

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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

ГЕОРЕСУРСЫ

www.geors.ru

Т. 26. № 2. 2024

GEORESURSY

GEORESOURCES. SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

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 K1)

Главный редактор

А.В. Соколов, ООО «ПЕТРОГЕКО»
Нижевартовск, 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. Лутфуллин, ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, Альметьевск, Россия
А.А. Нежданов, Западно-Сибирский научно-исследовательский институт геологии и геофизики, Тюмень, Россия
В.В. Силантьев, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия
К.О. Соборнов, ООО «Северо-Запад», Москва, Россия
М.Ю. Спасенных, Сколковский институт науки и технологий, 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»
Т. 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
Научный редактор: Г.И. Мухамадуллина; специалист по компьютерной верстке: И.С. Абросимова; специалист по переводу: А.В. Муравьев; веб-редактор: А.П. Сабиров

Адрес редакции и издателя

Россия, 420087, Республика Татарстан, 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 30.06.2024. Тираж 1000. Цена: бесплатно.
Отпечатано в АО «Издательский Дом «Казанская Недвижимость».
Россия, 420029, Республика Татарстан, 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

Условия образования горючих сланцев Волжского бассейна с учетом их металлоносности на рений и другие ценные элементы 3
В.С. Илясов, В.Н. Староверов, В.Н. Илясов

Геохимические и изотопные характеристики магматических пород массива Гора Рудная (Южная Якутия): источники и условия формирования 17
В.Е. Гузев, В.И. Леонтьев, Б.В. Беляцкий, А.В. Терехов, А.В. Молчанов

Особенности распределения редкоземельных элементов в углях Дальнего Востока России 34
В.И. Вялов, А.В. Наставкин, Е.П. Шишов, А.А. Чернышев

Вероятностный анализ геолого-структурных перспектив нефтегазоносности Западной Якутии с применением трехмерной эмпирической модовой декомпозиции потенциальных полей 53
Д.Ф. Калинин, А.С. Долгаль, В.А. Ворошилов

О связи коэффициента Пуассона с геофизическими характеристиками горных пород 69
Д.В. Шустов, Ю.А. Кашиников, А.Э. Кухтинский, А.А. Ефимов

Влияние геолого-технологических параметров на эффективность кислотных обработок в карбонатных коллекторах: экспериментальное и статистическое исследование 76
В.А. Новиков, Д.А. Мартюшев

О методике температурных исследований в буровых скважинах прецизионными термометрами 92
Д.Ю. Демежко, Б.Д. Хацкевич, Н.Р. Факаева, А.А. Горностаева

Усовершенствование технологии количественной оценки притока в горизонтальных стволах по аномалиям калориметрического смешивания 99
М.И. Кременецкий, Е.В. Бакинова, Н.Н. Никонорова, В.В. Соловьева

Моделирование гидрогеохимических процессов взаимодействия диоксида углерода с пластовой водой и минералами породы при повышении нефтеотдачи и подземном захоронении 114
Д.С. Климов, И.М. Индрупский, Ч.А. Гарифуллина, И.И. Ибрагимов, А.А. Лутфуллин, Б.Ф. Закиев, Ф.М. Ахметзянов

Моделирование процесса очистки подземных вод от растворенных нефтепродуктов при использовании биотехнологических методов 124
Н.Г. Максимович, А.Д. Деменев, В.Т. Хмурчик, О.А. Березина, А.В. Мухаметдинов

Опоки: полиморфный состав, генезис и проблемы их изучения 135
П.В. Смирнов

Условия образования горючих сланцев Волжского бассейна с учетом их металлоносности на рений и другие ценные элементы

В.С. Илясов^{1*}, В.Н. Староверов², В.Н. Илясов³

¹ООО «Газпромнефть-Ямал», Тюмень, Россия

²АО «НВНИИГТ», Саратов, Россия

³ООО «Перелюбская горная компания», Саратов, Россия

Волжские горючие сланцы расположены на Русской платформе и являются возможным нетрадиционным и перспективным источником рения и других ценных металлов. Концентрации рения на уровне промышленных типов руд выявлены на Перелюбском и Коцебинском месторождениях. Проведен комплекс литологических и геохимических исследований волжских горючих сланцев. На основании полученных данных можно предположить, что металлоносность этих сланцев связана с влиянием вулканизма и аноксических условий при осадконакоплении. Установлены основные критерии, по которым можно прогнозировать высокие концентрации рения в волжских горючих сланцах: содержание $C_{ор}$, молибдена, показатель DOP_R . В результате анализа данных для Перелюбского и Коцебинского месторождений выделены перспективные пласты для выявления промышленных концентраций рения.

Ключевые слова: горючие сланцы, Волжский бассейн, металлоносность, вулканизм, аноксические условия, рений

Для цитирования: Илясов В.С., Староверов В.Н., Илясов В.Н. (2024). Условия образования горючих сланцев Волжского бассейна с учетом их металлоносности на рений и другие ценные элементы. *Георесурсы*, 26(2), с. 3–16. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.3>

Введение

Рений является чрезвычайно редким рассеянным металлом, его кларк в земной коре в 4,4 раз меньше золота (Овчинников, 1990). Он обладает уникальными каталитическими и жаропрочностными свойствами, обуславливающими его применение в различных областях промышленности: машиностроении, авиации, космической промышленности, переработке углеводородов и др. Основным его сырьевым источником в Российской Федерации считаются ренийсодержащие вольфрам-молибденовые (0,03 г/т Re), молибденовые (0,02 г/т), медно-порфиновые (0,11 г/т) месторождения и некоторые другие. Однако из этих источников, запасы которых по категории $A+B+C_1$ составляют всего 9,3 т, по категории C_2 – 328,7 т, забалансовые – 130,6 т, он до сих пор не извлекается. При переработке молибденовых руд Сорского месторождения рений извлекался в молибденовый концентрат, при последующей переработке которого на ферросплавном заводе он полностью теряется с отходами производства, а другие указанные ренийсодержащие объекты не обрабатываются¹.

В России обнаружены собственные месторождения рения, в частности Брикетно-Желтухинское месторождение,

где содержание рения составляет 1,35 г/т. Кроме того, в Сахалинской области существуют вулканические выбросы, где динамические запасы рения по категории C_2 достигают 36,7 т в год на рудопроявлении вулкана Кудрявый².

Исследование проблемы рудогенеза и оценка потенциальной промышленной ценности рения и связанных с ним ценных металлов в нетрадиционных источниках сырья, таких как черные сланцы, являются актуальными на сегодняшний день задачами.

Одним из вероятных нетрадиционных источников минерального сырья на рений являются волжские горючие сланцы. На Орловском, Кашпир-Хвалыньском, Перелюбском, Коцебинском месторождениях, разрезе «Городищи» Ульяновского месторождения Волжского сланцевого бассейна отмечались высокие концентрации рения: от 0,01–0,19 г/т, а в единичных штучных пробах достигали 1 г/т (Енгальчев, 2019; Илясов и др., 2017; Самойлов и др., 2018). Поэтому на сегодняшний день горючие сланцы Волжского бассейна рассматриваются как возможный перспективный источник некоторых стратегических видов минерального сырья: рения и других остродефицитных (критических) металлов в России.

Многими исследователями отмечена взаимосвязь условий образования черных сланцев и осадения в них

* Ответственный автор: Валерий Сергеевич Илясов
e-mail: 230989@list.ru

© 2024 Коллектив авторов

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

¹ Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1 января 2019 г.

² Протокол ЦКЗ Министерства природных ресурсов России от 8 июля 2002 г.

различных металлов (Самойлов и др., 2018; Енгалычев, 2019; Илясов и др., 2022).

Согласно (Юдович, Кетрис, 1988; 2011), формирование горючих сланцев на этапе седиментогенеза и раннего диагенеза обусловлено следующими тремя факторами.

1. *Объем поступления терригенного материала (S)* из источников сноса в период формирования сланценовой толщи. На примере Волжских горючих сланцев объем поступления терригенного материала характеризуется зольностью горючих сланцев, содержанием глинистой фракции, также при увеличении объема терригенного материала количество аглютинирующих форм организмов резко возрастает на фоне содержания секретионных (Илясов, 2020).

2. *Биопродуктивность бассейна (P)*, связанная с обильным привносом биофильных элементов (P, N, Fe, C, Si и др.) и органического вещества (ОВ) континентального генезиса.

3. *Фоссилизация органического вещества (F)*, обусловленная развитием аноксических условий на границе вода – осадок в процессе седиментогенеза и раннего диагенеза и консервацией ОВ. Индикатором развития аноксических условий служат наличие пирита, заморов молодости аммонита (Илясов, 2020), высокая степень сохранности ОВ, показатель DOP_R (степень пиритизации железа) и содержание Мо (Юдович, Кетрис, 2011). Показатель DOP_R определяется по формуле: $DOP_R = Fe_{pyr} / Fe_R$, где $Fe_R = Fe_{pyr} + Fe_{HCl}$. Для суобсидических, аноксически и эпизодически эквискинных значения DOP_R лежат в диапазоне 0,55–0,93 (Юдович, Кетрис, 2011).

Многие исследователи (Юдович, Кетрис, 2011; Hade, Soesoo, 2014; Hatch, Leventhal, 1992; Hints et al., 2014b; Voolma et al., 2013) связывают высокое содержание рения и других металлов в горючих сланцах с высокой степенью фоссилизации ОВ, т.е. с преобладанием фактора F . Это объясняется тем, что в низших степенях окисления Re сульфогидрилен (реагирует с сульфатными группами – SO_3H) и практически не способен к миграции, тогда как в окислительной среде (в виде перренат-иона) он легко растворяется и труднее сорбируется в осадке. В современных осадках океана рений накапливается только в восстановительных обстановках. Он извлекается из наддонных и иловых вод и фиксируется в форме слаборастворимых соединений, где Re находится в низших валентностях (Юдович, Кетрис, 2011).

