khaliullin T.F., Indrupskiy I.M., Valiullin I.V., Zalyatdinov A.A., Burlutskiy E.A., Sadreeva R.Kh., Aflyatunov R.R., Kashapov I.Kh. (2022). Experience in research and injection of flue gases into oil fields to increase oil recovery. *Georesursy = Georesources*, 24(3), pp. 149–163. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2022.3.13>
- Gorbyleva Y.A. (2021). On exhaust gas (flue gas) injection technologies for oil recovery. *Vestnik Evraziyskoy Nauki = The Eurasian Scientific Journal*, 4(13). (In Russ.) <https://esj.today/PDF/08SAVN421.pdf>
- Ibragimov I.I., Indrupskiy I.M., Garifullina Ch.A., Khaliullin T.F., Valiullin I.V., Aflyatunov R.R., Kashapov I.Kh. (2023). Study of reservoir oil properties alteration due to interaction with flue gases. *Tekhnologii nefi i gaza*, 2, pp. 33–38. (In Russ.)
- Indrupskiy I.M., Kovalenko K.V., Gazizova D.M., Sibgatullin A.F., Anikeev D.P., Shabalin N.V., Sadeev K.R., Lutfullin A.A. (2023). Estimation of displacement efficiency for Devonian formations based on the results of specialized well tests. *Georesursy = Georesources*, 25(2), pp. 236–244. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2023.2.17>
- Shokoya O.S., Mehta S.A.R., Moore R.G., Maini B.B., Pooladi-Darvish M., Chakma A.K. (2002). The mechanism of flue gas injection for enhanced light oil recovery. *Proceedings of the ASME 2002 Engineering Technology Conference on Energy*, pp. 107–113. <https://doi.org/10.1115/ETCE2002/CAE-29063>

Trivedi J.J., Babadagli T. (2005). CO and Flue Gas Sequestration During Tertiary Oil Recovery: Optimal Injection Strategies and Importance of Operational Parameters. *Canadian International Petroleum Conference*, PETSOC-2005-042. <https://doi.org/10.2118/2005-042>

Wang Z.-H., Sun B.-W., Guo P., Wang Sh.-Sh., Liu H., Liu Y., Zhou D.-Y., Zhou B. (2021). Investigation of flue gas water-alternating gas (flue gas-WAG) injection for enhanced oil recovery and multicomponent flue gas storage in the post-waterflooding reservoir. *Petroleum Science*, 18(3), pp. 870–882. <https://doi.org/10.1007/s12182-021-00548-z>

Whitson C.H., Brule M.R. (2000) *Phase behavior*. SPE Monograph (Henry L. Doherty) Series, Vol. 20. SPE, Richardson, Texas USA. 233 p.

About the Authors

Ildar I. Ibragimov – Cand. Sci. (Technical Sciences), Head of the Laboratory, Associate Professor, Almeteyevsk State Oil Institute

2, Lenina str., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation
e-mail: ildaribragimov5@gmail.com

Ilya M. Indrupskiy – Dr. Sci. (Technical Sciences), Chief Researcher, Deputy Director for Science, Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences

2, Lenina str., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

Chulpan A. Garifullina – Engineer, Postgraduate Student, Almeteyevsk State Oil Institute

2, Lenina str., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

Timur F. Khaliullin – Laboratory Assistant, Almeteyevsk State Oil Institute

2, Lenina str., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

Ilsur V. Valiullin – Cand. Sci. (Technical Sciences), Leading Researcher, Almeteyevsk State Oil Institute

2, Lenina str., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

Albert A. Zalyatdinov – Cand. Sci. (Technical Sciences), Head of Center, Almeteyevsk State Oil Institute

2, Lenina str., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

Rauza Kh. Sadreeva – Head of Laboratory, Almeteyevsk State Oil Institute

2, Lenina str., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

Efim A. Burlutskiy – Engineer, Almeteyevsk State Oil Institute

2, Lenina str., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

Almaz N. Mingazutdinov – Head of Sector, TatNIPIneft Tatneft PJSC

32, Musy Djalilya str., Bugulma, 423236, Russian Federation

Marat M. Remeev – Head of Department, TatNIPIneft Tatneft PJSC

32, Musy Djalilya str., Bugulma, 423236, Russian Federation

Ildar Kh. Kashapov – Deputy Head of Department, Tatneft-Dobucha SP Tatneft PJSC

75, Lenina str., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

Manuscript received 26 July 2023;

Accepted 21 January 2024; Published 30 March 2024

Особенности формирования области газонасыщенности при создании ПХГ в истощенной газовой залежи в коллекторе трещиновато-порового типа с активным аквифером

А.Р. Гайсин, А.И. Шаяхметов, А.И. Пономарёв*, В.Л. Малышев, Е.Ф. Моисеева
Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Задача увеличения емкости подземных хранилищ газа актуальна как для вновь создаваемых, так и для уже существующих. Создание таких хранилищ представляет собой процедуру последовательного наращивания объемов газа в пласте, требует длительных периодов времени и даже в однородных пластах составляет восемь-десять циклов закачки-отбора газа. В течение этого периода происходит стабилизация технологических показателей эксплуатации, формирование переходной зоны на газоводяном контакте, стабилизация объемов активного и буферного газа. В работе исследовано влияние различных геолого-технологических факторов на формирование переходной зоны в пределах газоводяного контакта при создании и эксплуатации подземного хранилища газа в истощенной газовой залежи в коллекторах трещиновато-порового типа с активным аквифером. В качестве инструментария исследования использовалось трехмерное гидродинамическое моделирование в программном продукте tNavigator. В результате установлено влияние параметров на характер распространения газонасыщенности в водоносной области пласта, таких как угол падения пласта, объем активного газа в эксплуатационной зоне пласта, проницаемость матрицы (межзерновая) и трещинная проницаемость при заданном размере блоков матрицы.

Ключевые слова: гидродинамическое моделирование, трещиновато-поровый коллектор, подземное хранение газа, заземление газа, упруговодонапорный режим

Для цитирования: Гайсин А.Р., Шаяхметов А.И., Пономарёв А.И., Малышев В.Л., Моисеева Е.Ф. (2024). Особенности формирования области газонасыщенности при создании ПХГ в истощенной газовой залежи в коллекторе трещиновато-порового типа с активным аквифером. *Георесурсы*, 26(1), с. 136–144. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.12>

Введение

Характер продвижения газоводяного контакта (ГВК) по площади и разрезу зависит от многих факторов: это неоднородность пласта коллектора, геометрия пласта, технологический режим и др. В работе (Бузинов и др., 1981) проведено исследование по определению формы ГВК при создании подземного хранилища газа (ПХГ) в однородных водоносных пластах.

Неоднородность пластов коллекторов обуславливает неравномерное перемещение газоводяного контакта при эксплуатации ПХГ. Циклическая смена направлений фильтраций воды и газа в периоды отбора и закачки приводит к распространению газа как более подвижного флюида по сравнению с пластовой водой в водоносную область по высокопроницаемым каналам с последующим частичным его заземлением водой и формированием переходной зоны. В ряде существующих ПХГ, несмотря на длительный период эксплуатации, наблюдается постепенное снижение пластового давления. Снижение пластового давления от цикла к циклу при одинаковых объемах газа в ПХГ свидетельствует об увеличении газонасыщенного порового объема или о геологических

потерях газа. Однако точно определить причину снижения пластового давления без специальных исследований и тщательного анализа данных не представляется возможным (Енгибарян, Поваров, 2018; Пономарев и др., 2020, 2022; Ponomarev, Shayakhmetov, 2018).

В работах (Wang et al., 2020) экспериментально показано, что количество закачиваемого газа всегда превышает количество добываемого газа в каждом цикле, при этом доля не отобранного за период газа уменьшается с каждым последующим циклом закачки/отбора и зависит от пористости и проницаемости горной породы. Результаты численного моделирования циклической эксплуатации ПХГ указывают на разные расстояния проникновения газа, воды и газоводяной смеси в пласте.

Лабораторные исследования на вертикальной насыпной модели пласта, проведенные С.Н. Закировым, Р.Р. Файзрахмановым (Закиров и др., 2002), подтверждают выводы А.Л. Хейна (Хейн, 1975), что объем переходной зоны в периоды создания и расширения ПХГ имеет тенденцию к росту, а период стабилизации составляет 8–10 циклов закачки-отбора газа. В работе (Михайловский, 2010) в результате расчетов по математической модели одномерной радиальной неустановившейся двухфазной фильтрации в однослойном осесимметричном водоносном пласте установлены закономерности процесса многократно чередующегося вытеснения воды и газа в гидрофильных пористых средах, а также обнаружен

* Ответственный автор: Александр Иосифович Пономарёв
e-mail: pnmrv@mail.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

и изучен эффект гистерезиса относительной фазовой газопроницаемости. Эффект заключается в уменьшении газонасыщенности в области свободного газа и ее увеличении в приконтактной переходной области, что приводит к своеобразному «размазыванию» в пласте газа, т.е. к значительно более широкому его распространению при одновременном снижении уровня газонасыщенности.

Вопросы обоснования объема буферного газа подземных хранилищ газа, создаваемых в истощенных газовых залежах в коллекторах порового типа с газовым режимом разработки рассмотрены в работе (Хан и др., 2008). В работе (Ермолаев, Воронова, 2013) приведена методика оптимизации объема буферного газа ПХГ в коллекторах трещинно-порового типа с активным аквифером при эксплуатации в циклическом режиме, но без учета формирования переходной зоны. Показано, что достоверные результаты газогидродинамического моделирования таких ПХГ возможно получить только с использованием модели двойной пористости/двойной проницаемости.

Одним из способов мониторинга параметров ПХГ является метод, основанный на анализе гистерезисных диаграмм (Дудникова, 2017; Рубан, 2016; Лурье и др., 2004). Смещение петли гистерезисной диаграммы может говорить об изменении газонасыщенного порового объема пласта либо о потерях газа в водоносную область.

В работе (Джомардов и др., 2016) разработана методика расчета потерь газа в процессе создания и эксплуатации подземного хранилища, послужившая основой создания стандарта AZS 761-2014 по оценке пластовых потерь газа при циклической эксплуатации ПХГ.

В работе (Михайловский, 2010) дана классификация объемов буферного газа по степени участия в фильтрационных газовых потоках:

- 1) активно дренируемая часть буферного объема газа;
- 2) пассивно дренируемая часть буферного объема газа;
- 3) недренируемая часть буферного объема газа.

Под недренируемым объемом газа в пласте понимается часть объема газа в пласте, которая не принимает участие во внутрипластовых фильтрационных газовых потоках и не поддерживает пластовое давление в области расположения эксплуатационных скважин при отборе газа. К недренируемой части буферного газа также относится газ, защемленный в переходной зоне на газоводяном контакте за счет капиллярных, адсорбционных и других сил. В период создания ПХГ происходит интенсивный переход газа из дренируемой части в недренируемую (Ghanizadeh et al., 2021; Colonna et al., 1972; Kjosavik et al., 2002; Fatemi et al., 2012).

В настоящей работе на основе компьютерной модели трещинно-порового пласта исследовано влияние различных факторов на формирование переходной зоны и формы контакта газ – вода при создании ПХГ в водоносных пластах с таким типом коллектора. Изучено влияние углов падения пласта, соотношения объемов активного и буферного газа, а также соотношений трещинной и межзерновой проницаемостей на объемы газа, распространяющегося в водоносную область.

Гидродинамическая модель пласта

Для решения поставленной задачи в программном комплексе Рок Флоу Динамикс t-Navigator (<https://rfdyn.ru>)

построена гидродинамическая модель участка полособразного пласта с двойной проницаемостью. В табл. 1 приведены параметры гидродинамической модели залежи с аквифером, принятой в качестве базовой. При этом объем аквифера в 7,7 раза превышает объем газовой залежи.

На первом этапе моделируемая залежь пластового типа разрабатывается в течение 15 лет в режиме истощения пластовой энергии (процесс разработки объекта). Пластовое давление за этот период снижается с 10,5 до 2,57 МПа, а коэффициент извлечения газа к концу 15-го года составляет 80%. Последующие четыре года залежь не эксплуатируется. Далее для организации подземного хранилища в залежь закачивается буферный газ в объеме 10 млн м³, что позволяет смоделировать процесс пробной закачки газа в пласт с целью оценки возможности обеспечения заданных темпов его отбора. С 20-го года ПХГ вводится в эксплуатацию в циклическом режиме (6 месяцев отбора/6 месяцев закачки). Годовые объемы отбора и закачки остаются постоянными в течение 20 лет (рис. 1).

Влияние угла наклона пласта на распространение газа в водоносную область

Для исследования влияния угла падения пласта на распространение газа за начальный уровень ГВК были построены гидродинамические модели с отличными от базовой модели углами падения: 1°, 3°, 7°, 10° относительно горизонтальной плоскости. Изменение объемов газа, распространившегося в водоносную область за первые 20 лет циклической эксплуатации, при различных углах падения пласта и объемах буферного газа в хранилище показано на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что с уменьшением угла наклона пласта объем газа, распространившийся в водоносную область за начальный уровень ГВК (НГВК) газовой залежи, увеличивается. За НГВК принимается положение контакта газ – вода до ввода залежи в разработку. Отмеченная тенденция обусловлена увеличением площади газоводяного контакта при уменьшении угла падения пласта. Площади ГВК при углах падения 1°, 3°, 5°, 7° и 10° к площади ГВК при угле падения 10° соотносятся как 10,3:1; 3,4:1; 2:1; 1,5:1 и 1:1 соответственно. Степень влияния угла наклона

Наименование параметра	Значение
Начальные запасы газа в залежи $Q_{н.зап}$, млн м ³	100
Начальные запасы воды водоносной области, млн м ³	7,1
Пористость, д.ед.:	
трещин	0,01
матрицы	0,25
Проницаемость, мД:	
трещин $k_{тр}$	1000
матрицы k_m	1
Размеры модели, м	100×10000×30
Количество ячеек	10×1000×15
Угол наклона пласта, градусов	5
Объем активного газа в период циклической эксплуатации ПХГ $Q_{ак}$, млн м ³	30
Объем буферного газа в период циклической эксплуатации ПХГ $Q_{буф}$, млн м ³	30

Табл. 1. Параметры базовой гидродинамической модели пласта

пласта уменьшается при углах от 5° и больше. Однако зависимость удельного объема газа, распространившегося в водоносную область (объем газа на единицу площади НГВК), имеет обратный характер. При увеличении угла наклона пласта удельный объем распространившегося за НГВК газа возрастает (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что зависимость удельного объема газа, распространившегося в водоносную область, от угла падения пласта имеет линейный характер, при этом с ростом объема буферного газа в ПХГ вклад угла падения пласта увеличивается. Удельный объем газа, распространившегося в водоносную область, при угле наклона пласта 10° в среднем (при различных объемах буферного газа) в 4,5 раза превышает удельный объем газа, распространившегося в водоносную область, при угле наклона 1°, а его величина может варьироваться от 50 до 235 м³/м² в зависимости от объема буферного газа в хранилище.

На рис. 4 представлены графики изменения удельных объемов газа ниже уровня НГВК, где видно, что с уменьшением угла падения пласта и объема буферного газа в хранилище наблюдается рост длительности периода стабилизации переходной зоны (может достигать более 20 циклов отбора/закачки газа). Кроме того, увеличение объема буферного газа в ПХГ приводит к росту удельного объема газа, распространившегося в водоносную область.