В работе (Батулин, 2017) по данным, полученным в результате анализа 15 образцов, отобранных из углеродистых прослоев Черного, Балтийского, Каспийского морей, шельфа Калифорнии, Намибии, Перу и Чили, установлен высокий уровень корреляции рения с молибденом (0,73), никелем (0,64) и ванадием (0,58) в современных и древних углеродистых осадках.

В качестве примера сланцев с повышенными концентрациями рения приведем тремадокские черные сланцы формации Тюрисалу (Türisalu). Они представлены протяженными по латерали силикатными породами с высоким содержанием ОВ, залегающими в районах Норвегии, Дании, Южной Швеции, Эстонии и Ленинградской обл. до р. Сясь (Вялов и др., 2013). Характеризуются высоким содержанием урана (169 г/т), ванадия (1615 г/т), молибдена (413,5 г/т), рения (до 0,77 г/т) (Вялов и др., 2013)

и других металлов. Согласно данным по содержанию редокс-элементов (Mo, U, S, V) и акцессорных минералов-индикаторов (пирита и марказита), сланцы формировались в условиях мелководной обстановке при широком развитии аноксии в придонной части бассейна (Hints et al., 2014a).

В работе (Hints et al., 2014a) отмечена высокая степень корреляции между содержанием ванадия, молибдена и ОВ. Данными анализа кернового материала из двух скважин подтверждено, что процесс удаления (изъятия) металлов из морской воды в основном контролировался истощением запасов кислорода в морской воде с последующим развитием аноксических условий ниже придонной зоны и разделением вода/осадок (в иностранной литературе применяется термин sediment – water interface (SWI)), а также с биodeградацией ОВ, иными словами, развивался процесс органо-металлического комплексирования.

В качестве вероятного условия накопления металлов в черных сланцах также надо рассматривать позицию, степень развития и устойчивость хемоклина (слой водной толщи с резким изменением химического состава воды) (Hatch, Leventhal, 1992), участие в процессах седиментогенеза микробиологических остатков, биотурбацию и процессы переотложения осадков (фактор S).

Повышение содержания молибдена может быть связано с эпизодами эффективного «захвата» (улавливания/извлечения) металлов с помощью оксигидроксидов марганца и железа под влиянием аноксических условий и флуктуаций хемоклина в течение начальной фазы трансгрессии (Algeo, Tribovillard, 2009).

Кроме того, отметим, что уровень первичной продуктивности бассейна был обусловлен высоким содержанием фосфатов и эффективным «рециклингом» в условиях мелководья (Илясов, 2020). Увеличение концентрации ванадия может быть связано с периодическими колебаниями содержания питательных веществ и изменениями палеопродуктивности бассейна (фактор P) (Hints et al., 2014b).

На основании вышеизложенного (Hints et al., 2014a) выдвинуто предположение, что черные сланцы формации Тюрисалу образовались в результате интенсивного поступления терригенного вещества из источников сноса и при условиях высокой первичной биопродуктивности, которая поддерживалась рециклингом, отмечено также периодическое развитие аноксических условий. Установлено влияние всех трех факторов на развитие металлоносности горючих сланцев, решающую роль при этом играл фактор F (Voolma et al., 2013).

В работе (Hatch, Leventhal, 1992) металлоносность позднекаменноугольных пенсильванских горючих сланцев также была связана с условиями образования сланценовой толщи, а именно с развитием аноксических условий и стратификацией водной толщи (разделением водной толщи водоема на слои различной плотности и температуры). Увеличение металлоносности напрямую связано с содержанием ОВ в образцах горючих сланцев. В результате оценки показателя DOP_R установлено, что к периодам развития максимальной аноксической обстановки относятся горючие сланцы не только с наиболее высоким содержанием ОВ, но и с высокой металлоносностью. Таким образом, можно сделать вывод,

что ключевую роль в развитии металлоносности горючих сланцев играет фактор F .

Действительно, в работе (Енгальцев, 2019), посвященной волжским горючим сланцам Кашпирского месторождения, отмечалось, что с ростом содержания ОБ увеличивается содержание рения.

В изученных пробах горючих сланцев Волжского бассейна, обогащенных рением, зафиксированы повышенные содержания следующих элементов (г/т): Мо 28–260, V 77–553, Ni 25–340, Co 2–30, Zn 22–730, Ag 0,59–0,84, Se 34 (Самойлов и др., 2018).

На основе имеющихся данных о металлоносности горючих сланцев Волжского бассейна авторами работы (Самойлов и др., 2018) сделаны предварительные выводы об ассоциации рения с молибденом, ванадием, никелем, селеном и прямой связи с содержанием ОБ.

Отметим, что геологические причины (условия осадконакопления (сланцеобразования), особенности геологической истории, геохимическая специализация и металлогения региона), обусловившие металлоносность горючих сланцев, их рениевого оруденения и типа руд, остаются до сих пор малоизученными. Выявление и анализ этих причин и стали целью настоящей работы, как результат – прогнозирование возможности рениевого оруденения в пластах горючих сланцев на Перелюб-Благодатовской площади на качественном и количественном уровнях.

Объектом исследования явились позднеюрские волжские горючие сланцы на Перелюб-Благодатовской площади.

Для достижения поставленной цели настоящего исследования необходимо было изучить:

- вещественно-петрографический состав горючих сланцев с выделением их литотипов, благоприятных для повышенной металлоносности, и возможных минеральных признаков проявлений вулканизма (источника рения);
- геологические особенности (область сноса, геохимическая специализация, металлогения, вулканизм) региона;
- условия образования горючих сланцев, формирования их металлоносности;
- распределение ОБ ($C_{\text{орг}}$) и элементов-индикаторов рения (Мо, V), также Ni и др. по пластам горючих сланцев в стратиграфическом разрезе по скважинам.

Материалы и методы

При изучении сланценосной площади Перелюб-Благодатовской площади использованы фондовый материал по результатам выполненных работ поисково-оценочного этапа и детальной разведки на месторождениях Перелюб-Благодатовской площади, макроописания 125 пог. м керна и разрезов, выполненные нами в процессе полевых и камеральных работ, отобрана 21 керновая проба и 4 штуфных проб.

Для исследований применялся комплекс методов: дифрактометрический, электронно-микроскопический, а также анализ минералого-петрографического состава пород в шлифах.

1. Описание шлифов (109 обр.) производили с использованием микроскопа AxioLab A1 POL (Carl Zeiss

Microscopy GmbH, Германия), для фотографирования шлифов применялась камера Canon 650D (Canon, Япония).

2. Электронно-микроскопическое исследование 5 обр. (18 снимков) горючих сланцев из керна скв. № 559 Перелюбского месторождения и шахты Кашпир-Хвалынского месторождения выполнено в Воронежском государственном университете с помощью электронного микроскопа Jcol 6380-LV (JEOL, Япония). Использовался также микрозонд JNCA-250 (Oxford Instruments, Великобритания).

3. Пиролитическое изучение 18 обр. керна материала с Перелюбского (скв. № 559) и Коцебинского (скв. № 133) месторождений на установке Rock Eval 6 (Vinci Technologies, Франция) выполнено в лаборатории нефтяной геохимии и гидрогеологии АО «Нижевожский научно-исследовательский институт геологии и геофизики».

4. Систематизированы результаты детальных химических анализов Перелюбского и Коцебинского месторождений: содержание основных химических элементов, микроэлементов и металлов. Выполнено всего 137 анализов (данные взяты из (Букина и др., 1985; Илясов, 2020)).

5. Обработаны результаты дифрактометрического анализа керна материала скв. № 1038 Коцебинского месторождения, скв. № 559 Перелюбского месторождения и шахты Кашпир-Хвалынского месторождения (96 обр.) (данные взяты из (Илясов, 2020)).

Кроме того, проведены геологическое изучение, геохимический и металлогенический анализ сланценосной площади, описание условий юрского осадконакопления (сланцеобразования).

Характеристика объекта исследований

Перелюб-Благодатовская площадь (рис. 1) расположена на территории Саратовской, Самарской, Оренбургской областей, а также Республики Казахстан в пределах Бузулукской впадины в средней части Волжского сланценосного бассейна.

Площадь включает в себя два крупных месторождения горючих сланцев: Перелюбское и Коцебинское. Месторождения были открыты в 30-е годы XX в., поисково-оценочные и разведочные работы были выполнены в 80-е годы ПГО «Нижевожскгеология».

Сланценосная толща приурочена к отложениям среднего подъяруса волжского яруса поздней юры, зоны *Dorsoplanites panderi* (Рогов, 2013), и содержит в своем составе до 10 пластов горючих сланцев мощностью от 0,6 до 4,2 м. Глубина залегания сланценосной толщи варьируется от 0,6 до 150 м, мощность до 100 м.