Влияние объема активного газа в хранилище на распространение газа в водоносную область

На следующем этапе исследования оценено влияние объемов активного газа на объем газа, распространившегося в водоносную область за пределы положения НГВК. Были построены гидродинамические модели с разными объемами активного газа: 10%, 20%, 30%, 40% от начальных запасов газа. Зависимость изменения удельных объемов газа, распространившихся в водоносную область за пределы НГВК к 20-му году циклической эксплуатации ПХГ, от объема активного газа при различных объемах буферного газа в хранилище также линейна и представлена на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что с увеличением объема активного газа удельный объем газа, распространившегося в водоносную область, растет линейно и может достигать 150 м³/м². Прирост составляет в среднем 20 м³/м² при увеличении $Q_{ак}$ на 10% от начальных запасов газа.

Влияние матричной и трещинной проницаемости на распространение газа в водоносную область

Оценка влияния трещинной и межзерновой проницаемости коллектора на распространение газа в водоносную область при эксплуатации подземного хранилища газа производилась на моделях с различными соотношениями

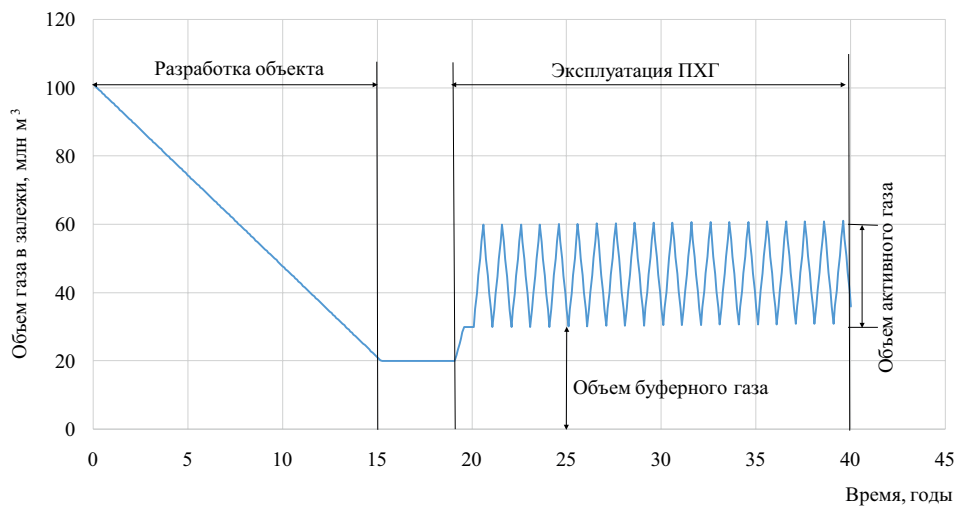


Рис. 1. Динамика запасов газа в газовой залежи и общего объема газа в ПХГ базовой модели

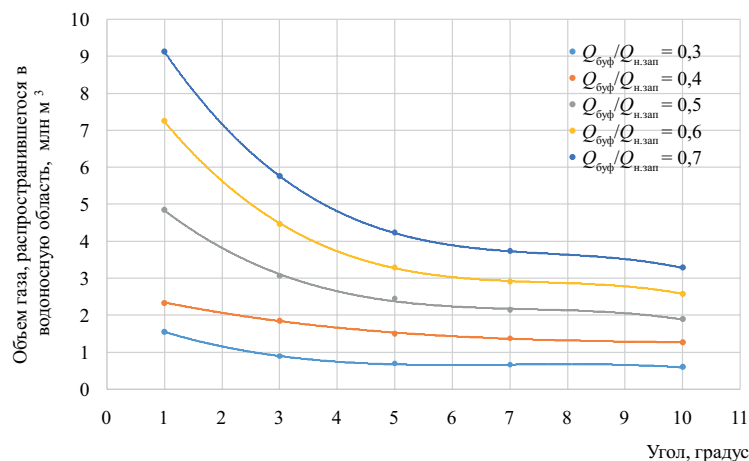


Рис. 2. Влияние угла наклона пласта на удельный объем газа, распространившегося за пределы НГВК к 20-му году циклической эксплуатации ПХГ при различных объемах буферного газа

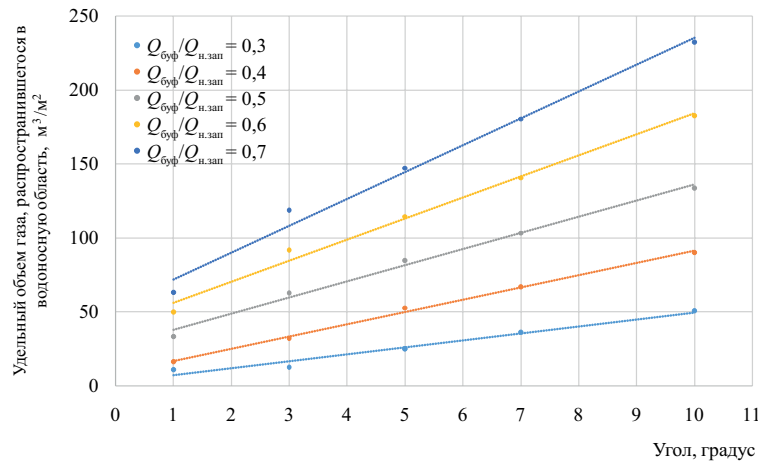


Рис. 3. Влияние угла наклона на объем распространившегося за пределы НГВК газа к 20-му году циклической эксплуатации ПХГ при различных объемах буферного газа

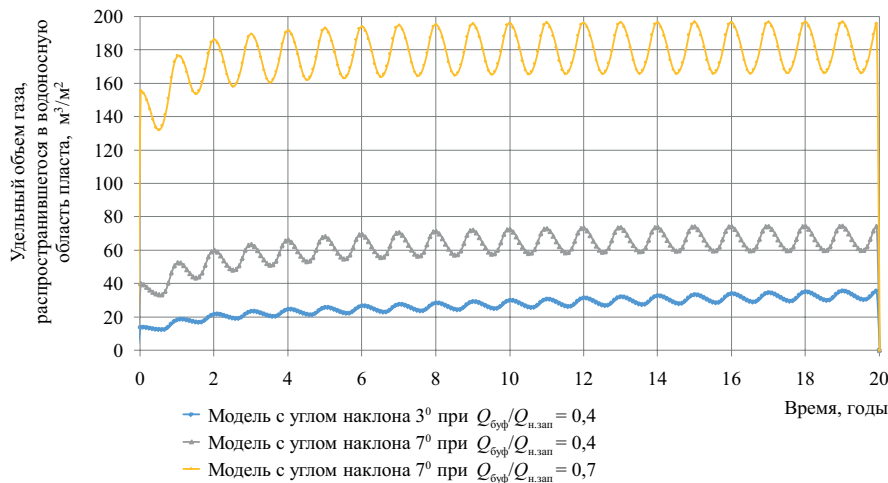


Рис. 4. Динамика удельного объема газа, распространившегося в водоносную область, при углах наклона пласта 3° и 7° и объеме буферного газа в хранилище при его эксплуатации 0,4Q_{н.зан} и 0,7Q_{н.зан}

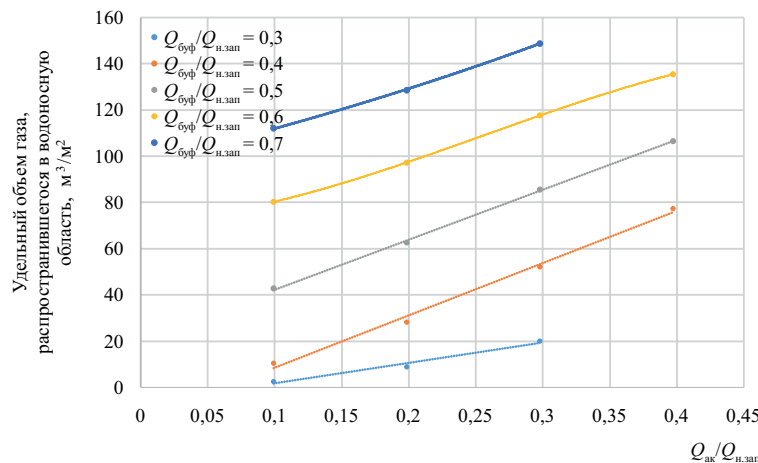


Рис. 5. Зависимость удельного объема газа, распространившегося в водоносную область к 20-му году циклической эксплуатации ПХГ, от соотношения объема активного газа к начальным запасам газа в хранилище при разных значениях Q_{буф}/Q_{н.зан}

проницаемости трещин $k_{тр}$ и проницаемости матрицы k_m (мД):

- 1) 10:1; 100:1; 1000:1; 10000:1 (рис. 6);
- 2) 10:10; 100:10; 1000:10; 10000:10; 100000:10 (рис. 7).

Результаты моделирования представлены в виде зависимостей удельного объема газа, распространившегося

в водоносную область к 20-му году циклической эксплуатации ПХГ, от $\lg(k_{тр}/k_m)$ при различных объемах буферного газа.

На рис. 8 представлены кубы газонасыщенности в системе трещин для различных вариантов соотношения трещинной и межзерновой проницаемостей к концу

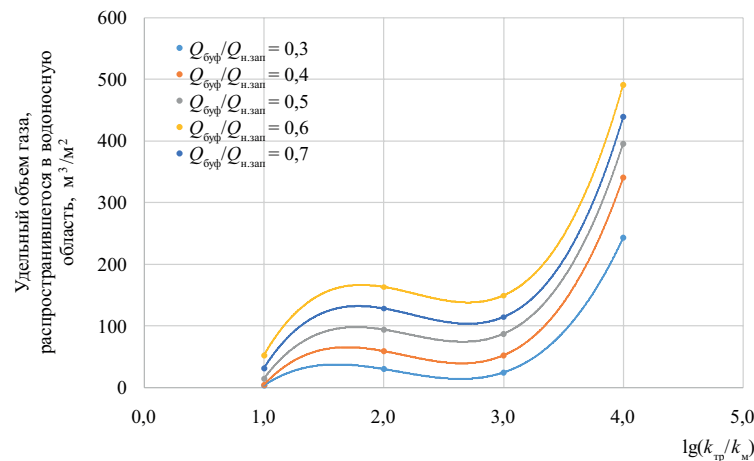


Рис. 6. Зависимость удельного объема газа, распространившегося в водоносную область к 20-му году циклической эксплуатации ПХГ на конец отбора, от $\lg(k_{тр}/k_m)$ при разных значениях $Q_{буф}/Q_{н.зак}$ для пласта с проницаемостью матрицы 1 мД

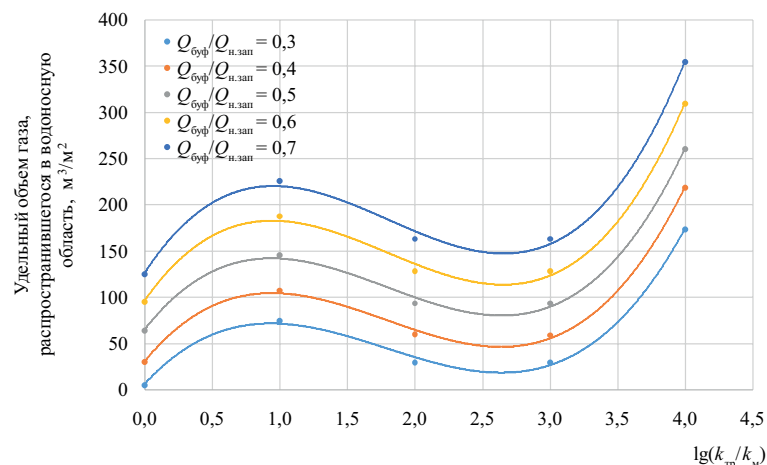


Рис. 7. Зависимость удельного объема газа, распространившегося в водоносную область к 20-му году циклической эксплуатации ПХГ на конец отбора, от $\lg(k_{тр}/k_m)$ при разных значениях $Q_{буф}/Q_{н.зак}$ для пласта с проницаемостью матрицы 10 мД

периода закачки газа после стабилизации показателей эксплуатации подземного хранилища при циклическом режиме работы.

Из рис. 6 и 7 видно, что зависимости удельного объема газа, распространившегося в водоносную область, от соотношения проницаемостей системы трещин и матрицы являются немонотонными. При этом максимумы удельного объема газа при трещинной проницаемости 100 мД связаны с активным продвижением газа по прикровельной зоне пласта. Такое неравномерное распространение газа в водонасыщенную область пласта в период закачки объясняется гравитационной сегрегацией газа и воды при высоких фильтрационных сопротивлениях и вязкостной неустойчивостью фронта (рис. 8а). Выравнивание фронта газ-вода с увеличением трещинной проницаемости до 1000 мД (рис. 8б) обусловлено снижением фильтрационных сопротивлений при тех же темпах закачки и ростом вклада гравитационной сегрегации. При этом наблюдается соответствующее снижение удельного объема газа, распространившегося в водонасыщенную зону.

Повышение удельного объема газа, распространившегося в водоносную область, при $\lg(k_{тр}/k_m) > 3$ связано с активным распространением газа в водоносную область через систему трещин практически по всей толщине

пласта (рис. 8в) с соответствующим снижением газонасыщенности матрицы в сравнении с вариантом (рис. 8б).

На рис. 9 представлено распределение газонасыщенности в системе трещин на различные временные этапы для модели с соотношением проницаемостей трещин и матрицы 1000:10.

На рис. 10 показаны распределения газонасыщенности в пористой среде матрицы по длине моделей, представленных на рис. 8, на различные моменты времени: начало разработки газовой залежи и после 20 лет эксплуатации ПХГ.

Визуализация распределения газонасыщенности на рис. 8б соответствует зависимости 4 на рис. 9.

Влияние начальных запасов газа в газовой залежи на распространение газа в водоносную область пласта

Рассмотрено влияние начальных запасов газа в газовой залежи пластового типа на объем распространившегося в водоносную область газа при одинаковых соотношениях объемов активного и буферного газа к начальным запасам и при прочих равных условиях.