Литологически сланценосная толща Волжского бассейна представлена переслаиванием глинисто-карбонатных пород и горючих сланцев. Доминируют терригенные разности, реже карбонатные, в единичных случаях выделяются породы с желваками фосфоритов. Преобладающую роль играет целый комплекс минералов, таких как иллит, хлорит, смектит, кварц, полевые шпаты, кальцит, пирит. Органическая составляющая представлена преимущественно веществом сапропелевой природы – коллоальгинитом, также присутствуют кокколиты (Букина, 2013; Илясов, 2020; Илясов и др., 2022; Барышникова, 2004). В настоящей работе рассматриваются результаты, полученные при изучении

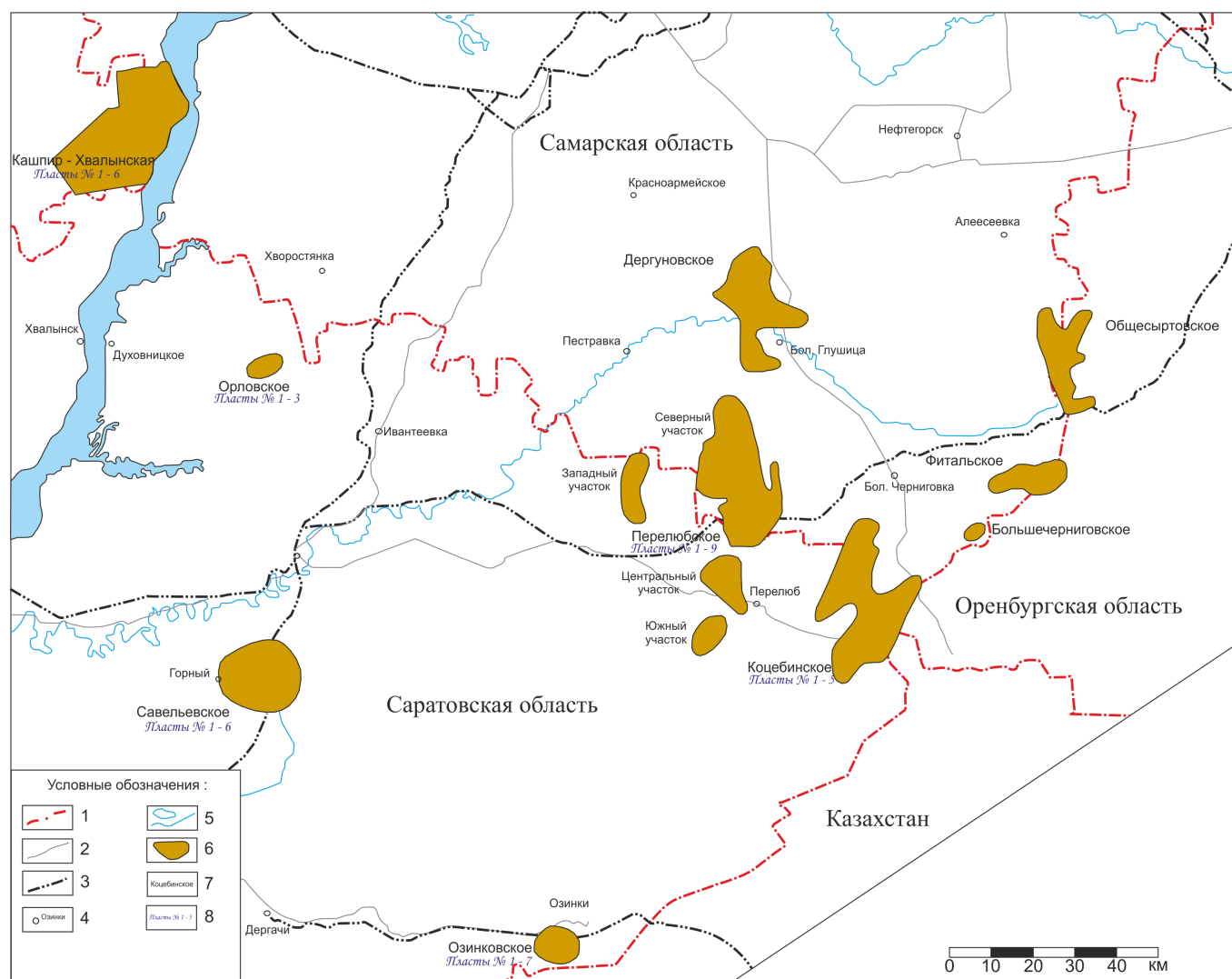


Рис. 1. Обзорная схема месторождений горючих сланцев Волжского сланценосного бассейна, по материалам (Самородов и др., 1983). Условные обозначения: 1 – административные границы; 2 – автомобильные дороги; 3 – железные дороги; 4 – населенные пункты; 5 – гидросеть; 6 – месторождения; 7 – название месторождения; 8 – количество продуктивных пластов

скв. № 1038 Коцебинского месторождения и скв. № 559 Перелюбского месторождения и шахты месторождения Кашпир-Хвалынской площади.

На рис. 2 представлена стратиграфо-корреляционная схема Перелюб-Благодатовской площади.

На Коцебинском месторождении в скв. № 1038 выделено пять пластов горючих сланцев, в единичных скважинах вскрыт шестой пласт. Пласты разделены известковой или сапропелевой глиной (Букина, 2013; Илясов и др., 2022). Общая мощность сланценосной толщи составляет 28,79 м. Пласты характеризуются как простым (монокристаллическим), так и сложным строением, «пачки» горючих сланцев разделенные сапропелевыми или известковыми глинами. Перечисленные ниже пласты горючих сланцев являются наиболее перспективными по технологическим параметрам сырья (выход жидких УВ, %; зольность, %; теплота сгорания, МДж/кг):

- пласт № 1 (выход жидких УВ – 16 %, зольность – 46%, теплота сгорания – 11,54 МДж/кг);
- пласт № 3, пачка № 2 (выход жидких – УВ 22%, зольность – 60%, теплота сгорания – 16,88 МДж/кг);
- пласт № 4 (выход жидких УВ – 13%, зольность – 65%, теплота сгорания – 8,61 МДж/кг).

На Перелюбском месторождении на скв. № 559 мощность сланценосной толщи увеличивается до 101,29 м и выделяется 9 продуктивных пластов (Букина и др., 1985).

Следующие пласты горючих сланцев являются наиболее перспективными по технологическим параметрам сырья (выход жидких УВ, %; зольность, %; теплота сгорания, МДж/кг):

- пласт № 1 (выход жидких УВ – 17,4%, зольность – 45,7%, теплота сгорания 13,68 МДж/кг);
- пласт № 4, пачка № 2 (выход жидких УВ – 18,3%, зольность – 48,3%, теплота сгорания 15,08 МДж/кг);
- пласт № 5 (выход жидких УВ – 15,0%, зольность – 52,46%, теплота сгорания 13,06 МДж/кг).

Результаты исследования

Вещественно-петрографический состав горючих сланцев с выделением их литотипов

В результате литолого-петрографических исследований на территории Перелюб-Благодатовской площади выделено три наиболее распространенных литотипа горючих сланцев (Букина, 2013; Илясов, 2020).

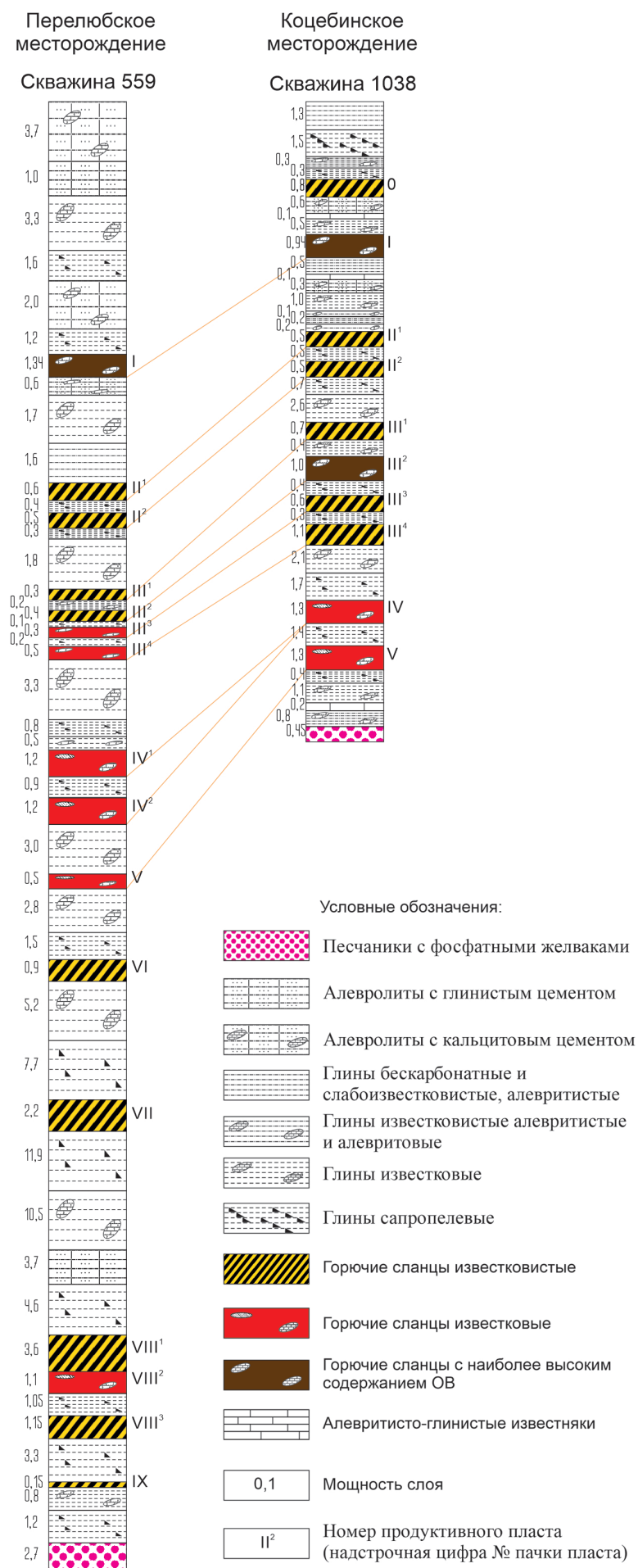


Рис. 2. Стратиграфо-корреляционная схема Перелюб-Благодатовской площади

1. Горючие сланцы известковистые серые, зеленовато-темно-серые, коричнево-серые. Структура пелитовая, текстура микролинзовидная, слоистая с горизонтальными разностями. Слоистость выражается в различии слоев по окраске, а также в изменении содержания ОБ и алевритового материала. Состоят из глинистых частиц, кокколлитов и алевритового материала (рис. 3). Глинистые частицы представлены иллитом и смектитом с кальциевыми и натриевыми катионами. Алевритовая фракция состоит из кварца, арагонита и кальцита. Отмечено также наличие осколков вулканического стекла с характерной перлитовой структурой и терригенных выщелоченных хлоритов и гидрослюд. Содержание ОБ в этих породах варьирует в широких пределах от 15% до 30%. Основная масса ОБ имеет сапропелевую природу. Органическое вещество обладает низкой степенью сохранности и предположительно глинизировано, слабо реагирует с HCL за счет высокого содержания глинистой составляющей в породе. Содержание $\text{CaCO}_3 < 25\%$. Этот литотип сланца характеризуется низкой продуктивностью, выход жидких углеводородов (УВ) до 10%.

2. Горючие сланцы известковые коричнево-серые, структура пелитовая, текстура микролинзовидная, тонко-горизонтально-слоистая (рис. 4). Характерно высокое содержание полевых шпатов и незначительное содержание кварца, глауконита, фосфоритизированных остатков, а также УРО. Во фракции менее одного микрона диагностируется свежий и несколько деградированный иллит, свежий выщелоченный хлорит, кальцевый и натриевый смектит, кальцит, арагонит, кварц, в отдельных образцах – гейландит. В данном литотипе по сравнению с известковистыми разностями горючих сланцев увеличено содержание глинисто-коллоальгинитовых агрегатов. Отмечено чередование линз чистого прозрачно-желтого коллоальгинита, смешанного с глинистым веществом и кокколлитами (20–50%), и светлых микролинз – скопление кокколлитов (до 50%) с подчиненным количеством коллоальгинита. Содержание ОБ в них меняется от 25% до 40%, редко до 45%. Природа ОБ сапропелевая. Роль гумусовой составляющей обычно мала. Отмечено сходство природы ОБ в горючих сланцах и сапропелевых глинах. Органическое вещество обладает средней и высокой степенью сохранности.

Бурно реагируют с HCL за счет высокого содержания карбонатной составляющей в органической и минеральной форме. Содержание $\text{CaCO}_3 > 25\%$. Данный литотип характеризуется средней и высокой продуктивностью: выход жидких УВ 10–20%.

3. Горючие сланцы известковые с наиболее высоким содержанием ОВ (рис. 5) светло-коричневые, желтовато-коричневые, серовато-коричневые.

Структура пелитовая, текстура микролинзовидная, выделяется отчетливая горизонтальная, иногда прерывистая слоистость (рис. 5А, Б). Примесь материала алевритовой размерности не превышает 5%. В основном алевритовый материал представлен кристаллическим диагенетическим кальцитом. Кроме того, алевритовая фракция всегда насыщена неразмокающими глинистыми и глинисто-коллоальгинитовыми агрегатами. Среди терригенных компонентов отмечены кварц, полевые шпаты, мусковит и хлорит, они имеют подчиненное значение. Во фракции тяжелых минералов, составляющей 0,2–2% от алевритовой фракции, преобладают аутигенные минералы: пирит и доломит, в небольшом количестве присутствуют сидерит, барит, лимонит, глауконит, фосфаты и сфалерит (видимо, поэтому на Коцебинском месторождении содержание цинка достигает 417 г/т (Самойлов, 2018)). В составе глинистых минералов, выделенных из горючих сланцев этого литотипа, установлены иллит и каолинит. Содержание ОВ меняется в пределах 45–80% (верхний предел отмечен в единичных образцах). Органическое вещество относится к сапропелевому типу, содержание гуминовых кислот не превышает 2% от суммы ОВ. Органическое вещество обладает наиболее высокой степенью сохранности (рис. 5В).

Примесь гелифицированных растительных остатков, витринита, спор, обычно не превышает 1–2% (Букина и др., 1985). Вещество сланцев бурно реагирует с HCL за счет высокого содержания карбонатной составляющей в органической форме. Содержание $\text{CaCO}_3 > 25\%$. Этот литотип обладает самой высокой продуктивностью среди трех рассматриваемых литотипов: выход УВ более 20%.

В результате анализа генетической природы рениевого оруденения мы хотим:

1) выяснить потенциальные источники выноса рения, из которых этот редкий рассеянный элемент мог мигрировать в конечные водоемы стока;

2) объяснить седиментационные и диагенетические условия в морском бассейне, способствующие накоплению его высоких концентраций.

Далее рассмотрим каждый из вопросов более подробно.

Геологические особенности (область сноса, геохимическая специализация, металлогения, вулканизм) региона

На первом этапе рассмотрим локальные источники сноса. Для их характеристики кратко перечислим особенности палеогеографического развития рассматриваемой территории. В предволжское время в ее пределах существовал расчлененный палеорельеф с относительно глубокой впадиной субмеридионального простирания.

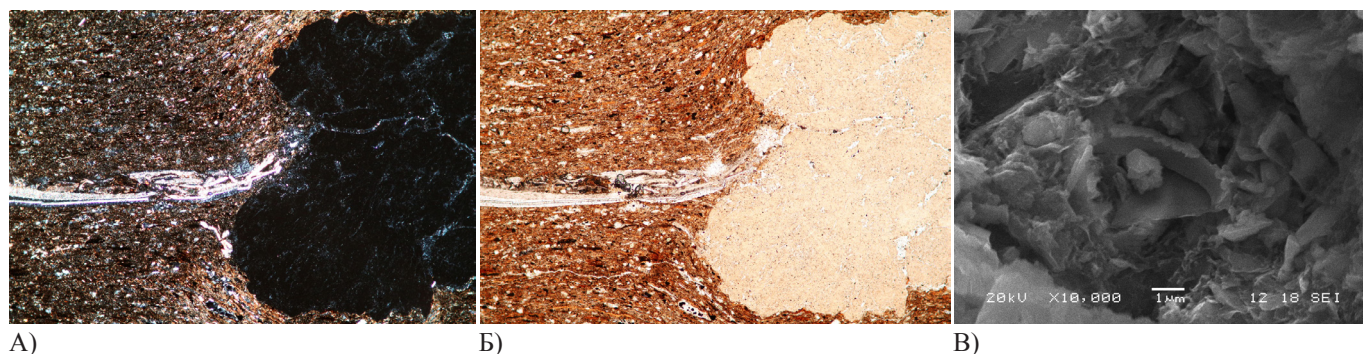


Рис. 3 Вещественно-петрографический состав известковистого горючего сланца (1-й литотип). А. Перелюбское месторождение; горючие сланцы известковистые; пласт № 2(1); шлиф ник. +ув. 100×. Б. Перелюбское месторождение; горючие сланцы известковистые; пласт № 2(1); шлиф ник. ||; ув. 100×. В. Электронно-микроскопический снимок горючего сланца известковистого, Перелюбское месторождение. Пласт № 3, пачка № 2. Кокколитофориды с низкой степенью сохранности, предположительно глинизированные. Увеличение 10000×

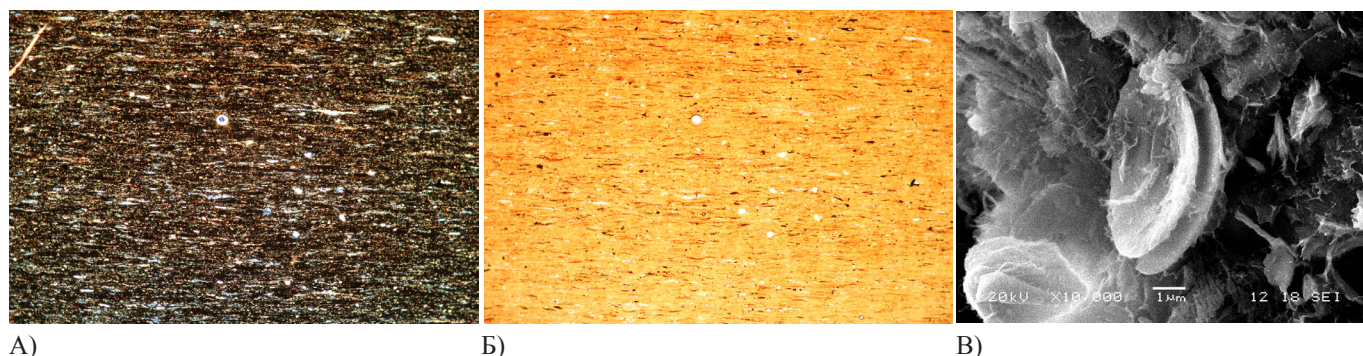


Рис. 4 Вещественно-петрографический состав известкового горючего сланца (2-й литотип). А. Перелюбское месторождение; горючие сланцы известковые; пласт № 5; шлиф ник. +; ув. 100×. Б. Перелюбское месторождение; горючие сланцы известковые; пласт № 5; шлиф ник. ||; ув. 100×. В. Электронно-микроскопический снимок горючего сланца известкового, Кашир-Хвалынского месторождение. Пласт № 2, пачка № 2. Кокколитофориды со средней и высокой степенью сохранности, предположительно глинизированные. Увеличение 10000×

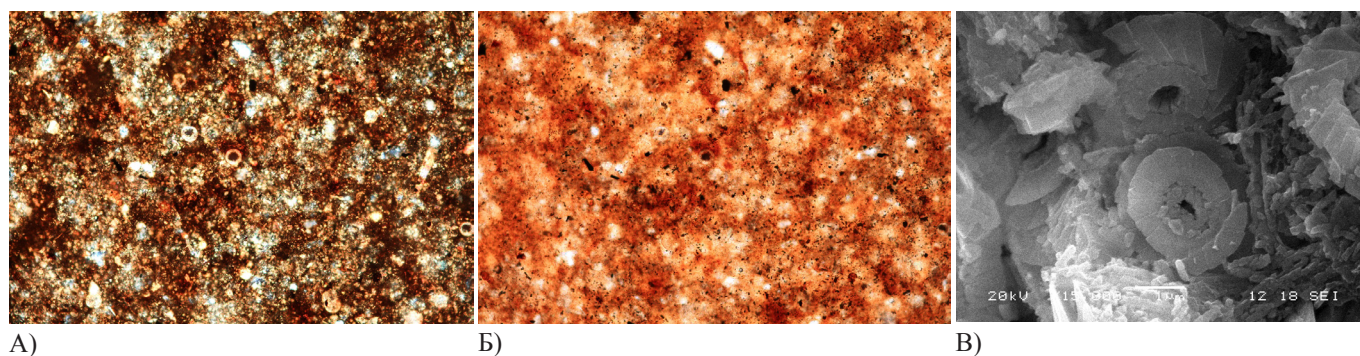


Рис. 5. Вещественно-петрографический состав горючего сланца известкового с наиболее высоким содержанием ОВ (3-й литотип). А. Коцебинское месторождение; горючие сланцы известковые с наиболее высоким содержанием ОВ; пласт № 1; шлиф ник.+; ув. 100×. Б. Коцебинское месторождение; горючие сланцы известковые с наиболее высоким содержанием ОВ; пласт № 1; шлиф ник. ||; ув. 100×. В. Электронно-микроскопический снимок горючего сланца известкового с наиболее высоким содержанием ОВ. Кашир-Хвалынский месторождение Кокколитофориды с высокой степенью сохранности. Увеличение 15000×

В ее осевой части (где сейчас локализовано Перелюбское месторождение) находилась наиболее погруженная зона (до 60 м), которая постепенно стала заполняться сланценосными осадками, образовав 7–9 пластов сланцев. На Коцебинском месторождении сланценонакопление еще не начиналось, поэтому в отличие от Перелюбского месторождения там выделяется только верхний сланценосный горизонт.