За базовый вариант принимается модель с объемом активного газа 10% и объемом буферного газа 30% от начальных запасов газа газовой залежи. Для сравнения построена модель с уменьшенным в 4 раза газонасыщенным поровым объемом газовой залежи (с уменьшенными

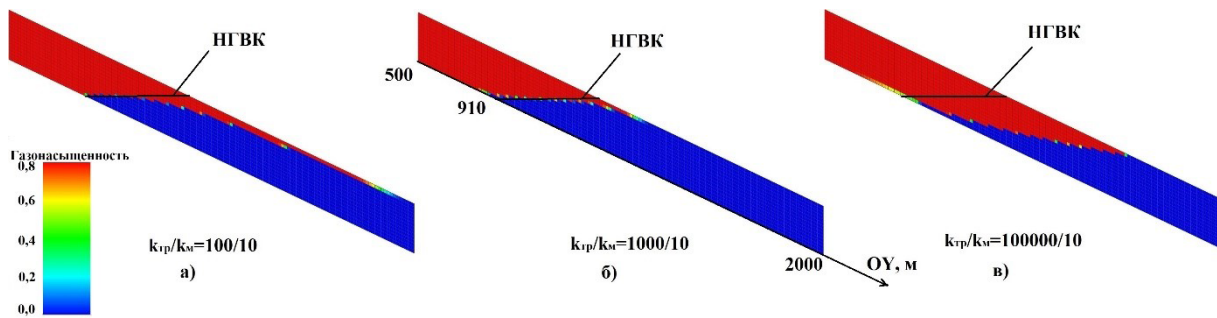


Рис. 8. Куб газонасыщенности в системе трещин для вариантов при соотношениях проницаемостей системы трещин и матрицы: 100:10 (а); 1000:10 (б); 100000:10 (в) к концу периода закачки газа в ПХГ

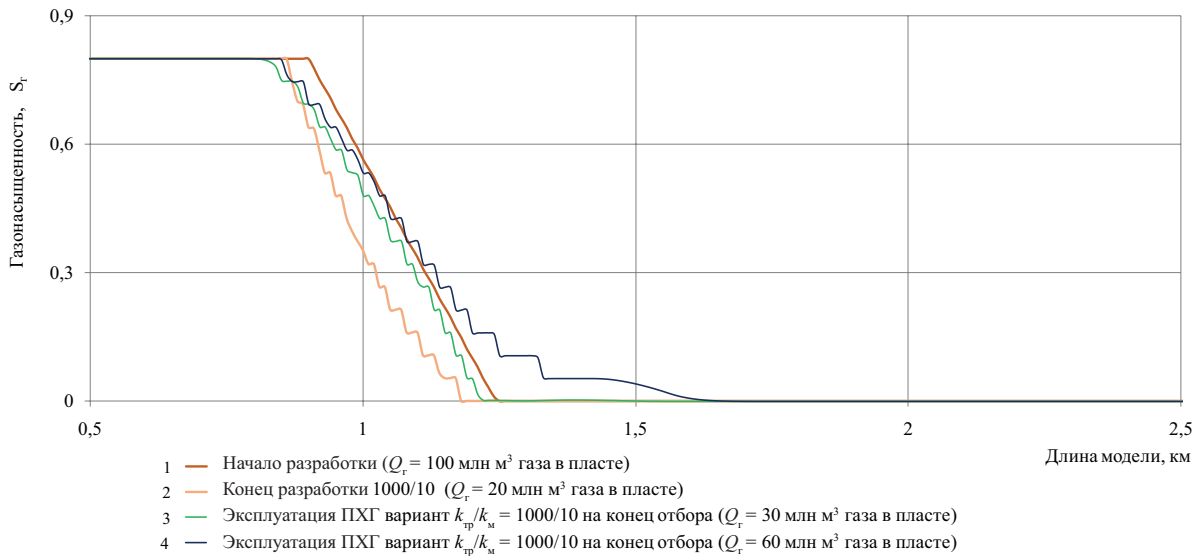


Рис. 9. Распределение газонасыщенности в системе трещин по длине модели на моменты времени: начало разработки, конец разработки, после 20 лет эксплуатации ПХГ на конец периода отбора, после 20 лет эксплуатации ПХГ на конец периода закачки при соотношении проницаемостей трещин и матрицы 1000:10

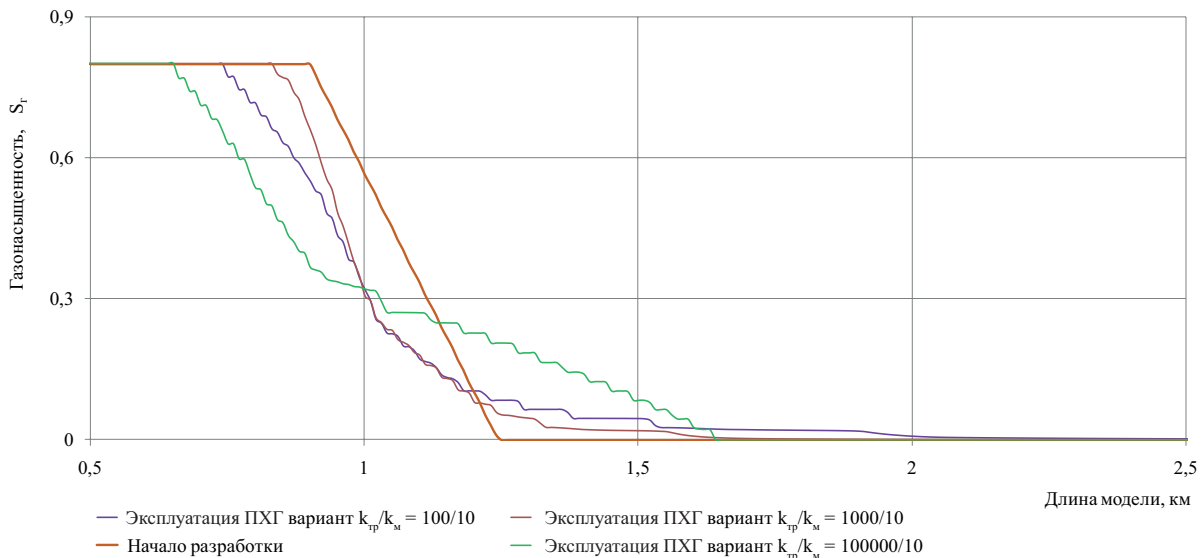


Рис. 10. Распределение газонасыщенности в матрице по длине модели при соотношениях проницаемостей трещин и матрицы: 100:10; 1000:10; 100000:10 на моменты времени: начало разработки и после 20 лет эксплуатации ПХГ

в 4 раза начальными запасами газа в газовой залежи), за счет подъема НГВК.

В результате расчетов по гидродинамической модели двух рассматриваемых вариантов на базе пласта-коллектора с одними и теми же параметрами установлено,

что влияние различных начальных запасов газа (начального газонасыщенного порового объема залежи) при одинаковой динамике пластового давления при циклической эксплуатации ПХГ на размеры переходной зоны на ГВК и глубину распространения газа в водоносную область

незначительно. Отличие в объемах газа, распространившихся в водоносную область, составляет меньше 2%, что сопоставимо с погрешностью моделирования.

Заключение

В ходе проведенного исследования установлено, что при эксплуатации ПХГ в пласте с трещинно-поровым коллектором:

1) с уменьшением углов падения пласта и объема буферного газа в хранилище наблюдается увеличение длительности периода стабилизации переходной зоны ГВК (может достигать более 20 циклов отбора/закачки газа);

2) при увеличении угла падения пласта и объема буферного газа удельный объем распространившегося за пределы НГВК газа линейно растет. Максимальный удельный объем распространившегося в водоносную область газа может достигать $235 \text{ м}^3/\text{м}^2$ при угле наклона 10° и буферном объеме 70% от начальных запасов;

3) увеличение объема активного газа в хранилище приводит к линейному росту объема и глубины распространения за НГВК газа; при эксплуатации ПХГ с объемами активного и буферного газа 30% и 70% соответственно от начальных запасов удельные объемы распространившегося в водоносную область газа могут достигать $150 \text{ м}^3/\text{м}^2$;

4) при низких значениях трещинной проницаемости газ активно распространяется в водоносную область по прикровельной зоне пласта-коллектора. С ростом трещинной проницаемости фронт газ – вода выравнивается за счет гравитационного разделения, и при дальнейшем росте трещинной проницаемости наблюдается увеличение амплитуды размера области циклического движения ГВК при эксплуатации ПХГ;

5) влияние начальных запасов газа и газонасыщенного порового объема залежи при одинаковых соотношениях объемов активного и буферного газа к начальным запасам, одинаковой динамике пластового давления при циклической эксплуатации ПХГ и при прочих равных условиях на объем распространившегося за пределы НГВК газа минимально.

Литература

- Бузинов С.Н., Гусев Э.Л., Сухарев М.Г., Шеберстов Е.В. (1981). Методические рекомендации по расчету формы контакта газ-вода при создании подземных хранилищ газа в водоносных пластах. М.: ВНИИГАЗ, 78 с.
- Джомардов А.Я., Годжев А.Г., Рзаева С.Д., Сулейманова П.Ю. (2016). Оценка потерь газа при его хранении в выработанных газоконденсатных месторождениях Азербайджана. *SOCAR Proceedings*, (2), с. 50–55.
- Дудникова Ю.К. (2017). Активные методы регулирования создания и эксплуатации подземных хранилищ газа в водоносных пластах: Дис. ... канд. техн. наук. М., 142 с.
- Енгибарян М.А., Поваров Д.А. (2018). Повышение эффективности эксплуатации ПХГ, созданных в пористых пластах с активной водонапорной системой, как части единой системы газоснабжения. *Газовая промышленность*, (6), с. 72–77.
- Ермолаев А.И., Воронова В.В. (2013). Оптимизация буферного объема газа при его подземном хранении. *Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности*, (4), с. 38–42.
- Закиров С.Н., Файзрахманов Р.Р., Сомов Ю.М. (2002). Закономерности периодического вытеснения газа водой и воды газом. *Газовая промышленность*, (11), с. 35–37.
- Лурье М.В., Дидковская А.С., Вегера А.И. (2004). Анализ эксплуатации подземных газохранилищ на основе гистерезисных диаграмм. *Известия вузов. Нефть и газ*, (4), с. 63–72.

Михайловский А.А. (2010). Научные основы регулирования и контроля количества газа в пористых пластах подземных хранилищ: Дис. ... д-ра техн. наук. М., 411 с.

Пономарев А.И., Малышев В.Л., Шаяхметов А.И. (2020). Оценка недренлируемого объема буферного газа при создании ПХГ в истощенной газоконденсатной залежи. *Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем: III Междунар. науч.-практ. конф.* М.: Газпром ВНИИГАЗ, с. 120.

Пономарев А.И., Шаяхметов А.И., Малышев В.Л., Моисеева Е.Ф., Костиков С.Л., Гринь О.В. (2022). Актуальные вопросы создания и эксплуатации подземных хранилищ газа в истощенных газоконденсатных месторождениях. *Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем: Материалы IV Междунар. науч.-практ. конф.* М.: Газпром ВНИИГАЗ, с. 27.

Рубан Г.Н. (2016). Геолого-технологический контроль ПХГ. М.: ИЦ РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 207 с.

Хан С.А., Ермолаев А.И., Самуйлова Л.В., Золотухин М.В. (2008). Обоснование объемов буферного газа для подземных хранилищ. *Наука и техника в газовой промышленности*, 2(34), с. 36–46.

Хейн А.Л. (1975). Изучение на петрофизической модели процесса циклической эксплуатации ПХГ в водоносном пласте. *Газовая промышленность*, (11), с. 32–36.

Colonna J., Brissaud F., Millet J.L. (1972). Evolution of Capillarity and Relative Permeability Hysteresis. *SPE Journal*, 12(1), pp. 28–38. <https://doi.org/10.2118/2941-PA>

Fatemi S.M., Sohrabi M. (2012). Experimental and Theoretical Investigation of Water/Gas Relative Permeability Hysteresis: Applicable to Water Alternating Gas (WAG) injection and Gas Storage Processes. *Abu Dhabi International Petroleum Conference and Exhibition*, SPE-161827-MS. <https://doi.org/10.2118/161827-MS>

Ghanizadeh A., Song C., Clarkson Ch.R., Younis A. (2021). Relative permeability of tight hydrocarbon systems: An experimental study. *Fuel*, 294, 119487. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119487>

Kjosavik A., Ringen J.K., Skjæveland S.M. (2002). Relative Permeability Correlation for Mixed-Wet Reservoirs, *SPE Journal*, 7(1), pp. 49–58. <https://doi.org/10.2118/77328-PA>

Ponomarev A., Shayakhmetov A. (2018). Prediction flooding of well stock on the large gas fields with stratified heterogeneity. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*, SPE-191658-18RPTC-MS. <https://doi.org/10.2118/191658-18RPTC-MS>

Wang J., Fu J., Xie J., Wang J. (2020). Quantitative characterisation of gas loss and numerical simulations of underground gas storage based on gas displacement experiments performed with systems of small-core devices connected in series. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 81, 103495. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103495>

Сведения об авторах

Айдар Рамилевич Гайсин – преподаватель кафедры «Разработка и эксплуатация газовых и нефтегазоконденсатных месторождений», Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, 450064, Уфа, ул. Космонавтов, д. 1
e-mail: ramilka112@mail.ru

Айрат Ильфатович Шаяхметов – канд. тех. наук, доцент кафедры «Разработка и эксплуатация газовых и нефтегазоконденсатных месторождений», Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, 450064, Уфа, ул. Космонавтов, д. 1
e-mail: airat_shayahmeto@mail.ru

Александр Иосифович Пономарев – доктор тех. наук, профессор, зав. кафедрой «Разработка и эксплуатация газовых и нефтегазоконденсатных месторождений», Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, 450064, Уфа, ул. Космонавтов, д. 1
e-mail: pnmrv@mail.ru

Виктор Леонидович Малышев – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Разработка и эксплуатация газовых и нефтегазоконденсатных месторождений», Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, 450064, Уфа, ул. Космонавтов, д. 1
e-mail: victor.l.malyshev@gmail.com

Елена Флоридовна Моисеева – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Разработка и эксплуатация газовых и нефтегазоконденсатных месторождений», Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, 450064, Уфа, ул. Космонавтов, д. 1
e-mail: elena.f.moiseeva@gmail.com

Статья поступила в редакцию 02.05.2023;
Принята к публикации 28.02.2024; Опубликована 30.03.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Features of the Formation of a Gas-Saturated Area During the Creation of an Underground Gas Storage in a Depleted Gas Reservoir in a Fractured-Pore Type Reservoir with an Active Aquifer

A.R. Gaysin*, A.I. Shayahmetov, A.I. Ponomarev, V.L. Malyshev, E.F. Moiseeva

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation
*Corresponding author: Aydar R. Gaysin, e-mail: ramilka112@mail.ru

Abstract. Underground gas storages are an important component of reliable year-round operation of the country's gas transportation system. The task of increasing the storage capacity is relevant both for newly created underground gas storages and for existing ones. The expansion of underground gas storage is a procedure for the sequential increase of gas volumes in the reservoir. It requires considerable time and in homogeneous formations can reach from eight to ten cycles of gas injection and production. During this period, the technological indicators of the development are stabilized, a stable transition zone is formed along the gas-water contact, and the active and buffer volumes of gas are stabilized. The main aim is in investigation of the influence of various factors on the formation of the transition zone within the gas-water contact during the creation and operation of underground gas storage in the elastic-water-pressure regime in fracture-pored reservoirs. Paper was based by Hydrodynamic computer 3D modelling. The nature of the influence of the following parameters on the volume of gas pushed into the aquifer region has been established: the angle of incidence of the formation, the values of minimum and maximum pressures in the gas-saturated part during the operation of the underground gas storage, the permeability of the matrix (intergranular) and fractures permeability.

Keywords: hydrodynamic modeling, fractured-pore collector, underground gas storage, trapped gas

Recommended citation: Gaysin A.R., Shayahmetov A.I., Ponomarev A.I., Malyshev V.L., Moiseeva E.F. (2024). Features of the Formation of a Gas-Saturated Area During the Creation of an Underground Gas Storage in a Depleted Gas Reservoir in a Fractured-Pore Type Reservoir with an Active Aquifer. *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 136–144. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.12>

References

- Buzinov S.N., Gusev E.L., Sukharev M.G., Sheberstov E.V. M. (1981). Methodological recommendations for calculating the form of gas-water contact when creating underground gas storage facilities in aquifers. Moscow: VNIIGAZ, 78 p. (In Russ.)
- Colonna J., Brissaud F., Millet J.L. (1972). Evolution of Capillarity and Relative Permeability Hysteresis. *SPE Journal*, 12(1), pp. 28–38. <https://doi.org/10.2118/2941-PA>
- Dudnikova Yu.K. (2017). Active methods for regulating the creation and operation of underground gas storage facilities in aquifers. Cand. tech. Sci. diss. Moscow, 142 p. (In Russ.)
- Dzhomardov A. Ya., Godzhev A.G., Rzaeva S.D., Suleymanova P.Yu. (2016). Assessment of gas losses during its storage in depleted gas condensate fields of Azerbaijan. *SOCAR Proceedings*, 2, pp. 50–55. (In Russ.)
- Engibaryan M.A., Povarov D.A. (2018). Increasing the operational efficiency of underground gas storage facilities created in porous formations with an active water pressure system, as part of a unified gas supply system. *Gazovaya promyshlennost*, 6(769), pp. 72–77. (In Russ.)
- Ermolaev A.I., Voronova V.V. (2013). Optimization of gas buffer volume during its underground storage. *Avtomatizatsiya, telemekhanizatsiya i svyaz' v nefyanoy promyshlennosti*, 4, pp. 38–43. (In Russ.)
- Fatemi S.M., Sohrabi M. (2012). Experimental and Theoretical Investigation of Water/Gas Relative Permeability Hysteresis: Applicable to Water Alternating Gas (WAG) Injection and Gas Storage Processes. *Abu Dhabi International Petroleum Conference and Exhibition*, SPE-161827-MS. <https://doi.org/10.2118/161827-MS>
- Ghanizadeh A., Song C., Clarkson Ch.R., Younis A. (2021). Relative permeability of tight hydrocarbon systems: An experimental study. *Fuel*, 294, 119487. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119487>
- Khan S.A., Ermolaev A.I., Samuylova L.V., Zolotukhin M.V. (2008). Justification of buffer gas volumes for underground storage. *Nauka i tekhnika v gazovoy promyshlennosti*, 2(34), pp. 36–46. (In Russ.)
- Kheyn A.L. (1975). Study on the petrophysical model of the process of cyclic operation of underground gas storage facilities in an aquifer. *Gazovaya promyshlennost*, 11, pp. 32–36. (In Russ.)
- Kjosavik A., Ringen J.K., Skjaeveland S.M. (2002). Relative Permeability Correlation for Mixed-Wet Reservoirs. *SPE Journal*, 7(1), pp. 49–58. <https://doi.org/10.2118/77328-PA>
- Lurie M.V., Didkovskaya A.S., Vegera A.I. (2004). Analysis of the operation of underground gas storage facilities based on hysteresis diagrams. *Izvestiya VUZov «Neft' i gaz»*, 4, pp. 63–72. (In Russ.)
- Mikhaylovskiy A.A. (2010). Scientific basis for regulating and controlling the amount of gas in porous layers of underground storage. Dr. Tech. Sci. Diss. Moscow, 411 p. (In Russ.)

Ponomarev A.I., Malyshev V.L., Shayakhmetov A.I. (2020). Estimation of the undrained volume of buffer gas when creating an underground gas storage facility in a depleted gas condensate reservoir. *Current issues in the study of oil and gas reservoir systems. Proc. III Int. scientific-practical conf.* Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 120 p. (In Russ.)

Ponomarev A.I., Shayakhmetov A.I., Malyshev V.L., et al. (2022). Current issues in the creation and operation of underground gas storage in depleted gas condensate fields. *Current issues in the study of oil and gas reservoir systems. Proc. IV International. scientific-practical conf.* Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 27 p. (In Russ.)

Ponomarev A., Shayakhmetov A. (2018). Prediction flooding of well stock on the large gas fields with stratified heterogeneity. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*, SPE-191658-18RPTC-MS. <https://doi.org/10.2118/191658-18RPTC-MS>

Ruban G.N. (2016). Geological and technological control of underground gas storage. Moscow: Research Center of the Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkin, 207 p. (In Russ.)

Shayakhmetov A., Ponomarev A. (2018). Prediction flooding of well stock on the large gas fields with stratified heterogeneity. Society of Petroleum Engineers. *SPE Russian Petroleum Technology Conference 2018*. Moscow. DOI:10.2118/191658-18rptc-ms.

Wang J., Fu J., Xie J., Wang J. (2020). Quantitative characterisation of gas loss and numerical simulations of underground gas storage based on gas displacement experiments performed with systems of small-core devices connected in series. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 81, 103495. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103495>

Zakirov S.N., Fayzrakhmanov R.R., Somov Yu.M. (2002). Patterns of periodic displacement of gas by water and water by gas. *Gazovaya promyshlennost*, 11, pp. 35–37. (In Russ.)

About the Authors

Aydar R. Gaysin – Lecturer, Department of the Development and operation of gas and oil-gas condensate fields, Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov st., Ufa, 450064, Russian Federation
e-mail: ramilka112@mail.ru

Airat I. Shayahmetov – Cand. Sci. (Technical Sciences), Associate Professor, Department of the Development and operation of gas and oil-gas condensate fields, Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov st., Ufa, 450064, Russian Federation
e-mail: airat_shayahmeto@mail.ru

Aleksandr I. Ponomarev – Dr. Sci. (Technical Sciences), Professor, Head of the Department of the Development and operation of gas and oil-gas condensate fields, Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov st., Ufa, 450064, Russian Federation
e-mail: pnmrv@mail.ru

Victor L. Malyshev – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Department of the Development and operation of gas and oil-gas condensate fields, Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov st., Ufa, 450064, Russian Federation
e-mail: victor.l.malyshev@gmail.com

Elena F. Moiseeva – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Department of the Development and operation of gas and oil-gas condensate fields, Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov st., Ufa, 450064, Russian Federation
e-mail: elena.f.moiseeva@gmail.com

Manuscript received 2 May 2023;

Accepted 28 February 2024;

Published 30 March 2024

Экспериментальное исследование процессов синтеза водорода в условиях пластов месторождений природного газа

Е.Д. Мухина*, П.А. Афанасьев, А.З. Мухаметдинова, А.Г. Аскарлова, Е.Ю. Попов, А.Н. Черемисин
Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

В работе рассмотрены вопросы производства водорода – перспективного источника «зеленой» энергии. Рассмотрены различные методы получения водорода, а также представлена новая технология синтеза водорода в месторождениях природного газа. Согласно опубликованным данным экспериментальных исследований существует высокая вероятность синтеза водорода при паротепловом воздействии на пласты нефтяных месторождений. Однако с учетом того, что нефть в этом процессе является основным сырьем для генерации водорода, имеется высокая степень неопределенности успешности протекания этого процесса в месторождениях природного газа в отсутствие остаточной нефти. Проведенное экспериментальное исследование было направлено на обоснование возможности синтеза водорода в условиях газовых месторождений. Для реализации физического моделирования процесса использовались специально сконструированные проточные реакторы, заполненные пористой среды разного типа, в частности породой реального газового месторождения. Был смоделирован процесс закачки пара в предварительно разогретую поровую среду в смеси с метаном при пластовом давлении 80 атм. Основными варьируемыми параметрами, кроме типа поровой среды, стали температура и соотношение пара к метану в системе. Проведена серия из девяти экспериментов. Газовые продукты превращений, происходящих в реакторах, были исследованы на газовом хроматографе, кроме того, после каждого эксперимента определялись свойства образцов породы. По итогам проведенных экспериментальных работ установлены закономерности поведения концентраций синтезированного водорода в зависимости от исследуемых параметров. Результаты свидетельствуют о высоком потенциале технологии синтеза водорода в пластовых условиях месторождений природного газа.

Ключевые слова: водород, паровая конверсия, газовое месторождение, природный газ, метан

Для цитирования: Мухина Е.Д., Афанасьев П.А., Мухаметдинова А.З., Аскарлова А.Г., Попов Е.Ю., Черемисин А.Н. (2024). Экспериментальное исследование процессов синтеза водорода в условиях пластов месторождений природного газа. *Георесурсы*, 26(1), с. 145–153. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.13>

Введение

В последнее десятилетие водород все чаще рассматривается в качестве универсального альтернативного источника энергии. Его главное преимущество состоит в том, что он может применяться в качестве чистого и эффективного энергоносителя в различных производственных областях (IEA, 2022). Водород используют в секторе химической промышленности для получения аммиака, метанола, полимеров, в нефтяной промышленности для гидроочистки и гидрокрекинга нефти. В металлургической промышленности водород применяется для восстановления металлосодержащих руд, кроме того, незначительная его часть используется при создании синтетического и ракетного топлива.

Однако наиболее интересным и перспективным является применение в качестве топлива самого водорода, произведенного низкоуглеродными методами. При его сгорании образуются только водяной пар и энергия, что приводит к значительному снижению выбросов парниковых газов при генерации энергии в сравнении со стандартным ископаемым топливом и делает водород

ключевым элементом в реализации стратегии устойчивого развития энергетического сектора (Singh et al., 2015).

Тем не менее, несмотря на перспективность такого метода, имеется много сложностей, связанных с использованием водорода в качестве источника энергии. Это его транспортировка и хранение и, главным образом, производство. Для производства водорода можно использовать различные методы, отличающиеся друг от друга в первую очередь чистотой процесса производства – количеством парниковых газов, выделяемых в ходе реализации того или иного метода. Наиболее чистым считается водород, полученный путем электролиза воды с использованием энергии возобновляемых источников – его называют «зеленым» водородом, а наименее экологичным – полученный путем газификации угля, такой водород называют «черным». Промежуточными являются различные процессы получения водорода из углеводородного сырья, например, наиболее распространенный в мире метод – это паровая конверсия метана с применением технологий улавливания CO₂ или без них, такой водород относят к классу «голубого» или «серого» водорода соответственно (Ahn et al., 2023).

Внутрипластовые процессы генерации водорода

Использование углеводородного сырья для синтеза водорода показало высокую эффективность в сравнении с другими методами (Navarro et al., 2007). Однако процессы,

* Ответственный автор: Елена Дмитриевна Мухина
e-mail: e.mukhina@skoltech.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

связанные с извлечением и подготовкой углеводородов, а также непосредственно с синтезом и генерацией энергии для его осуществления, ведут к образованию парниковых газов, в частности CO_2 . Высокий уровень выбросов этих газов, сопровождающий весь цикл жизни углеводородного сырья, ставит под сомнение общую эффективность процесса в снижении углеродного следа при использовании водорода в энергетическом секторе. Этот аспект существенно противоречит концепции «чистой» водородной энергии.

В качестве решения данной проблемы был предложен инновационный метод использования нефтяных и битуминозных месторождений для генерации водорода внутри пласта. Современные научные публикации показывают, что внутрипластовое горение (ВПГ) в коллекторах нефтяных месторождений с остаточной нефтенасыщенностью приводит к повышению качества нефти, при этом водород является одним из побочных продуктов (Askarova et al., 2023; Kapadia et al., 2010; Smith et al., 2024).

Мировые газовые месторождения содержат значительные запасы углеводородов, превышающие энергетический потенциал нефтяных залежей. Эти месторождения характеризуются наиболее высоким соотношением Н:С в своем составе, что обуславливает потенциал более эффективной генерации водорода из сырья этого источника. Кроме того, широкое географическое распространение газовых залежей может способствовать глобализации данной технологии.

Синтез водорода в условиях газовых залежей ранее детально не изучался. Несмотря на похожий принцип технологии генерации водорода из любого углеводородного сырья, физико-химические процессы, протекающие в газовых месторождениях, а также сами механизмы образования водорода потенциально будут иметь значительные отличия от аналогичных процессов в нефтяных месторождениях. Предлагаемая схема технологии получения водорода в условиях газонасыщенных пластов представлена на рис. 1.

Процесс состоит из четырех стадий. На первой стадии в скважину закачивается вода или пар с катализатором по аналогии с реализацией ВПГ на нефтяных

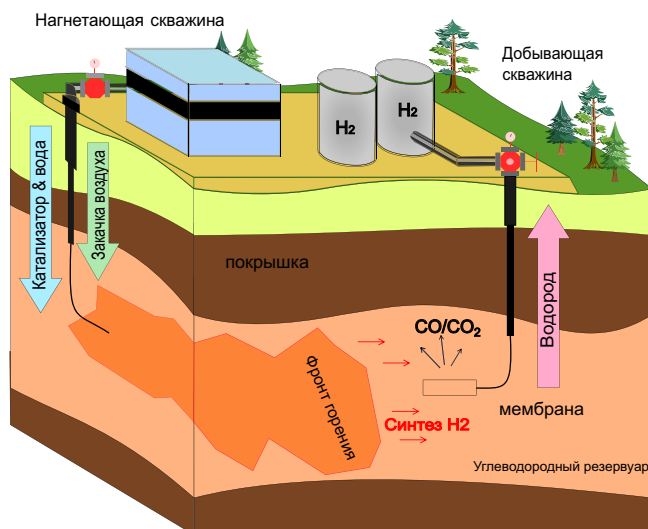


Рис. 1. Предлагаемая схема процесса синтеза водорода в пласте месторождения природного газа

месторождениях (Бондаренко и др., 2017). На второй стадии осуществляется закачка воздуха, затем внутрипластовое горение с подъемом температуры на фронте до 1000°C . Процесс в условиях нефтяных месторождений описан в ряде работ (Fazlyeva et al., 2023; Turta et al., 2007; Yang et al., 2020) и имеет свои особенности при осуществлении в газонасыщенном пласте. Далее, в ходе повышения температуры протекает реакция между природным газом и паром с получением синтез-газа с высоким содержанием водорода в пористой среде. Этот процесс, представляющий в основе своей хорошо известный процесс паровой конверсии метана (ПКМ), хотя и широко изучен в литературе (Haseli, 2019), но до настоящего времени не рассматривался подробно для условий пластов газовых месторождений. Важно отметить, что при достижении высоких температур в активной зоне пласта возможно протекание и процессов крекинга метана, и конверсии «водяного газа», а при неполном расходовании окислителя – и парциального окисления метана, также ведущих к генерации водорода. На последней стадии водород извлекается из добывающей скважины через мембрану, селективно пропускающую водород: мембрана препятствует фильтрации других газов, в том числе CO_2 , оставляя их в пласте (Wang et al., 2022).

Целью настоящего исследования является детальное описание основной стадии всего процесса – синтеза водорода из метана в поровом пространстве газового месторождения, осуществляемого в отсутствие остаточной нефтенасыщенности.

Методика экспериментов

Для изучения процесса синтеза водорода из метана в рассматриваемых условиях с целью установления основных реакций, протекающих в системе, их вклада в итоговую конверсию и влияния внешних условий была проведена серия из девяти тестов по конверсии метана при различных температурах и соотношениях реагентов водяной пар и метан ($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$) (табл. 1). Эксперименты были проведены в динамическом режиме, что обеспечило постоянный мониторинг и оценку степени конверсии метана в водород в любой момент в реальном времени. Динамический режим наиболее точно моделирует процессы, происходящие в пласте, позволяет избегать ошибок при отборе проб и выявлять кинетические закономерности протекающих процессов. При этом некоторые тесты были выполнены в условиях неизотермического нагрева и включали сразу несколько вариантов исследуемых параметров (обозначены в табл. 1 одинаковой буквой). Давление во всех экспериментах соответствовало пластовым условиям разработанного газового месторождения и составляло 80 атм.

В качестве модели порового пространства в большинстве экспериментов использовался измельченный керн реального газового месторождения, фракции 0,5–1,0 мм. Для сравнения полученных результатов в эксперименте № 9 использовали условно инертную пористую среду из измельченных гранул оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) той же фракции. Пористость обеих моделей была равна 48–49%, проницаемость – 44 Д. При этом удельная площадь поверхности инертной модели составила $256\text{ м}^2/\text{г}$, тогда как для керна значение не превышало $12\text{ м}^2/\text{г}$.