Согласно данным (Букина и др., 1985; Гаврилов, 1994), ОВ горючих сланцев является полигенным и формировалось за счет разных источников. В центральных и северных источниках Волжской сланценосной провинции в нижнем и среднем горизонтах доминирует ОВ, поступавшее с прилегающей суши: Воронежской антеклизы, Урала (Илясов, 2020). Аналогичная ситуация характерна для сапропелевых и алевролитовых глин Перелюбского и Коцебинских месторождений. Органическое вещество представлено альгинитом и окисленным сапроколлинитом и залегает в виде органо-минеральных линзочек, ориентированных вдоль плоскостей наслоения, что подтверждает аллотигенный генезис ОВ.

Дополнительно был проанализирован водородный индекс (НИ, мг УВ/г $C_{орг}$): $НИ = S_2 \cdot 100 / ТОС$, где S_2 – содержание пиролизуемого углеводорода мг/г, ТОС – содержание органического углерода. Показатель НИ характеризует степень обогащенности материнской породы водородом и при известном типе керогена используется для оценки термической зрелости породы. Анализ НИ в нижних пластах Перелюбского месторождения (с 6-го до 9-й) показывает вариацию показателя от 632 до 1081 мг/г, что свидетельствует о присутствии наземного источника биомассы на ранних стадиях формирования сланценосной толщи. Источником поступления биомассы могла послужить древняя растительность с Воронежской антеклизы или Урала. В верхних пластах с 1-го до 5-й наблюдается увеличение НИ от 936 до 1089 мг/г, что указывает на доминирующую роль автохтонного ОВ морского происхождения в период формирования рассматриваемых пластов.

Таким образом, на территории Саратовского Заволжья начальный этап формирования сланценосной толщи происходил в относительно узком морском бассейне типа пролива. Огромная суша, примыкавшая к нему с запада и востока (вплоть до современного Предуралья), была

занята озерно-болотными ландшафтами, что, по сути, исключало локальные источники поступления рения. Следовательно, поиск источников рения, на наш взгляд, более логично связывать с пепловым материалом, поступавшим из регионов с активным вулканизмом.

К основным региональным источниками сноса могут быть отнесены палеозойские уральды, которые в поздней юре лишь частично перекрывались осадочными породами, а также вулcano-магматические образования Воронежской антеклизы, значительная часть поверхности которой на юго-востоке в титонском веке была покрыта мелководным морским бассейном (Савко и др., 2001) или же представляла древнюю сушу, сложенную осадочными породами турнейского и ранне-визейского возраста. Таким образом, маловероятно, что два упомянутых региона могли служить металлогеническими провинциями, поставлявшими рений в район современного Саратовского Заволжья.

При характеристике особенностей поступления терригенного материала из областей денудации, очень важно обосновать способы миграции жидкой и твердой фаз продуктов выветривания. Для накопления повышенных концентраций рения в горючих сланцах приемлема как водная транспортировка материала, так и его перемещение в воздушной среде. О каких-либо крупных реках, достигавших территории исследований в позднеюрское время, сведений нет. Поэтому можем только учитывать воздушную транспортировку с вулканическим пеплом из районов с вулканизмом эксплозивного типа. В частности, это может быть связано с районами Центрального и Северного Кавказа (Рустамов, 2009).

В разрезе Перелюбского месторождения выделены обломки вулканического стекла (рис. 6) и, предположительно, зерна гейландита (рис. 7), который встречается как вторичный минерал в пустотах вулканических пород (Букина, 2013), что может служить признаком поступления в бассейн вулканогенного материала в период осадконакопления. Количество обломков вулканического стекла, обнаруженных в шлифах, незначительно, скорее всего, это связано с высокой степенью диагенетических преобразований пеплового материала в смектиты с Na-и Na–Ca-катионным комплексом, что было подтверждено комплексом дифрактометрических исследований (Илясов, 2020).

Итак, региональный характер распространения, наличие минералов группы цеолитов и смектитов с Na- и Na–Ca-катионами в составе на Коцебинском месторождении, а также продукты переработки вулканического стекла и пепловых частиц позволяют выдвинуть предположение об активном участии пирокластики в формировании аутигенных минералов рассматриваемой толщи. Как следствие, пирокластическую можно рассматривать в качестве источника поступления рения. Наличие рения в фумарольных газах вулкана Кудрявый (Кременецкий, 2000) является дополнительным доказательством в подтверждение этой гипотезы.

Условия образования горючих сланцев, формирования их металлоносности

Далее рассмотрим особенности седиментационных и диагенетических условий формирования в бассейне. Отметим, что горючие сланцы образовались в период развития аноксических условий осадконакопления. Согласно исследованию многих авторов (Барышникова, 2004; Гаврилов, 1994; Букина, 2013; Galiakberov et al., 2018; Илясов, 2020), развитию аноксических условий способствовали высокое содержание ОБ и рост палеотемператур в атмосфере, трансгрессия и, как следствие, мобилизация и поступление большого объема биофильных элементов в конечный водоем стока. Причиной образования бескислородной среды служил резкий рост содержания ОБ:

водные организмы поглощали в значительном объеме кислород и тем самым создавали «токсичную» среду, что выражалось в стагнации водной толщи и ее дальнейшей стратификации. Развитие стратификации водной толщи (распределение плотности воды по вертикали) приводило к резкому сокращению растворенного кислорода в придонной зоне водоема и развитию сероводородного заражения, наличие сероводорода позволяло «консервировать» ОБ, защищая его от разложения и увеличивая степень его фоссилизации (Юдович, Кетрис, 1988).

Развитие геохимических барьеров, а именно аноксических условий, в придонной зоне водной толщи позволяло улавливать и извлекать ряд металлов из воды, в том числе молибдена и рения.

Колебания содержания молибдена в горючих сланцах свидетельствуют об изменчивости геохимической обстановки в период формирования сланценовой толщи – развития аноксии придонной части бассейна (Galiakberov et al., 2018). Рост молибдена напрямую коррелируется с увеличением содержания ОБ в связи с увеличением роли фактора F и фоссилизации большого объема ОБ (Илясов, 2020).

В работах (Hatch, Leventhal, 1992) одной из основных причин развития аноксических условий является частичная «изоляция» придонных вод, вызванная, вероятно, образованием пикноклинов, в качестве доказательств

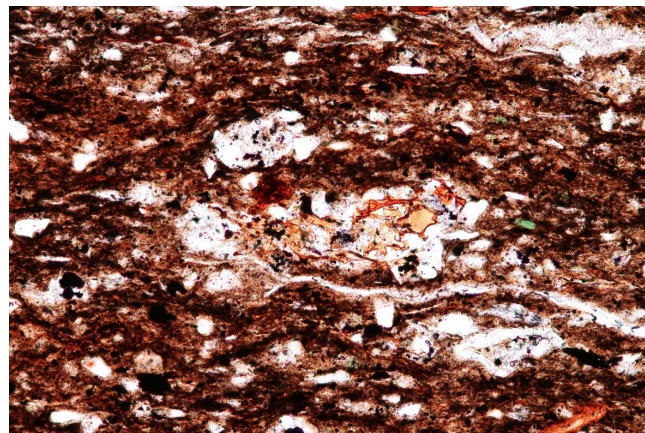
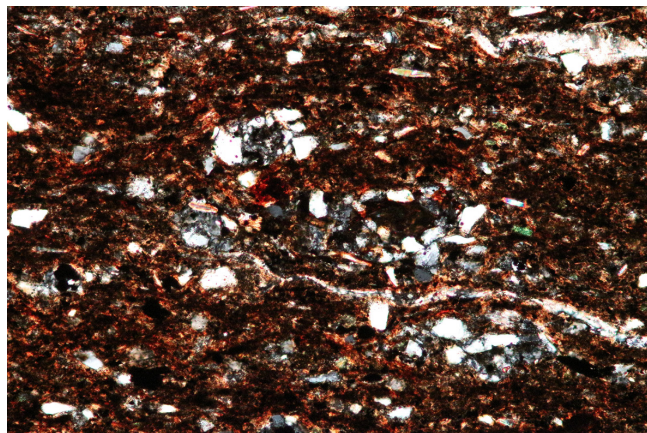


Рис. 6. Образец фрагмента вулканического стекла, выделенного в сланценовой толще Перелюбского месторождения. Ник. ||; ник. +; ув. 100× (Илясов, 2020)

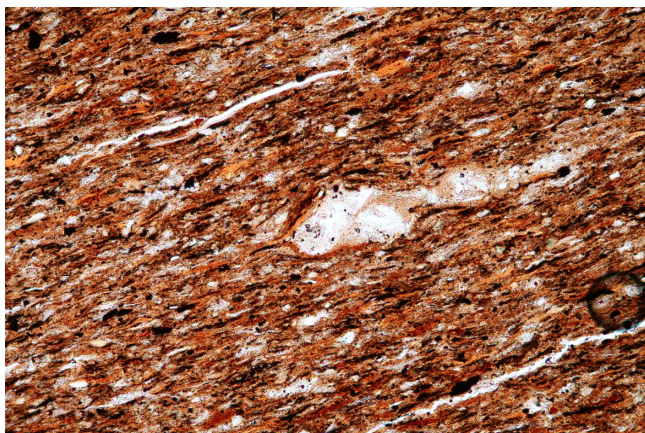
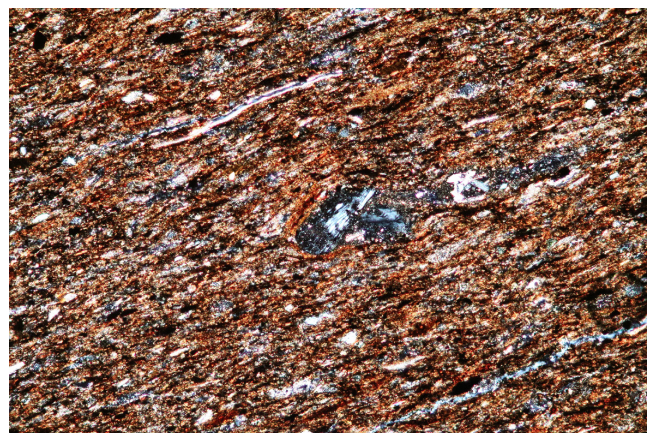


Рис. 7. Образец фрагмента гейландита, выделенного в сланценовой толще Перелюбского месторождения. Ник. ||; ник. +; ув. 100× (Илясов, 2020)

авторы приводят примеры крупных морских бассейнов геологического прошлого.