№ теста	Керновая модель	Температура выдержки, °С	Соотношение H ₂ O:CH ₄
1А	Реальный керн	500	1
2А	Реальный керн	600	1
3	Реальный керн	800	1
4Б	Реальный керн	500	4
5Б	Реальный керн	600	4
6Б	Реальный керн	800	4
7	Реальный керн	800	10
8	Реальный керн	800	Без пара
9	Инертная (Al ₂ O ₃)	800	4

Табл. 1. Перечень проведенных экспериментов. Примечание к таблице: одинаковыми буквами обозначены эксперименты, выполненные в условиях неизотермического нагрева в одном реакторе

По результатам рентгеноструктурного анализа, минеральный состав породы месторождения включал кварц (60,5 мас. %), шпаты (12,8 мас. %), глинистые минералы (15,5 мас. %) и карбонаты (6,5 мас. %). Пиролитическое исследование методом Rock-Eval показало также присутствие 1,2 мас. % органического углерода.

Во всех экспериментах использовали фиксированное количество никелевого катализатора, нанесенного на подложку из α -Al₂O₃, равное 2,1 г катализатора на каждые 100 г породы.

Эксперименты были проведены в специальных толстостенных реакторах из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, схема которых представлена на рис. 2. Каждый эксперимент был проведен в индивидуальном одноразовом реакторе для обеспечения безопасности и достоверности исследования. Для нагрева реакторов с поровой средой и реагентами использовали муфельную печь. С учетом толщины стенки реактора стабилизация температуры в модели порового пространства занимала 40–45 мин.

При подготовке к каждому эксперименту реактор заполняли смесью керна с катализатором и герметизировали сваркой. Запечатанный реактор помещали в печь

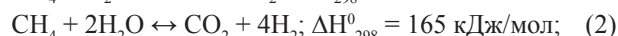
и начинали нагрев до 200 °С в потоке азота для предварительной сушки керновой модели. Затем давление в системе повышали азотом и проводили нагрев реактора до целевой температуры. Далее начинали закачку метана и водяного пара в реактор при выбранном соотношении с расходом 1,4 л/ч. Каждый эксперимент завершали при достижении стабилизации состава синтетической газовой смеси, который контролировался непрерывно в течение всего времени эксперимента с использованием газового хроматографа.

После эксперимента смесь катализатора и породы анализировалась с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и пиролиза по методу Rock-Eval для выявления произошедших изменений. Данные газовой хроматографии обрабатывались для каждого временного шага. Средние значения газовых компонентов рассчитывались в объемных процентах (об. %) и использовались для расчета конечного состава газа, выхода водорода и конверсии метана. Погрешность результатов хроматографии для измеренных концентраций компонентов газа составляла $\pm 0,1$ об. %.

Результаты и обсуждение

Синтез водорода был зафиксирован в каждом из проведенных экспериментов. Концентрации газовых компонентов в синтетическом газе приведены в табл. 2. Полученные результаты соответствуют основным представлениям о процессе ПКМ (Haseli, 2019) с протеканием трех основных реакций, ведущих к синтезу водорода:

1) реакции ПКМ:



2) реакция водогазового сдвига (ВГС):



Средние значения концентраций определялись в течение всего периода наблюдения выхода газа после достижения равновесия в системе. Пример комплексной обработки хроматограмм представлен на рис. 3, где в каждой точке во времени рассчитана концентрация газов и прослеживается изменение состава газовой смеси в течение эксперимента. В частности, представлены выход газов в экспериментах № 4Б–6Б (рис. 3а) с последовательным подъемом температуры с 500 °С до 800 °С с выдержкой на каждой стадии, а также результаты эксперимента № 9 с инертной керновой моделью при 800 °С (рис. 3б).

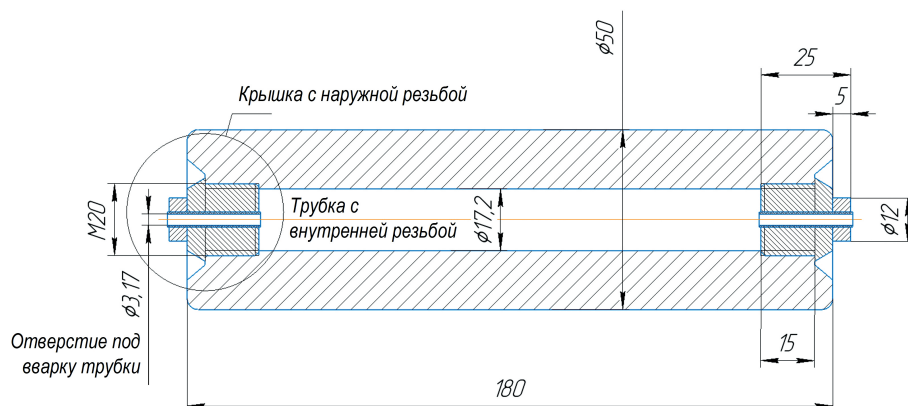


Рис. 2. Схема реактора высокого давления для проведения эксперимента. Размеры указаны в мм

В ходе обработки некоторых хроматограмм были обнаружены нехарактерно высокие пики CO₂, свидетельствующие о преобразовании карбонатных минералов в породе (Giannaria, Lefferts, 2019), протекающем параллельно с процессом ПКМ. Эти пики были частично компенсированы на финальных хроматограммах для повышения точности сравнения и расчетов на основе данных, полученных из дополнительно проведенной серии экспериментов

без метана. Цель этих экспериментов состояла в изучении изменений, происходящих с карбонатными минералами кернового материала в результате воздействия на них водяного пара и температуры. Количество водорода, в свою очередь, также было скорректировано по данным хроматографии с учетом реакции углекислотной конверсии метана:



№ эксперимента	Температура выдержки, °С	Соотношение H ₂ O:CH ₄	Средняя концентрация H ₂ , об. %	Средняя концентрация CO, об. %	Средняя концентрация CO ₂ , об. %	Средняя концентрация CH ₄ , об. %
1А	500	1	0,26	0,00	1,61	97,67
2А	600	1	1,12	0,00	2,18	96,25
3	800	1	25,16	3,71	3,40	67,45
4Б	500	4	0,33	0,04	1,01	98,02
5Б	600	4	0,41	0,02	2,05	97,14
6Б	800	4	33,75	4,10	6,84	54,91
7	800	10	43,04	3,94	7,14	45,30
8	800	Без пара	19,84	3,82	1,43	74,78
9	800	4	55,36	4,41	8,99	31,22

Табл. 2. Основные компоненты смеси газовых продуктов. Примечание к таблице: остальными компонентами смеси были углеводородные газы и в некоторых случаях H₂S

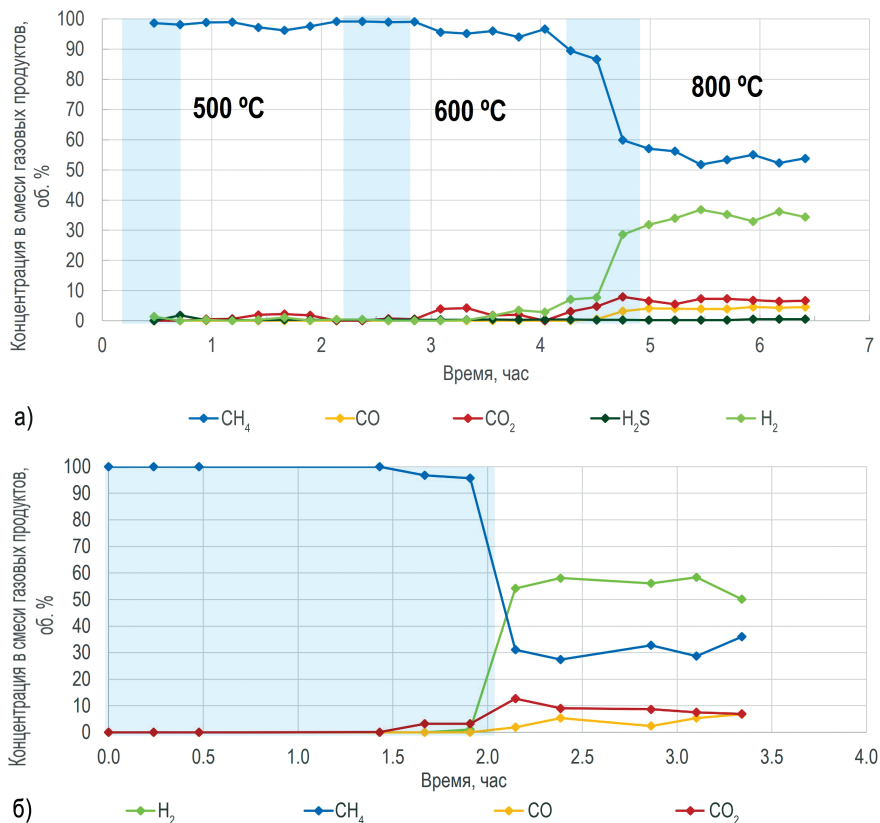


Рис. 3. Зависимость концентраций газовых компонентов от времени и температуры, эксперименты № 4Б, 5Б, 6Б (а) и № 9 (б). Голубые области соответствуют времени выхода на заданный температурный режим, значения концентраций газов в этих областях не учитывались при расчете средних концентраций

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс конверсии метана в синтез-газ, одним из компонентов которого является водород, происходит тем активнее, чем выше температура реализуемого процесса и больше соотношение $H_2O:CH_4$ (табл. 2). Это, в свою очередь, согласуется с термодинамическими закономерностями, описывающими процесс, и удовлетворяет принципу Ле Шателье для обратимых газовых реакций.

Наиболее четко закономерности образования водорода прослеживаются на рис. 4а, где объединены результаты всех выполненных экспериментов. Активность процесса синтеза водорода растет с повышением температуры, сначала на несколько процентов, при подъеме температуры с 500 °С до 600 °С, затем более значительно, при нагреве до 800 °С (рис. 4а). Данный тренд соблюдается вне зависимости от соотношения подаваемых на вход реактора пара и метана. В то же время это соотношение также значительно влияет на процесс (рис. 4б). Во всех экспериментах при 800 °С наблюдалось увеличение выхода водорода, прямо пропорциональное увеличению количества пара в системе. Таким образом, самый высокий выход водорода, равный 43,04 об. %, был зафиксирован в экспериментах с реальной керновой моделью при 800 °С с максимальным значением соотношения $H_2O:CH_4$, равным 10.

Выявленные корреляции соответствуют представлениям о термодинамических тенденциях равновесия. Вместе с тем по изменению концентраций других газов (CO и CO_2) можно отметить, что интенсификация основной реакции ПКМ (1) происходит только при достижении температуры 800 °С. При более низких температурах CO не наблюдается, а низкие концентрации H_2 при таких температурах являются в основном результатами химических реакций (2)–(4).

Заметим также, что достигнутые степени конверсии метана и объемные доли водорода в синтетической газовой смеси закономерно зависят от типа керновой модели. В эксперименте № 9 была использована инертная керновая модель, представляющая собой фракцию Al_2O_3 . Выход водорода в этом эксперименте составил 55,36 об. %, что значительно выше, чем в любом из экспериментов, проведенных с использованием реальной породы. Это справедливо как для случая с идентичными условиями проведения эксперимента (эксперимент № 6Б, $T=800$ °С, $H_2O:CH_4 = 4$, выход водорода 33,75 об. %), так и для случая с увеличенным соотношением пара к метану

(эксперимент № 7: $T=800$ °С, $H_2O:CH_4 = 10$, выход водорода 43,04 об. %).

На основе полученных данных можно сделать промежуточный вывод об общем негативном влиянии используемого в настоящем исследовании природного керна на процесс генерации водорода из метана. Этот эффект можно объяснить следующими предположениями.

Несмотря на схожесть физических свойств обеих моделей поровой среды (фракция, пористость, проницаемость), удельная поверхность модели из оксида алюминия составляет 256 м²/г, что в 20 раз выше, чем для реального керна (12 м²/г). Таким образом, инертная модель предоставляет большую площадь поверхности для протекания каталитических процессов, что приводит к более высоким значениям конверсии. Этот эффект описан для большинства каталитических процессов, включая ПКМ (Hinokuma et al., 2016).

С другой стороны, одно только различие в поровом объеме и удельной поверхности не объясняет в достаточной степени наблюдаемые отличия в выходе водорода в экспериментах. Таким образом, вторая причина может заключаться в следующем. Состав керна выбранного месторождения включает в себя вещества, в результате преобразования которых в ходе теплового воздействия образуются определенные продукты, потенциально ингибирующие каталитический процесс превращения метана в водород. Весьма вероятно, что как органические, так и неорганические (минеральные) компоненты породы подвергаются частичному разложению при повышенных температурах, генерируя каталитические яды, которые могут снизить активность катализатора. Среди основных кандидатов на роль таких ингибиторов выступают серосодержащие органические соединения и пирит, образующие сероводород (H_2S) при температурном воздействии в присутствии воды (Zhao et al., 2016). Сероводород, в свою очередь, является каталитическим ядом для никелевых катализаторов даже в небольших количествах (Wachter et al., 2021). В проведенных нами экспериментах с керном были зарегистрированы лишь малые концентрации H_2S (до 1 об. %) (например, серая кривая на рис. 3а). Однако становится очевидно, что этого количества оказалось достаточно для влияния на процесс катализа синтеза водорода.

Кроме того, разложение органического материала в породе ($C_{орг} = 1,2$ мас. %) и сам крекинг метана могут

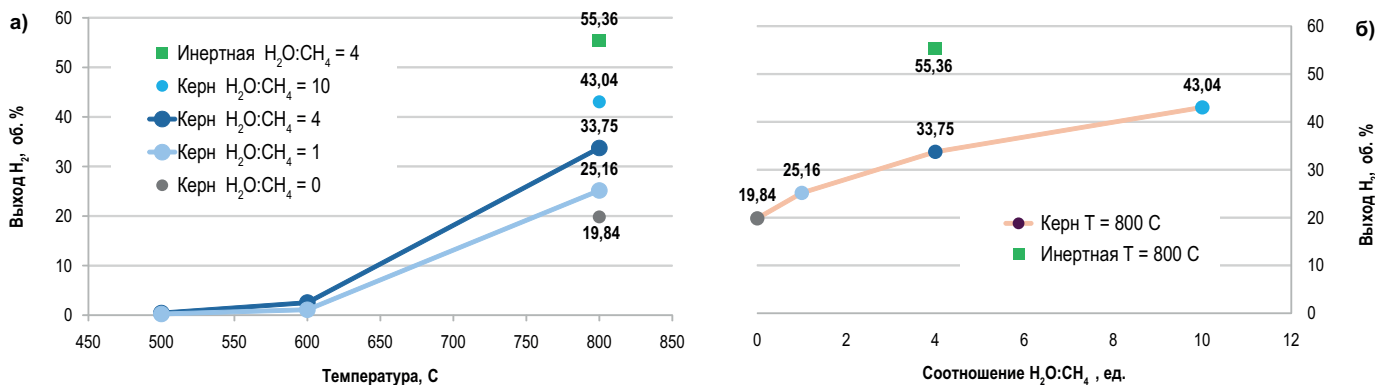
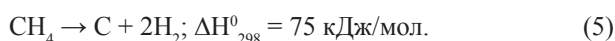


Рис. 4. Зависимость выхода водорода от температуры (а) и соотношения $H_2O:CH_4$ (б) для разных моделей поровой среды

привести к образованию кокса на поверхности катализатора, снижая тем самым его активность (Barbier, 1986). Анализ образцов керна и катализатора после проведенных экспериментов с помощью сканирующей электронной микроскопии подтвердил образование углеродных нановолокон на поверхности частиц катализатора и керна (рис. 5) для большинства экспериментов. Такие образования наиболее часто наблюдаются в экспериментах при высоких температурах (600 °С и 800 °С). При этом определенное количество нановолокон было обнаружено в экспериментах как с керном (рис. 5а, б), так и с инертной средой (рис. 5в, г). Пиролитический анализ и исследование элементного состава образцов керна и катализатора не выявили прямой зависимости между температурой эксперимента, соотношением пара к метану и загрязнением катализатора, вероятно, из-за низкого содержания катализатора в смеси (2,1 г катализатора на 100 г керна).

Тем не менее при моделировании процессов, протекающих в пластах месторождений природного газа в результате каталитического паротеплового воздействия, наибольший интерес все-таки представляют эксперименты, реализованные в присутствии реальных образцов керна. Полученные результаты показывают, что протекание термокаталитического процесса синтеза водорода в поровой среде с различным минеральным составом породы потенциально приведет к различной эффективности процесса и выходу водорода при равных условиях. Поэтому следует тщательно подходить к выбору катализатора для реализации процесса в пласте, с учетом состава породы месторождения.

Другое интересное наблюдение было сделано относительно синтеза водорода в отсутствие пара (при $H_2O:CH_4 = 0$) в эксперименте № 8. Наличие водорода в продуктах данного эксперимента подтверждает протекание при описанных условиях температурного крекинга метана:



В ходе эксперимента при 800 °С была достигнута концентрация водорода в газовой смеси, равная 19,84 об. %

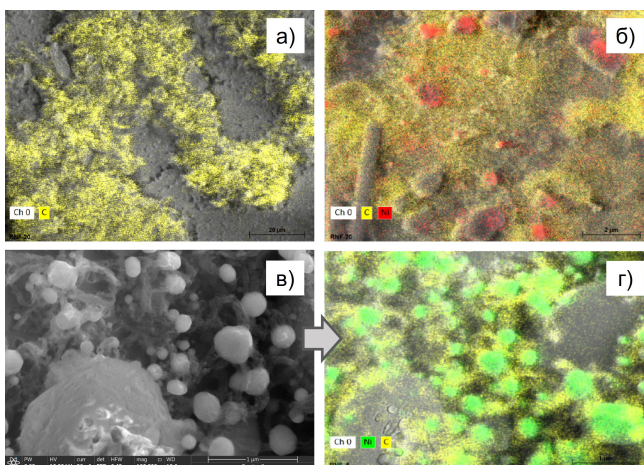


Рис. 5. Изображения углеродных нановолокон, полученные по результатам сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на поверхности частиц керна (а) и катализатора (б), а также в эксперименте с инертной моделью (в, г) с разрешением 1 мкм

(рис. 4). Таким образом, в случае недостаточной водонасыщенности осуществление внутривластового синтеза водорода в поровой среде также возможно в условиях месторождения при достижении высоких температур в охваченных зонах. Это может сыграть важную роль при планировании потенциальных опытно-промышленных испытаний, т.к. обеспечение высокого содержания пара при закачке в скважину остается технологическим и экономическим вызовом. С другой стороны, важно подчеркнуть, что разложение метана приводит к образованию кокса на катализаторе и последующему снижению его активности, а следовательно, к уменьшению выхода водорода. Это также является основной причиной ограничения применения крекинга метана в качестве промышленного метода синтеза водорода (Settano et al., 2010). Так, реализация температурного разложения метана в пласте не рекомендуется вследствие негативных эффектов, большее предпочтение отдается процессу ПКМ. Однако ввиду параллельности реакций разложения метана и ПКМ в исследуемом процессе особое значение имеет количество пара, закачиваемого в систему. Введение воды в реакцию декомпозиции метана в любом количестве снижет ее термодинамическую благоприятность в сторону ПКМ (Matus et al., 2021). В то же время небольшое количество пара может быть недостаточным для достижения высоких концентраций водорода в ходе процесса ПКМ, что также наблюдается в результатах проведенных нами экспериментов (рис. 4).

Отметим, что результаты исследований, представленные в настоящей работе, не подлежат прямому сравнению с опубликованными ранее данными по исследованию процесса ПКМ в поровой среде. Большинство авторов используют измельченный катализатор в качестве поровой модели. Вторым значительным отличием является диапазон исследуемого давления, которое в разы больше в настоящей работе и соответствует реальным пластовым давлениям газовых месторождений, в отличие от других работ. Например, в работе (Cai et al., 2020) был проведен эксперимент в насыпном слое катализатора при давлении 30 атм и температуре 800 °С, была достигнута концентрация водорода 49 об. %. В работе (Isha, Williams, 2012), где никелевый катализатор также использовался в качестве поровой среды, рассмотрены еще более низкие давления – 1 атм. Выход водорода в этом эксперименте составил 74 об. %.

Несмотря на то что приведенные примеры нельзя сравнивать напрямую, можно указать некоторую общность. Так, очевидным представляется влияние давления и типа поровой среды на синтез водорода в процессе ПКМ. При прочих равных условиях достижение высоких степеней конверсии метана более вероятно при большем количестве катализатора, инертности среды и низком давлении. Однако данный вывод не противоречит возможности синтеза промышленных количеств водорода в пластах газового месторождения.

Отметим также, что результаты указанных исследований подтверждают главный тренд: рост выхода водорода в продуктах реакции при повышении температуры процесса с 500–600 °С до 800 °С.

Заключение

В работе описан новый метод термокаталитического синтеза водорода в пластах газовых месторождений и представлены результаты экспериментального исследования этой технологии. Показано, что значительные объемы водорода (до 55 об. % в смеси газовых продуктов) могут быть получены из метана при условиях, не характерных для промышленного производства водорода, но близких к условиям залегания газовых месторождений. С дальнейшей адаптацией предложенная технология может стать перспективным методом получения водорода для его последующей реализации в опытно-промышленных масштабах на реальном месторождении.

Результаты экспериментальных работ подтверждают, что механизмы реакций, протекающих в условиях газовых месторождений, соответствуют известным реакциям промышленного процесса паровой конверсии метана. В проведенных экспериментах преобладают реакции ПКМ и конверсии «водяного газа», кроме того, подтверждено протекание реакции термокаталитического крекинга метана. Тем не менее в процессе осуществления синтеза водорода в пластовых условиях необходимо учитывать ряд особенностей для достижения высокой эффективности процесса.

Одним из главных условий успешности осуществления процесса в рассматриваемых условиях является создание высокого соотношения пара к метану в системе, предпочтительно равного 4 и выше. В частности, это необходимо для снижения приоритета реакции крекинга метана с последующим осаждением кокса на катализаторе. Важно отметить, что высокое содержание пара должно быть технически достижимо и экономически оправдано в условиях реализации технологии на месторождении. Повышенное соотношение $H_2O:CH_4$ может быть потенциально достигнуто в месторождениях с высокой остаточной водонасыщенностью.

Вторым важным условием является как можно более высокая температура процесса. Интенсификация реакций ПКМ в пористой среде из реального ядра происходит при температурах выше 800 °С, поэтому такой процесс перспективно реализовывать совместно с осуществлением ВПГ. Так, ожидается, что процесс ВПГ, обычно используемый в качестве теплового метода увеличения нефтеотдачи, может обеспечить повышение температуры в пласте до 1000 °С и после оптимизации для газового месторождения.

Дополнительно в работе установлена зависимость синтеза водорода от типа пористой среды и выбранного катализатора. Предположительно, составы пород различных газовых месторождений по-разному будут влиять на эффективность процесса. Наиболее благоприятными можно назвать месторождения, где в породе содержится минимальное количество карбонатных минералов, твердого органического вещества, а также отсутствуют серо-содержащие минералы. В пластах таких месторождений наиболее вероятно получение больших объемов водорода в результате внутрислоевого конверсии природного газа. С другой стороны, вне зависимости от состава пород, процесс синтеза водорода может быть эффективным в случае выбора подходящего катализатора, устойчивого к отравлению серой и коксованию.

Существуют и другие сложности, решению которых следует уделить внимание в будущих исследованиях. Это выбор и доставка катализатора в пласт, создание и поддержание фронта высоких температур в газовом пласте, реализация способов захоронения CO_2 в пласте с применением мембранных технологий. Решение перечисленных вопросов поможет значительно повысить уровень готовности технологии и, как следствие, повысить энергоэффективность месторождений природного газа, что позволит объединить проверенные временем технологии разработки углеводородных месторождений с производством чистого и перспективного энергоносителя – водорода.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-10059.

Литература

- Бондаренко Т.М., Мухаметдинова А.З., Попов Е.Ю., Черемисин А.Н., Калмыков А.Г., Карпов И.А. (2017). Анализ изменения свойств пород баженовской свиты в результате закачки воздуха высокого давления на основе лабораторного моделирования. *Нефтяное хозяйство*, (3), с. 40–44.
- Ahn S.-Y., Kim K.-J., Kim B.-J., Hong G.-R., Jang W.-J., Bae J.W., Park Y.-K., Jeon B.-H., Roh H.-S. (2023). From gray to blue hydrogen: Trends and forecasts of catalysts and sorbents for unit process. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 186, 113635. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113635>
- Askarova A., Afanasev P., Popov E., Mikitin E., Darishchev V. (2023). Application of oil *in situ* combustion for the catalytic methane conversion in the porous medium of the gas reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 220, Pt. A, 111256. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111256>
- Barbier J. (1986). Deactivation of reforming catalysts by coking – a review. *Applied Catalysis*, 23(2), pp. 225–243. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81294-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81294-4)
- Cai L., He T., Xiang Y., Guan Y. (2020). Study on the reaction pathways of steam methane reforming for H_2 production. *Energy*, 207, 118296. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118296>
- Fazlyeva R., Urnsbach M., Mallory D., Mehta S., Cheremisina A., Moore G., Spasennykh M. (2023). In Situ Combustion of Heavy Oil within a Vuggy Carbonate Reservoir: Part I – Feasibility Study. *Energies*, 16(5), 2233. <https://doi.org/10.3390/en16052233>
- Giammaria G., Lefferts L. (2019). Catalytic effect of water on calcium carbonate decomposition. *Journal of CO2 Utilization*, 33, pp. 341–356. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.06.017>
- Haseli Y. (2019). Criteria for chemical equilibrium with application to methane steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), pp. 5766–5772. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.130>
- Hinokuma S., Shimano H., Matsuki S., Kawano M., Kawabata Y., Machida M. (2016). Catalytic activity and selectivities of metal oxides and Pt/Al₂O₃ for NH₃ combustion. *Chemistry Letters*, 45(2), pp. 179–181. <https://doi.org/10.1246/cl.151031>
- International Energy Agency. (2021). Global Hydrogen Review 2021. 223 p. <https://doi.org/10.1787/39351842-en>
- Isha R., Williams P.T. (2012). Experimental design methodology for optimising catalytic performance of Ni/Ce/α-Al₂O₃ catalyst for methane steam reforming. *Journal of the Energy Institute*, 85(1), pp. 22–28. <https://doi.org/10.1179/174396711X13116932752155>
- Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D. (2010). A Comprehensive Kinetic Theory to Model Thermolysis, Aquathermolysis, Gasification, Combustion, and Oxidation of Athabasca Bitumen. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. SPE-129660-MS. <https://doi.org/10.2118/129660-MS>
- Matus E.V., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Kerzhentsev M.A., Li L., Ismagilov Z.R. (2021). Bi-reforming of methane: Thermodynamic equilibrium analysis and selection of preferable reaction conditions. *Journal of Physics: Conference Series*, 1749, 12023. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1749/1/012023>
- Navarro R.M., Peña M.A., Fierro J.L.G. (2007). Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. *Chemical Reviews*, 107(10), pp. 3952–3991. <https://doi.org/10.1021/cr0501994>

Serrano D.P., Botas J.A., Fierro J.L.G., Guil-López R., Pizarro P., Gómez G. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials. *Fuel*, 89(6), pp. 1241–1248. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.11.030>

Singh S., Jain S., PS V., Tiwari A.K., Nouni M.R., Pandey J.K., Goel S. (2015). Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, pp. 623–633. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.040>

Smith E. K., Barakat S. M., Akande O., Ogbaga C. C., Okoye P. U., Okolie J. A. (2024). Subsurface combustion and gasification for hydrogen production: Reaction mechanism, techno-economic and lifecycle assessment. *Chem. Eng. J.* 480, 148095. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148095>

Turta A. T., Chattopadhyay S. K., Bhattacharya R. N., Condrachi, A., Hanson, W. (2007) Current status of commercial in situ combustion projects worldwide. *J. Can. Pet. Technol.*, 46(11), pp. 8–14. <https://doi.org/10.2118/07-11-GE>

Wachter P., Gaber C., Raic J., Demuth M., Hochenaue C. (2021). Experimental investigation on H₂S and SO₂ sulphur poisoning and regeneration of a commercially available Ni-catalyst during methane tri-reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), pp. 3437–3452. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.214>

Wang W., Olguin G., Hotza D., Seelro M.A., Fu W., Gao Y., Ji G. (2022). Inorganic membranes for in-situ separation of hydrogen and enhancement of hydrogen production from thermochemical reactions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 160, 112124. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112124>

Yang M., Harding T. G., Chen Z. (2020). Field-Scale Modeling of Hybrid Steam and In-Situ-Combustion Recovery Process in Oil-Sands Reservoirs Using Dynamic Gridding. *SPE Reserv. Eval. Eng.*, 23(01), pp. 311–325.

Zhao P., Li C., Wang C., Yang M. (2016). The mechanism of H₂S generation in the recovery of heavy oil by steam drive. *Petroleum Science and Technology*, 34(16), pp. 1452–1461. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1204314>

Сведения об авторах

Елена Дмитриевна Мухина – Ph.D., старший научный сотрудник, Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 121205, Москва, Большой бул., д. 30

e-mail: e.mukhina@skoltech.ru

Павел Аркадьевич Афанасьев – аспирант, Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 121205, Москва, Большой бул., д. 30

e-mail: p.afanasev@skoltech.ru

Алия Захрафовна Мухаметдинова – канд. тех. наук, старший научный сотрудник, Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 121205, Москва, Большой бул., д. 30

e-mail: a.mukhametdinova@skoltech.ru

Айсылу Габдельгафаровна Аскаророва – канд. тех. наук, старший научный сотрудник, Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 121205, Москва, Большой бул., д. 30

e-mail: a.askarova@skoltech.ru

Евгений Юрьевич Попов – канд. тех. наук, заведующий лабораторией тепловых МУН, Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 121205, Москва, Большой бул., д. 30

e-mail: e.popov@skoltech.ru

Алексей Николаевич Черемисин – канд. тех. наук, профессор, Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 121205, Москва, Большой бул., д. 30

e-mail: a.cheremisin@skoltech.ru

Статья поступила в редакцию 11.02.2024;

Принята к публикации 06.03.2024; Опубликовано 30.03.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Experimental Study of Hydrogen Synthesis under Conditions of a Natural Gas Reservoir

E.D. Mukhina*, P.A. Afanasev, A.Z. Mukhametdinova, A.G. Askarova, E.Y. Popov, A.N. Cheremisin

Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russian Federation

*Corresponding author: Elena D. Mukhina, e-mail: e.mukhina@skoltech.ru

Abstract. This research discusses issues related to hydrogen production, a promising source of “green” energy. Various methods of hydrogen production are considered, along with a new technology for hydrogen synthesis in natural gas reservoirs that has never been implemented before. At the same time, existing published experimental studies indicate a high probability of hydrogen synthesis when steam is injected into oil reservoirs. However, considering that oil is the primary raw material for hydrogen generation, there is high uncertainty about the success of the process in natural gas fields in the absence of residual oil. The experimental study presented in this work aims to justify the possibility of hydrogen synthesis under conditions of a natural gas reservoir. Specially designed reactors filled with different models of

porous media, including the rock of a real gas field, are used for the physical modeling of the process. The process simulates injecting steam into a preheated porous medium mixed with hydrocarbon gas, specifically methane, at a reservoir pressure of 80 atm. The main variable parameters, aside from the type of porous medium, are the temperature and the steam-to-methane ratio in the system. The article presents the results of a series of nine experiments. The gas products were analyzed using a gas chromatograph. At the same time, the properties of rock samples were investigated after each experiment. The results of the experiments reveal patterns of concentration of hydrogen produced depending on the parameters, indicating the high potential of hydrogen synthesis technology under reservoir conditions in natural gas fields.