Теория связи пикноклинов с развитием аноксии не может быть однозначно применена к узкому, на первом этапе несколько десятков метров, волжскому, морскому бассейну типа пролива. Его глубина вряд ли превышала 100–120 м, что практически исключает образование крупных пикноклинов. Солевой режим также сохранялся относительно стабильным, поскольку практически по всему разрезу обнаруживаются находки типично морской бентосной фауны, в том числе и аглютинированных фораминифер (Букина, 2013). В то же время нельзя исключать аноксидные обстановки, периодически возникающие в процессе формирования пород сланценой толщи.

В связи с этим нами предполагается, что на глубине 25–100 м могли возникать резкие скачки плотности воды. Они были обусловлены массовым поступлением биомассы из смежных аллювиально-озерных ландшафтов, что приводило к возникновению явления так называемого «жидкого грунта» (Гаврилов, 1994) с сосредоточением планктонных организмов. Это и явилось причиной образования барьера в водообмене и частичной изоляции придонных слоев.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие общие выводы и предположения:

- источником рения источником рения послужил вулканизм, развитый в период формирования сланценой толщи;
- металлоносности горючих сланцев (на Re, Mo, V, Ni) способствовало развитие аноксических условий в период формирования сланцев.

Распределения ОБ ($C_{орг}$) и элементов-индикаторов рения Mo, V, Ni по пластам горючих сланцев Перелюбского и Коцебинского месторождений

В работах (Самойлов, 2018; Енгальцев, 2019; Илясов, 2020; Uyalov et al., 2024) для волжских горючих сланцев были установлены повышенные концентрации рения, молибдена, ванадия, никеля (рис. 8).

В результате анализа 14 образцов найдены коэффициенты корреляции и построены уравнения регрессии для трех пар элементов: Re – Mo; Re – V; Re – Ni (рис. 9–11).

Установлена хорошая корреляционная связь между Re и Mo (0,73) и Re и Ni (0,71). Корреляционная связь между Re и Ni не выявлена, коэффициент корреляции составляет –0,0076.

Полученные уравнения регрессии позволяют спрогнозировать содержания рения в пластах Коцебинского и Перелюбского месторождений при наличии данных о содержании молибдена и никеля.

Отметим также, что коэффициент корреляции между содержанием ОБ и молибдена составляет 0,5, а между показателем DOP_R и молибденом – 0,22. Поэтому рост содержания ОБ тоже может быть использован как дополнительный диагностический признак при поиске повышенных концентраций рения. Что касается показателя DOP_R , низкий коэффициент корреляции не позволяет однозначно рассматривать его как диагностический признак, однако мы считаем, что в совокупности с другими факторами данный показатель можно использовать.

В связи с этим были проанализированы распределения основных элементов-спутников рения в разрезе скв. № 559 Перелюбского и № 1038 Коцебинского месторождений. Дополнительно были также определены индикатор DOP_R и содержание ОБ. Полученные данные позволили выявить перспективные объекты на проведение дальнейших работ в связи с поиском высоких концентраций рения в пределах Перелюб-Благодатовской площади.

На основании проанализированных данных (рис. 12, 13) можно сделать следующий вывод: на Коцебинском месторождении периоды формирования первого продуктивного пласта, второй и четвертой пачек третьего пласта, а также пятого пласта отвечали наибольшему развитию аноксических условий.

С учетом отмеченной выше связи количества ОБ и содержаний Mo с Re высокие содержания $C_{орг}$ (от 18,68% до 27,5%), молибдена ($0,68 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-3}$) и максимальный показатель DOP_R среди изучаемых пластов Коцебинского месторождения (рис. 12, 13) позволяют рассматривать первый продуктивный пласт, вторую и четвертую пачки третьего продуктивного пласта и пятый пласт горючих сланцев как наиболее перспективные для проведения поисково-оценочных работ на предмет обнаружения высоких концентраций рения. Прогнозные концентрации рения в горючих сланцах варьируются от 0,069 до 0,175 г/т.

На Перелюбском месторождении (скв. № 559, рис. 14, 15) этапы наиболее интенсивного развития аноксических условий отвечали периодам формирования следующих пластов: первый пласт, вторая, третья и четвертая пачки третьего пласта, вторая пачка четвертого пласта и пятый пласт. В данных пластах отмечается максимальное содержание $C_{орг}$: от 29,33% до 30,1%, за исключением третьей пачки третьего пласта, где содержание $C_{орг}$ составляет 23,14%. Кроме того, в этих пластах отмечается высокое содержание молибдена от $0,84 \cdot 10^{-3}$ до $1,6 \cdot 10^{-3}$, что практически двукратно превышает содержание молибдена в горючих сланцах Коцебинского месторождения. Значения DOP_R для данных пластов (0,73–0,9) также отвечают развитию аноксических условий. Прогнозные концентрации рения в горючих сланцах варьируются от 0,089 до 0,188 г/т.

№ образца	Re ($\mu\text{г/г}$)	Mo ($\mu\text{г/г}$)	V ($\mu\text{г/г}$)	Ni ($\mu\text{г/г}$)	Месторождение
1	0,026	6,4	98,5	86,8	Коцебинское
2	0,02	40,1	67,1	61,3	Коцебинское
3	0,043	27,7	88,3	108	Коцебинское
4	0,041	26,1	137	116	Коцебинское
5	0,027	56,1	82,2	89,7	Коцебинское
6	0,032	65,1	115	101	Коцебинское
7	0,088	68,2	81,7	86,7	Кашпирское
8	0,079	84,9	67,4	95,5	Кашпирское
9	0,17	143	93,3	281	Кашпирское
10	0,048	7,3	103	128	Кашпирское
11	0,063	133,2	330	261	Коцебинское
12	0,022	58,5	88	75	Коцебинское
13	0,013	29	197	113	Перелюбское
14	0,027	4,5	35	26	Орловское

Рис. 8. Содержания Re, Mo, V, Ni ($\mu\text{г/г}$) в горючих сланцах Волжского бассейна (Коцебинское месторождение, Перелюбское месторождение, Кашпир-Хвалынская площадь, Орловское месторождение)