Keywords: Hydrogen, Steam reforming, Gas reservoir, Natural gas, Methane

Acknowledgments

The present study was supported by the Russian Science Foundation grant No 22-77-10059.

Recommended citation: Mukhina E.D., Afanasev P.A., Mukhametdinova A.Z., Askarova A.G., Popov E.Y., Cheremisin A.N. (2024). Experimental Study of Hydrogen Synthesis under Conditions of a Natural Gas Reservoir. *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 145–153. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.13>

References

- Ahn S.-Y., Kim K.-J., Kim B.-J., Hong G.-R., Jang W.-J., Bae J.W., Park Y.-K., Jeon B.-H., Roh H.-S. (2023). From gray to blue hydrogen: Trends and forecasts of catalysts and sorbents for unit process. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 186, 113635. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113635>
- Askarova A., Afanasev P., Popov E., Mikitin E., Darishchev V. (2023). Application of oil *in situ* combustion for the catalytic methane conversion in the porous medium of the gas reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 220, Pt. A, 111256. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111256>
- Barbier J. (1986). Deactivation of reforming catalysts by coking – a review. *Applied Catalysis*, 23(2), pp. 225–243. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81294-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81294-4)
- Bondarenko T.M., Mukhametdinova A.Z., Popov E.Yu., Cheremisin A.N., Kalmykov A.G., Karpov I.A. (2017). Analysis of changes in Bazhenov formation rock properties as a result of high-pressure air injection based on laboratory modelling data. *Neftyanoe khozyaystvo*, (3), pp. 40–44. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-3-40-44
- Cai L., He T., Xiang Y., Guan Y. (2020). Study on the reaction pathways of steam methane reforming for H₂ production. *Energy*, 207, 118296. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118296>
- Fazlyeva R., Ursenbach M., Mallory D., Mehta S., Cheremisin A., Moore G., Spasennykh M. (2023). In Situ Combustion of Heavy Oil within a Vuggy Carbonate Reservoir: Part I – Feasibility Study. *Energies*, 16(5), 2233. <https://doi.org/10.3390/en16052233>
- Giammaria G., Lefferts L. (2019). Catalytic effect of water on calcium carbonate decomposition. *Journal of CO₂ Utilization*, 33, pp. 341–356. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.06.017>
- Haseli Y. (2019). Criteria for chemical equilibrium with application to methane steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), pp. 5766–5772. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.130>
- Hinokuma S., Shimano H., Matsuki S., Kawano M., Kawabata Y., Machida M. (2016). Catalytic activity and selectivities of metal oxides and Pt/Al₂O₃ for NH₃ combustion. *Chemistry Letters*, 45(2), pp. 179–181. <https://doi.org/10.1246/cl.151031>
- International Energy Agency. (2021). Global Hydrogen Review 2021. 223 p. <https://doi.org/10.1787/39351842-en>
- Isha R., Williams P.T. (2012). Experimental design methodology for optimising catalytic performance of Ni/Ce/α-Al₂O₃ catalyst for methane steam reforming. *Journal of the Energy Institute*, 85(1), pp. 22–28. <https://doi.org/10.1179/174396711X13116932752155>
- Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D. (2010). A Comprehensive Kinetic Theory to Model Thermolysis, Aquathermolysis, Gasification, Combustion, and Oxidation of Athabasca Bitumen. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. SPE-129660-MS. <https://doi.org/10.2118/129660-MS>
- Matus E.V., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Kerzhentsev M.A., Li L., Ismagilov Z.R. (2021). Bi-reforming of methane: Thermodynamic equilibrium analysis and selection of preferable reaction conditions. *Journal of Physics: Conference Series*, 1749, 12023. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1749/1/012023>
- Navarro R.M., Peña M.A., Fierro J.L.G. (2007). Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. *Chemical Reviews*, 107(10), pp. 3952–3991. <https://doi.org/10.1021/cr0501994>
- Serrano D.P., Botas J.A., Fierro J.L.G., Guil-López R., Pizarro P., Gómez G. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials. *Fuel*, 89(6), pp. 1241–1248. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.11.030>
- Singh S., Jain S., PS V., Tiwari A.K., Nouni M.R., Pandey J.K., Goel S. (2015). Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, pp. 623–633. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.040>
- Smith E. K., Barakat S. M., Akande O., Ogbaga C. C., Okoye P. U., Okolie J. A. (2024). Subsurface combustion and gasification for hydrogen production: Reaction mechanism, techno-economic and lifecycle assessment. *Chem. Eng. J.* 480, 148095. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148095>
- Turta A. T., Chattopadhyay S. K., Bhattacharya R. N., Condrachi, A., Hanson, W. (2007) Current status of commercial in situ combustion projects worldwide. *J. Can. Pet. Technol.*, 46(11). pp. 8–14. <https://doi.org/10.2118/07-11-GE>
- Wachter P., Gaber C., Raic J., Demuth M., Hochenauer C. (2021). Experimental investigation on H₂S and SO₂ sulphur poisoning and regeneration of a commercially available Ni-catalyst during methane tri-reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), pp. 3437–3452. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.214>
- Wang W., Olguin G., Hotza D., Seelro M.A., Fu W., Gao Y., Ji G. (2022). Inorganic membranes for in-situ separation of hydrogen and enhancement of hydrogen production from thermochemical reactions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 160, 112124. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112124>
- Yang M., Harding T. G., Chen Z. (2020). Field-Scale Modeling of Hybrid Steam and In-Situ-Combustion Recovery Process in Oil-Sands Reservoirs Using Dynamic Gridding. *SPE Reserv. Eval. Eng.*, 23(01), pp. 311–325.
- Zhao P., Li C., Wang C., Yang M. (2016). The mechanism of H₂S generation in the recovery of heavy oil by steam drive. *Petroleum Science and Technology*, 34(16), pp. 1452–1461. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1204314>

About the Authors

Elena D. Mukhina – PhD, Senior Researcher, Skoltech Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology
30, Bolshoy bul., Moscow, 121205, Russian Federation
e-mail: e.mukhina@skoltech.ru

Pavel A. Afanasev – PhD Student, Skoltech Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology
30, Bolshoy bul., Moscow, 121205, Russian Federation
e-mail: p.afanasev@skoltech.ru

Aliya A. Mukhametdinova – PhD, Senior Researcher, Skoltech Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology
30, Bolshoy bul., Moscow, 121205, Russian Federation
e-mail: a.mukhametdinova@skoltech.ru

Aysylu G. Askarova – PhD, Senior Researcher, Skoltech Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology
30, Bolshoy bul., Moscow, 121205, Russian Federation
e-mail: a.askarova@skoltech.ru

Evgeny Y. Popov – PhD, Head of the Thermal EOR Laboratory, Skoltech Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology
30, Bolshoy bul., Moscow, 121205, Russian Federation
e-mail: e.popov@skoltech.ru

Alexey N. Cheremisin – PhD, Professor, Skoltech Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology
30, Bolshoy bul., Moscow, 121205, Russian Federation
e-mail: a.cheremisin@skoltech.ru

Manuscript received 11 February 2024;
Accepted 6 March 2024; Published 30 March 2024

Георесурсы и филателия: детали бурения

Средствами филателии можно проиллюстрировать некоторые этапы древнего искусства бурения.

Сегодня, когда количество выпущенных в мире марок приближается к полутора миллионам, выбор одновременно выразительных и подробных изображений на марках, где можно было бы рассмотреть интересный элемент узкоспециальной темы, остается не такой уж и большой. Несмотря на развитую полиграфию, способную передать тонкие детали, на марках встречается и низкокачественная печать, и художественная фантазия, и плакатные символы. Оставив символы, поищем возможность полюбоваться подробностями на крохотном листике-миниатюре.

Публикуемая подборка* предполагала отбор экспонатов с наиболее реалистичным изображением во имя попытки нового взгляда на процесс бурения, чтобы специалисту навеять реминисценции о старом знании, а заинтересованному – придать импульс для развития темы.

Начало бурения – колодцы

Сто лет назад стояла терминологическая путаница – «колодец» и «скважина» были синонимами. «Копание» и «бурение» – эти термины встречались в разных описаниях одного и того же процесса.



Израиль, 1949. 70 лет основания г. Петах-Тиква на месте водяного колодца глубиной 28 м в 5637г (1876 г.)

Первые колодцы появились 7–10 тыс. лет назад. Об их значимости свидетельствует библейское упоминание (колодец Якова).



Индия, 2017. Колодец Пушкарини, XIX в. Из серии Ступенчатые колодцы Индии

На рубеже нашей эры (по некоторым источникам – в III в. до н.э.) в Индии уже выкапывались колодцы глубиной 20–30 м для сбора грунтовой и дождевой воды. Как храмы воды с неподражаемой подземной архитектурой ступенчатые колодцы формировались с XVI в. н.э.



Египет, 1995. 75-лет инженерному обществу. Строительные работы в Древнем Египте – разметка, нанесение рисунка долотом

В 4000–6000 лет оценивается возраст колодцев, вырытых до водяных пластов ударным методом в оазисах Древнего Египта. Таким образом, египтяне – конкуренты древних китайцев в историческом первенстве по использованию ударного бурения для добычи воды.

Норвегия, 1999. Исторический договор XIV в. Вход через колодец в рудник по добыче железной руды в XVI в.

Вплоть до XIX в. водяные, соляные, рудные и нефтяные колодцы и шахты копались вручную на сотни метров. Укрепление стен колодца камнями, бревнами или без укрепления – зависело от прочности породы.



Микронезия, 1999. Купон в серии «Наука и техника древнего Китая»

Знакомый из предыдущих публикаций (Георесурсы, №№ 3, 4, 2023) сюжет древней фрески: слева – подъем рассола из скважины, пробуренной ударно-канатным методом бурения.



*Из коллекции В.В. Соколова
e-mail: filagr@list.ru

В отечественной литературе нефте-газо-буровая тема в филателии, как представляется, впервые обозначилась в 1964 г. в отраслевом журнале «Нефтяник», который впоследствии в течение 21 года опубликовал шесть статей коллекционеров – специалистов отрасли (доверимся вниманию профессионала, опубликовавшему список⁴, и будем считать, что если где-то ещё и были бы опубликованы подобные статьи, то они не остались бы незамеченными). В 1981 г. в популярной книге-напутствии² тема бурения была окончательно сформирована как самостоятельное направление в тематическом коллекционировании. В 1997 г. в журнале «Нефть России» была опубликована наиболее проработанная статья, посвященная истории бурения на почтовых марках³. В этих и других статьях и у нас, и за рубежом многие представленные марки в тематических экспозициях часто совпадают, поскольку тема специфическая и выбор марок в ней относительно невелик (в сравнении с такими многотиражными темами как, например, Искусство, Спорт и т.п.).



Италия, 1954. К 700-летию Марко Поло (1254–1324). Карта путешествия. Гашение «Триест-Венецианской дороги»

Венецианский купец, проживший в Китае 17 лет, действительно посещал территорию нынешней провинции Сычуань и по возвращении на родину в своей «Книге чудес света» в 1295 г. описал китайские технические достижения, в т.ч. ударное бурение. Посещая Баку, он в 1273 году описал сбор нефти из полуметровых колодцев.



Эквадор, 1959. 100 лет со дня смерти Александра Гумбольдта (1769–1859)

Александр фон Гумбольдт, чьи книги читал Дарвин и который «знал всё и знал всё основательно» (Гёте), пройдя в экспедиции по России более 15000 км, достиг Алтая и Внутренней Азии, но Китай не посещал, т.к. по инициативе Николая I эта экспедиция финансировалась русским правительством «в интересах науки и страны».

В книге «Путешествие... в 1829 году по Сибири и к Каспийскому морю»¹ имеется написанная академиком Петербургской АН, востоковедом Генрихом-Юлиусом Клапротом (1783–

1835) глава «Добавления о Китае и Японии» с описанием процесса ударного бурения бамбуковыми трубами на соль и газ в бассейне р. Сычуань в Китае. Эти добавления, вероятно, и послужили причиной возникновения версии, что А. Гумбольдт описывал бурение в Китае.

Подъемные устройства: шадуф, он же журавль и простейшая тренога – прообразы буровой вышки



Нигер, 1926



Китай (Тайвань), 1995



Ирландия, 1981

Иллюстрация некоторых принципов разрушения пород в бурении

Дробяще-скальвающее воздействие

Так разрушаются породы при ударном бурении.

Каменное рубило, рога животных, металлическое кайло – этапы долгого исторического пути к изобретению ударного долота.



Боливия, 1925



Германия (Саар), 1948

Режущее воздействие для разрушения породы

В XV веке н.э. уже описывались шнековые и лопастные долота буров для мягких пород. Их описал великий Леонардо.

В Германии ударное бурение впервые применено в 1834 г.

¹Из коллекции В.В. Соколова
e-mail: filagr@list.ru

Как рассказал Марко Поло, ударное бурение было изобретено в Китае, но в Европе оно не прижилось. В древние времена на Апшеронских естественных выходах нефти выкапывались неглубокие ямы-копанки для сбора нефти. К концу XVI в. там уже вручную копали колодцы глубиной до 35 метров. В выпуске журнала «Георесурсы» №4, 2023 упоминалась скважина на сланцевый газ на берегу оз.Эри, которая в 1821 году не оказалась «первой в мире», поскольку была вырыта вручную и по существу была колодцем глубиной 8,2 м.

В России ручные буры в начале применяться на рубеже XVIII–XIX веков в разведке на уголь. В летописи Тамани упоминается применение ручного бура в нефтеразведке в 1835 г. (встречается дата 1833 г.)

Промышленная эпоха обозначила новые критерии в соревновании на «первую в мире пробуренную скважину». Первый механический двигатель – паровая машина, детище капиталистической гонки – предопределил новые правила. Два основных критерия – машинный привод и промышленная добыча – определяют пионера в бурении. Теперь Первая В Мире Скважина должна быть механизированной, а добыча – коммерческой. Под новые правила подпадали нефтяные скважины.



СССР, 1934 г. 10 лет советской авиации. Самолет АНТ-9 над нефтепромыслами Биби-Эйбат

Впервые механизированное бурение ударным способом проведено на скважине рядом с Баку (Биби-Эйбат). В 1844 г. инициатором бурения скважины с целью углубления нефтяного колодца стал чиновник горного ведомства Ф.А. Семенов. В разных источниках указывается разное назначение скважины – разведочная, углубительная для нефтяных колодцев, просто пустая... В 1848 г. скважина была пробурена до 21 м и оказалась «сухой». По-видимому, недостаточный авторитет стал причиной прекращения финансирования подобного бурения⁵.

Польша, 2022. К 200-летию Игнация Лукасевича (1822–1882). На купонах – портрет, керосиновая лампа, ручная установка ударного бурения

Установка реконструирована для музея нефтегазовой промышленности Польши (www.bobrka.pl) на первом польском нефтяном месторождении Бурбка. Ручная ударная буровая установка приводилась в движение четырьмя рабочими. Слева от ручного ворота для спуско-подъемных операций – наклонный балансир.



Как утверждается, на этом месторождении в 1854 году была вручную вырыта первая в мире (пожалуй, в Польше) нефтяная скважина, (т.е. шахта) 1,2 м x 1,2 м глубиной 49 м. В 1862 г. с помощью этой ударной установки забой был углублен до 150 м (по некоторым данным – до 208 м).

Игнаций Лукасевич – известное имя в истории нефтяной промышленности. Ему посвящены выпуски марок в Польше и Армении и памятная монета в Польше.



Тринидад и Тобаго, 1987. 150-летие Банка Республики

У председателя банка, поклонника регги, прадед был среди первооткрывателей нефти, чем и объясняется выбор сюжета марки.

Геолог Абрахам Гесснер (в 2000 г. в Канаде ему посвятили марку), придумавший слово «керосин», в 1865 г. исследовал остров и отметил выделения нефти у его берегов. Рядом с берегом уже было известно асфальтовое озеро Пич-Лейк (марка с озером – в выпуске журнала «Георесурсы» №2, 2023) – крупный источник асфальта для всего мира. Геологическая логика подсказывала: надо бурить! В 1857 г. ударным способом в местечке Ла-Бреа пробурена первая скважина на 85 м.

На изображенной буровой на соседнем нефтяном месторождении острова (рядом с асфальтовым озером нет железной дороги) виден балансир (отмечен стрелкой).



Перу, 1936. Нефтяной фонтан в провинции Талара

Первая нефтяная скважина в Перу пробурена в 1850 г. в провинции Талара на 200 метров ударно-штанговым методом.

Изображенная скважина бурилась в конце 1880-х годов. Внизу справа виден балансир с приводом от паровой машины. Буровая – без сплошной обшивки для предотвращения разлёта и удобного сбора выброшенной фонтаном нефти, что говорит о наличии противовыбросового оборудования и что фонтан – аварийный.

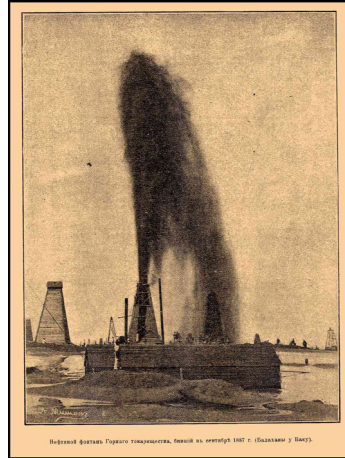
⁵Из коллекции В.В. Соколова
e-mail: filagr@list.ru

Считается, что с 1879 года усилиями новообразованного «Т-ва бр. Нобель» наступил золотой век русской нефтяной промышленности. И лишь спустя более 40 лет после создания нефтяной империи (национализированной декретом 1918г.), соединившей все регионы России, этот экономически важный период истории был удостоен отражения на почтовых марках: самая первая (а также вторая) «нефтяная» почтовая марка, а потому и самая известная, выпущена в октябре 1921 г. в Социалистическом Азербайджане.

Балаханы, сентябрь 1887.

Фото А. Мишона

Знаменитый «Бешенный фонтан» «Бакинского Горного т-ва» Счастливецва С.И. Фонтан достигал в высоту 130 м (по некоторым сведениям – 611 м) и бил 3 месяца. После долгих неудачных попыток уже истощенный фонтан удалось обуздать. Эпичным зрелищем аварии очень впечатлился Бенедикт Телингатер, популярный график и автор первого герба Аз. ССР.



Азербайджан, 1921

На первой в мире нефтяной марке – деревянная буровая в сплошной деревянной обшивке, предназначенной для ограничения разлета фонтанирующей нефти.

Эта марка с рисунком Бено Телингатера впервые обозначила в филателии нефтебуровую тему.

Азербайджан, 1922

Надпечатка нового номинала на второй нефтяной марке 1921 г.

На второй нефтяной марке – лес буровых на Бакинских нефтепромыслах на рубеже веков.

Часть марок с небольшим номиналом из-за инфляции переоценивалась надпечаткой нового номинала, а часть была изъята из обращения, и много экземпляров сохранилось до наших дней в отличном качестве.



Азербайджан,

20-е годы

Фантазийная, возможно, нелегальная марка.

Марка не входит в каталоги, а здесь помещена, как любопытный артефакт с интересным сюжетом по нашей теме.



Азербайджан, 1994. 115 лет товариществу братьев Нобель

Единственным способом сбора фонтанирующей нефти было вычерпывание ее ведрами из чана или озера, заранее обвалованного вокруг буровой и розлив в бочки.

В 1872 г. в США 1 бочка (160 л) принята единицей измерения нефти и распространилась по миру.

На марке на двух буровых видны наклонные туннели для отвода нефти. Такая конструкция, как ненадежная, при фонтанной добыче применялась нечасто, а после изобретения в 1882 г. превентора постепенно отпала необходимость и в них, и в сплошной обшивке буровых.



Россия, стандарт. вып. 1907 г.

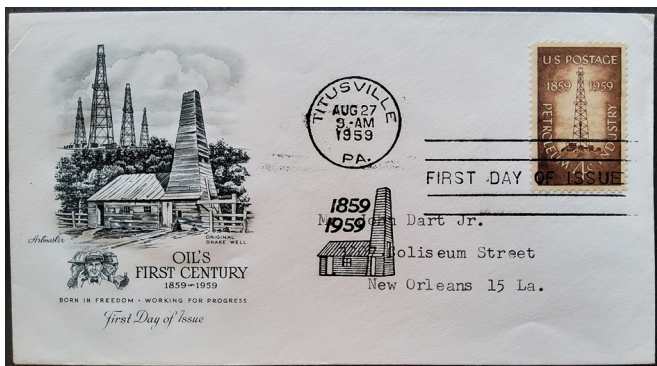
Фотографии и рисунки бакинских нефтяных промыслов, фонтанов и пожаров с позирующими на их фоне людьми часто публиковались в книгах, изображались на почтовых открытках.

Нефтяная тема на открытке, оплаченной в Баку российскими марками и прошедшей почту в 1907 году (так называемая «цельная вещь»), в коллекции – почетный экспонат, предшествующий выходу первой нефтяной марки в 1921 г.

Как видно, в Азербайджане, а также в Грузии, входившими в ЗСФСР, выпускались собственные марки, которые

имели одновременное хождение с российскими. Динамика роста номиналов представленных марок (1907 г.- копейки, 1921 г. – рубли, 1922 г. – десятки тысяч рублей) позволяет судить об уровне инфляции в период Гражданской войны.

После «нефтебуровых» марок в мире стали выпускаться марки, посвященные бурению на соль, воду, лед, вне Земли и др. Такое разнообразие позволило теме бурения отделиться от нефтяной.



США, 1959. Конверт Первого дня к 100-летию нефтяной промышленности США с гашением в Титусвилле

На марке (тираж 116 000 000 экз.) – символическая вышка, но подробный рисунок на конверте сделан с реальной фотографии скважины Эдвина Дрейка – первой в мире, пробуренной в 1859 г. ударным способом с приводом от паровой машины на глубину 21 м для промышленной добычи нефти с дебитом 5 м³/сут. Небольшая буровая обшита сплошными стенами, что говорит о том, что нефть на ней добывалась опасным открытым способом.



Гвинея, 2009

Пожар на скважине «Полковника» Дрейка произошел в октябре 1859. К 1866 г. Дрейк потерял всё свое состояние, а к 1871 году добыча и торговля нефтью превратилась в крупный биржевой бизнес.

История скважины много и подробно описана. На месте реконструированной буровой с 1934 года работает музей нефти.



В определении хронологии многих событий существуют сложности из-за отсутствия ранних документов, о чем упоминается в исторических исследованиях⁵. Точкой отсчета в России для знакового события был принят 1864 год, когда на Кубани произошел нефтяной фонтан. В связи с принятием этой даты существуют авторитетное опровержение⁶. В действительности в этом году безрезультатно закончились буровые работы приглашенными американскими буровыми бригадами. В 1865 г. началось бурение собственными силами. С организацией работ связаны имена «чиновника особых поручений» полковника А.Н. Новосильцева и горного инженера Ф. Кокшуля. 15 февраля 1866 г. из скважины № 1 с глубины 37,6 м. ударил первый в России нефтяной фонтан.

В 1964 году было торжественно отмечено 100-летие нефтяной и газовой промышленности СССР. В этом году в СССР было выпущено 10 марок с нефтяными мотивами, но марки по случаю 100-летия не выпускались. Заслуженным работникам отрасли вручались памятные значки.

С 1965 г. празднуется День работников нефтяной и газовой промышленности, который отмечен в филателии СССР тремя конвертами с примитивными плакатными рисунками. «Грустная история»**



Туркменистан, 1994. «115 лет Т-ву братьев Нобель». Буровая на п-ове Челекен на берегу Каспия

Ударное бурение на нефть на глубины 20–40 м здесь началось в 1876 г., т.е. до прихода Нобелей. На месторождении работало около 20 фирм. В 1911 г. Нобели на Челекене достигли рекордного забоя – 500 м.

В СССР агитплакаты на челекенских нефтепромыслах гордо цитировали свидетельствовавшие о внимании слова В.И.Ленина «Как дела с челекенской нефтью и нефтью вообще.» (ПСС, 5 изд., т. 51)



Венесуэла, 1978.

К 100-летию нефтяной промышленности

Долото и стилизованная карта штата Тачира, где в 1878 г. было открыто первое нефтяное месторождение Венесуэлы.

Единственная марка, где подробно представлен ударный породоразрушающий инструмент – долото, штанга, замок. Долото на рисунке предназначено для долбления в твердых породах, поскольку угол приострения равен 110°.



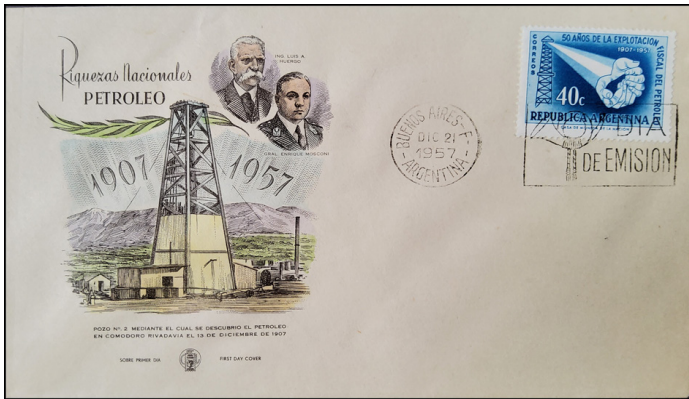
Индонезия, 1985. 100 лет нефтяной промышленности

Первая нефть была получена в 1885 г. на севере Суматры с глубин до 120 метров.



Египет, 1986. 100 лет первой нефтяной скважине в районе Джамса на побережье Красного моря

** «Грустная история» – пометка императора Александра II на докладной записке министра внутренних дел Петра Валуева (1814–1890) «Общий взгляд на положение дел в Империи с точки зрения сохранения внутренней безопасности государства», где приводится характеристика российского чиновничества⁶.



Аргентина, 1957. Конверт Первого дня к 50-летию коммерческой добычи нефти, погашенный в Буэнос-Айресе. Событие отмечалось под девизом «Нефть – национальное богатство», который проиллюстрирован на марке символом «Руки, дающие богатство народу»

Скважина №2, изображенная на конверте и марке, в 1907 году бурилась на воду и неожиданно дала нефть с глубины 535 м. С этого дня месторождение Комодоро-Ривадавия стало главной топливной базой Аргентины. Управляющим месторождения был Луис Аугусто Уэрго (1837–1913) – первый аргентинский инженер и ученый (в его честь отмечают День инженера), – создатель множества проектов по борьбе с наводнениями, мостов, портов. Второй портрет – генерал Энрико Москони (1877–1940), инженер по строительству дамб и речных стоков, в 1922 стал первым президентом государственной нефтегазовой компании Аргентины. На месте скважины с 1987 года работает музей нефти.



Аргентина, 2007. 100-летие открытия нефти
Фото скважины-первооткрывательницы с рабочими из числа буров-переселенцев, бежавших из ЮАР от концлагерей.



Нидерланды, 2002. Соляная скважина

В 1886 г. при бурении на воду была обнаружена каменная соль. Первая промышленная скважина в г. Хенгело по добыче соли из соляного раствора с глубины 350 м пробурена в 1918 г. ударным способом.



Польша –
Генералгубернаторство
(германская оккупация), 1944 г.

Деревянная буровая ударного бурения с очертаниями, характерными в начале XX века для конструкций буровых некоторых восточно-европейских стран.

Замбия, 1983.
Бурение в 1926 г.
Из серии «Первые паровые машины»

Самая распространенная портативная буровая установка ударно-канатного бурения на глубины до 250 м компании Star Drilling Mashine Co. с приводом от паровой машины. Идет просеивание извлеченной из желонки пробы при поиске меди под руководством геолога (в голубой рубашке) из Anglo-American Corp.



Иордания, 1972.
Из серии «Жизнь в арабской пустыне»

Извлечение шлама из желонки. На мачте передвижной буровой установки Висугус-Ерие нет растяжек, следовательно, идет бурение на небольшую глубину, о чем

свидетельствует и отсутствие запаса бурильных труб – только несколько желонки.

Всего несколько десятилетий на рубеже XIX–XX веков потребовалось, чтобы ручной сбор известного тысячелетиями природного лечебного «масла Сенеки» превратился в крупномасштабную нефтяную индустрию. В этот период три страны находились в авангарде развития нефтяной промышленности – США, Канада, Россия. Это выражалось в увеличивающихся объемах добычи и переработки нефти. Удобная, доступная и максимально энергоёмкая субстанция стала мерилем могущества страны. С развитием многих направлений деятельности – геологии, материаловедения, двигателестроения, законодательства и других сфер деятельности, напрямую связана техника бурения, о которой нам ещё напомнят почтовые марки.

¹ Путешествие барона Александра Гумбольдта, Эренберга и Розе, в 1829 году по Сибири и к Каспийскому морю. С.-Петербург: Типография Снегирева и К°, 1837. <http://elib.uraic.ru/handle/123456789/40144>

² Копылов В.Е. Бурение?.. Интересно! М.: Недра, 1981.

³ Соколов В.Я. Краткий курс истории бурения, написанный... почтовыми миниатюрами. «Нефть России», 1997, №7.

⁴ Копылов В.Е. Окрюк памяти. Кн. 2. Тюмень.: Слово, 2001.

⁵ Мазур И.И., Лобов А.Г. Нефть и газ. Мировая история. М.: Елима, 2004, 90 с.

⁶ Матвейчук А.А. Первый нефтяной фонтан в России. «Нефть России», № 2, 2006.

⁷ Коршак А.А. История нефтегазового дела. М.: Инфра-Инженерия, 2022.

⁸ История российской нефти. М.: Просвещение, 2023.

⁹ «История нефти» Сэмюэля Т. Писа. petroleumhistory.org