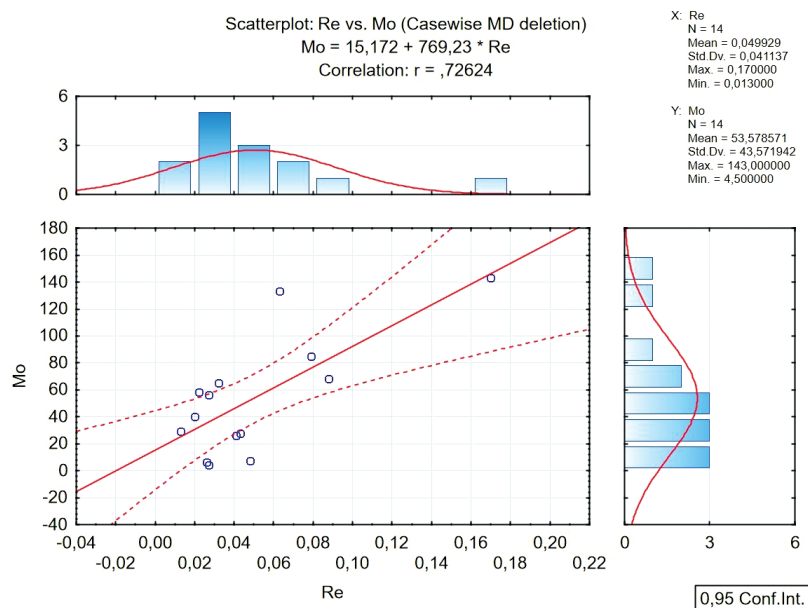


Рис. 9. Уравнение регрессии для пары Re – Mo. Уровень значимости – 0,95

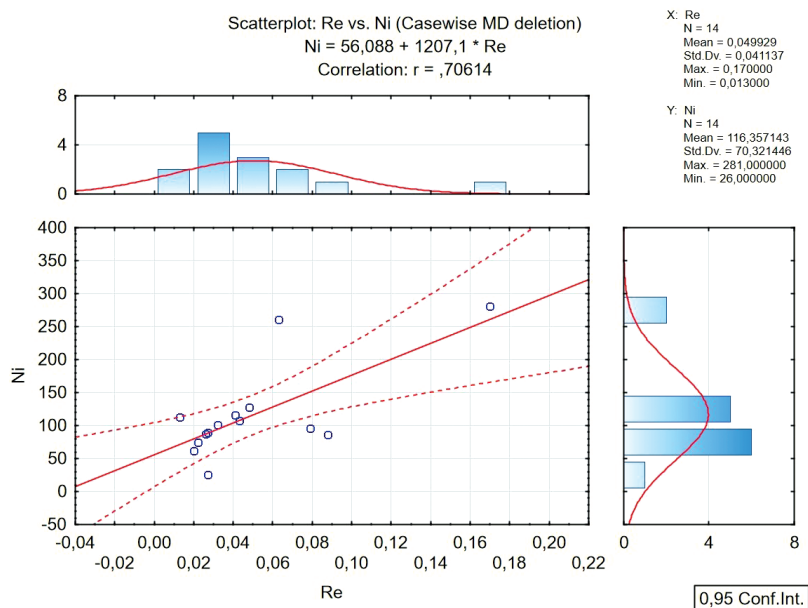


Рис. 10. Уравнение регрессии для пары Re – Ni. Уровень значимости – 0,95

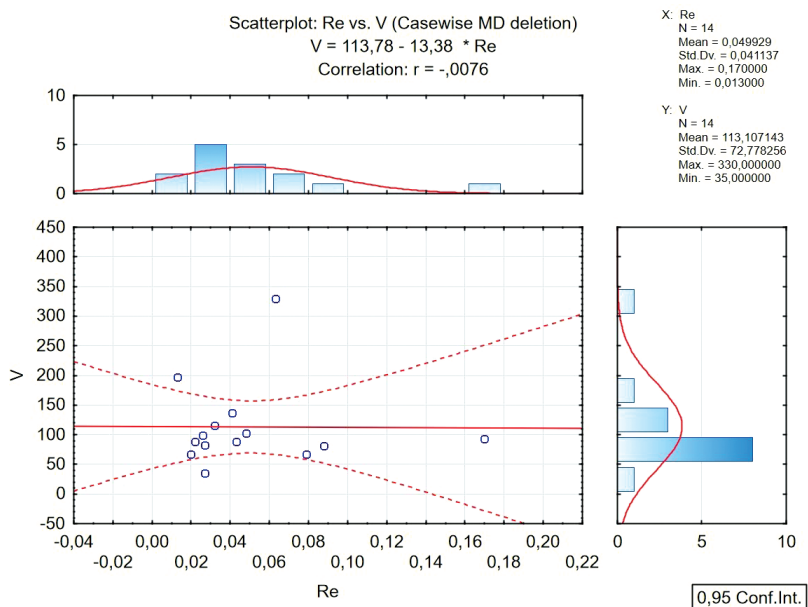


Рис. 11. Уравнение регрессии для пары Re – V. Уровень значимости – 0,95

Коцебинское месторождение									
	Fe пиритное	Fe ₂ O ₃	DOP _R	Mo (n x 10 ⁻³)*	V (n x 10 ⁻³)*	Ni (n x 10 ⁻³)*	C _{орг}	Re (г/т) **	
Пласт № 1	4,35	0,94	0,82	0,7	1	9,4	27,5	0,071	
Пласт № 2(1)	2,08	1,01	0,67	0,4	4,7	15	14,69	0,032	
Пласт № 2(2)	2,45	1,23	0,67	0,4	3,3	16,7	17,24	0,032	
Пласт № 3(1)	2,27	1,19	0,66	0,38	4,5	18,3	15,42	0,030	
Пласт № 3(2)	3,4	1,12	0,75	0,68	4	20	24,12	0,069	
Пласт № 3(3)	1,7	0,93	0,65	0,42	8	11,7	10,62	0,035	
Пласт № 3(4)	2,27	0,92	0,71	0,7	5,3	13	18,68	0,071	
Пласт № 4	2,38	1,29	0,65	0,44	7,4	13,8	12,57	0,037	
Пласт № 5	2,35	1,65	0,59	1,5	4,4	10,6	21,8	0,175	
* - содержание в не прокаленной пробе									
** - прогнозное содержание по Mo									

Рис. 12. Содержания элементов, C_{орг} (%) и показатель DOP_R скв. № 1038 Коцебинского месторождения



Рис. 13. Диаграммы содержаний микроэлементов, C_{орг} и показатель DOP_R скв. № 1038 Коцебинского месторождения

Таким образом, на основании вышеотмеченной прямой качественной связи количества ОВ, содержания Мо с содержанием Re данные пласты Перелюбского и Коцебинского месторождений могут стать наиболее перспективными объектами для проведения ГРП на предмет высоких концентраций рения, Мо и других металлов (рис. 14, 15).

Если же рассматривать литотипы, то горючие сланцы с наиболее высоким содержанием ОВ (3-й литотип) и горючие сланцы известковые (2-й литотип) являются наиболее перспективными на потенциально высокие содержания рения и других металлов.

Закключение

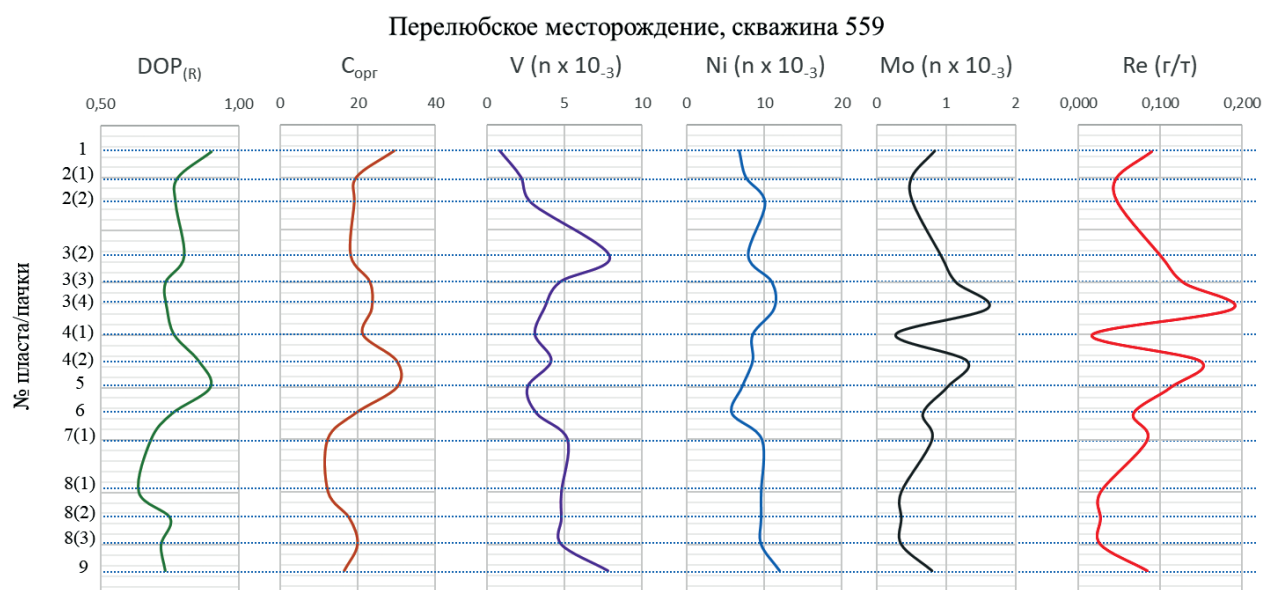
Металлоносность горючих сланцев на рений связана с условиями образования Волжской сланценосной толщи: проявление вулканизма в период осадконакопления способствовало поступлению рения в палеобассейн, развитие анокисческих условий – улавливанию и накоплению рения, а также других металлов: молибдена, ванадия и др. Наибольшая взаимосвязь отмечается между рением и молибденом, а также между рением и никелем. При наличии потенциально промышленных концентраций этих металлов можно выделить Re–Mo–Ni-тип комплексных руд в горючих сланцах Волжского бассейна,

кроме исключительно рениевых руд (т.е. горючих сланцев как руды только на рений). Высокие концентрации рения в Волжских горючих сланцах, согласно даже единичным масс-спектрометрическим анализам, в т.ч. по Кашпирскому, Орловскому месторождениям, разрезу Городищи, не подвергаются сомнению. Согласно результатам петрографических исследований, наличие обломков вулканического стекла в минеральном составе горючих сланцев, а также широкое распространение Na- и Na–Ca-сметитов, свидетельствуют о проявлении вулканизма. Re выносился в палеобассейн осадконакопления в результате вулканической деятельности вблизи изучаемого региона или, возможно, вследствие размыва древних вулканических пород в области сноса.

На качественном и количественном уровнях по рассчитанным прогнозным значениям концентраций рения выделены перспективные пласты. Для Коцебинского месторождения это первый, пятый продуктивный пласт, а также вторая и четвертая пачки третьего пласта горючих сланцев, прогнозные концентрация рения в горючих сланцах варьируются от 0,069 до 0,175 г/т. Для Перелюбского месторождения это первый пласт, вторая, третья и четвертая пачки третьего пласта, вторая пачка четвертого пласта и пятый пласт, прогнозные концентрации рения в горючих сланцах варьируются от 0,089 до 0,188 г/т.

Перелюбское месторождение								
	Fe пиритное	Fe ₂ O ₃	DOP _R	Mo (n x 10 ⁻³)*	V (n x 10 ⁻³)*	Ni (n x 10 ⁻³)*	C _{орг}	Re (г/т) **
Пласт № 1	4,65	0,52	0,90	0,84	0,84	6,76	29,33	0,089
Пласт № 2(1)	2,51	0,72	0,78	0,51	2,2	7,6	19,65	0,047
Пласт № 2(2)	3,05	0,91	0,77	0,53	2,9	10,1	19,07	0,049
Пласт № 3(1)	Нет данных	0,79	Нет данных	0,62	8	36	Нет даннь	0,061
Пласт № 3(2)	2,25	0,56	0,80	0,93	7,9	7,92	18,2	0,101
Пласт № 3(3)	2,28	0,83	0,73	1,14	4,7	11	23,14	0,128
Пласт № 3(4)	2,12	0,75	0,74	1,6	3,7	11,3	23,6	0,188
Пласт № 4 (1)	2,12	0,65	0,77	0,28	3,1	8,5	21,32	0,017
Пласт № 4 (2)	2,46	0,42	0,85	1,3	4,14	8,5	29,98	0,149
Пласт № 5	3,85	0,45	0,90	1,02	2,62	7,1	30,1	0,113
Пласт № 6	1,43	0,46	0,76	0,67	3,2	5,8	19,38	0,067
Пласт № 7(1)	1,81	0,85	0,68	0,8	5,2	9,7	12,22	0,084
Пласт № 7(2)	1,31	Нет данных	Нет данных	0,8	5,2	9,7	10,35	0,084
Пласт № 8(1)	1,56	0,89	0,64	0,36	4,8	9,6	12,36	0,027
Пласт № 8(2)	2,35	0,78	0,75	0,36	4,8	9,6	17,86	0,027
Пласт № 8(3)	2,36	0,93	0,72	0,36	4,8	9,6	19,92	0,027
Пласт № 9	2,08	0,76	0,73	0,8	7,8	12	16,51	0,084

* - содержание в не прокаленной пробе
 ** - прогнозные содержания рения по Мо

Рис. 14. Содержание основных микроэлементов, C_{орг} (%) и показатель DOP_R, скв. № 559 Перелюбского месторожденияРис. 15. Диаграммы содержаний микроэлементов, C_{орг} и показатель DOP_R, скв. № 559 Перелюбского месторождения

Финансирование/Благодарности

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

Коллектив авторов благодарит рецензентов за ценные комментарии и замечания, которые способствовали улучшению работы.

Литература

Барышников В.Н., Букина Т.Ф., Еремин В.Н., Иванов А.В., Кулева Г.В., Троицкая Е.А., Яночкина З.А. (2004). Разрез верхнеюрских сланцевосных отложений Волжского бассейна (зона Dorsoplanites panderi). Саратов: Науч. кн., 110 с.

Батулин Г.Н. (2017). Геохимия микроэлементов в углеродистых осадках современных морей и океанов. *Геохимия*, (5), с. 402–412. <https://doi.org/10.7868/S0016752517050041>

Букина Т.Ф. (2013). Седиментогенез и ранний литогенез верхнеюрских сланцевосных отложений центральной части Волжского бассейна. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 128 с.

Букина Т.Ф., Кулёва Г.В., Яночкина З.А., Барышникова В.И., Троицкая Е.А. (1985). Исследование сланцевосной толщи в связи с разработкой легенды крупномасштабных карт и корреляции разрезов Перелюбского и Коцебинского месторождений: Отчет. Саратов: ПГО «Нижневолжскгеология», Т. 1, 148 с.

Вялов В.И., Балахонова А.С., Ларичев А.И., Богомолов А.Х. (2013). Рений в дициномовых сланцах прибалтийского бассейна. *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (2), с. 63–68.

Гаврилов Ю.О. (1994). О возможных причинах накопления отложений, обогащенных органическим веществом, в связи с эвстатическими колебаниями уровня моря. *Экосистемные перестройки и эволюция биосферы*. Под ред. А.Ю. Розанова, М.А. Семихатова. М.: Недра, Вып. 1, с. 305–311.

Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1 января 2019 года. (2019). Вып. 28: Рассеянные элементы. М.: ФГБУ «РОСГЕОЛФОНД», с. 28–31.

Енгальцев С.Ю. (2019). Рений и селен в верхнеюрской сланцевосной толще разреза «Городищи» в центральной части Волжского сланцевого бассейна. *Литосфера*, 19(5), с. 704–716. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2019-19-5-704-716>

Илясов В.С. (2020). Условия формирования верхнеюрских горячих сланцев Волжского бассейна на примере месторождений Саратовского Поволжья: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 237 с.

Илясов В.С., Староверов В.Н., Илясов В.Н. (2022). Условия формирования и перспективы разработки верхнеюрских горючих сланцев Волжского бассейна. Саратов: НВНИИГГ, 182 с. (Труды Нижне-Волжского научно-исследовательского института геологии и геофизики).

Илясов В.С., Староверов В.Н., Воробьева Е.В., Решетников М.В. (2017). Геохимическая характеристика горючих сланцев волжской сланценовой толщи в связи с прогнозированием промышленных концентраций рения. *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Науки о Земле*, 17(3), с. 165–170.

Кременецкий А.А. (2000). Завод на вулкане. *Наука и жизнь*, (11), с. 24–25.

Овчинников Л.Н. (1990). Примерная геохимия. М.: Недра, 248 с.

Погов М.А. (2013). Аммониты и инфразональное расчленение зоны Dorsoplanites Panderi (Волжский ярус, верхняя юра) Европейской части России. *Доклады Академии наук*, 431(4), с. 435–440.

Рустамов М.И. (2009) Проблемы корней офиолитов в геодинамической модели развития мезотезиса Малого Кавказа. *Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения: Материалы Третьей междуна. конф. Екатеринбург: Ин-т геологии и геохимии УрО РАН*, Т. 2, с. 157–160.

Самойлов А.Г., Енгальцев С.Ю., Зозырев Н.Ю., Щепетов Д.А., Илясов В.Н. (2018). Ренийность верхнеюрских горючих сланцев центральной части Волжского сланцевого бассейна. *Региональная геология и металлогения*, (75), с. 67–78.

Самородов А.В., Иовлев В.П., Кабокин А.Н., Внуков А.В., Хрусталева Г.К., Гилев Д.К., Алешин В.И., Пугачев А.И. (1983). Отчет по результатам поисково-оценочных работ на горючие сланцы в пределах Перелюб-Благодатовской площади: в 3 т. Саратов: ПГО «Нижневолжскгеология».

Савко А.Д., Мануковский С.В., Мизин А.И., Бурыкин В.Н., Бартенев В.К., Бабкин В.Ф., Окозов В.А. (2001). Литология и фации донеогеновых отложений Воронежской антеклизы. *Труды Научно-исследовательского института геологии Воронежского государственного университета*. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, Вып. 3, 201 с.

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

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

Algeo T.J., Tribouillard N. (2009). Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation. *Chemical Geology*, 268(3–4), pp. 211–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.001>

Galiakberov A., Zorina S., Maksyutova L., Dzhalimukhanova R., Zaripova G., Nikashin K. (2018). Toxicity of high-carbon sediments: case study from anoxic basins of the east European and West Siberian platforms. *Advances in Devonian, Carboniferous and Permian Research: Stratigraphy, Environments, Climate and Resources: Proceedings of Kazan Golovkinsky Stratigraphic Meeting 2017*. Bologna, Italy: Filodiritto Publisher, pp. 340–343.

Hade S., Soesoo A. (2014). Estonian graptolite argillites revisited: a future resource? *Oil Shale*, 31(1), pp. 4–18. <https://doi.org/10.3176/oil.2014.1.02>

Hatch J.R., Leventhal J.S. (1992). Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chemical Geology*, 99(1–3), pp. 65–82. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90031-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90031-Y)

Hints R., Soesoo A., Voolma M., Tarros S., Kallaste T., Hade S. (2014b). Centimetre-scale variability of redox-sensitive elements in Tremadocian black shales from the eastern Baltic Palaeobasin. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 63(4), pp. 233–239. <https://doi.org/10.3176/earth.2014.24>

Hints R., Soesoo A., Hade S., Voolma M., Kallaste T., Tarros S. (2014a). Tremadocian black shales from eastern Baltic Palaeobasin – revisiting geochemical and sedimentological heterogeneity. *4th Annual Meeting of IGCP 591*, Vol. 4, p. 40.

Voolma M., Soesoo A., Hade S., Hints R., Kallaste T. (2013). Geochemical heterogeneity of Estonian graptolite argillite. *Oil Shale*, 30(3), pp. 377–401. <https://doi.org/10.3176/oil.2013.3.02>

Vyalov V., Dyu T., Nastavkin A., Shishov E. (2024). Rhenium and Related Valuable Metals in the Oil Shales of the Volga Basin. *Solid Fuel Chemistry*, 58(1), pp. 46–50. <https://doi.org/10.3103/S0361521924010105>

Сведения об авторах

Валерий Сергеевич Илясов – кандидат геол.-минерал. наук, руководитель направления оперативного сопровождения бурения

ООО «Газпромнефть-Ямал»

Россия, 625048, Тюмень, ул. 50 Лет Октября, д. 8б

e-mail: 230989@list.ru

Вячеслав Николаевич Староверов – доктор геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник

АО «НВНИИГГ»

Россия, 413503, Саратов, ул. Московская, д. 70

e-mail: staroverovvn@gmail.com

Валерий Николаевич Илясов – генеральный директор

ООО «Перелюбская горная компания»

Россия, 410017, Саратов, ул. Шелковичная, д. 11/15

e-mail: ilyasov_09@mail.ru

Статья поступила в редакцию 09.09.2023;

Принята к публикации 28.03.2024; Опубликована 30.06.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

The Formation Conditions of the Volga Basin Oil Shales in Relation to Their Metallogeny on Rhenium and Other Valuable Elements

V.S. Ilyasov^{1*}, V.N. Staroverov², V.N. Ilyasov³

¹Gazpromneft-Yamal LLC, Tyumen, Russian Federation

²NVNIIGG JSC, Saratov, Russian Federation

³Perelyubskaya Mining Company LLC, Saratov, Russian Federation

*Corresponding author: Valeriy S. Ilyasov, e-mail: 230989@list.ru

Abstract. The Volga oil shales are located on the Russian platform and represent a potential non-traditional and promising source of rhenium and other valuable metals. Concentrations of rhenium at the level of industrial types of ores have been identified at the Perelyubskoe and Kotsebinskoe deposits. The complex of lithological and geochemical studies suggests that the metallogeny of the Volga oil shales is associated with the influence of volcanism and

anoxic conditions during the sedimentation period. The main criteria have been identified by which high concentrations of rhenium in the Volga oil shales can be predicted: the content of organic carbon, molybdenum, and the DOP_r indicator. Based on the analyzed data, promising layers have been identified for the Perelyubskoe and Kotsebinskoe deposits to detect industrial concentrations of rhenium.

Keywords: oil shales, Volgian basin, metal content, volcanism, rhenium, anoxic event

Acknowledgements

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

The authors thanks the reviewers for the valuable comments that contributed to the improvement of work.

Recommended citation: Ilyasov V.S., Staroverov V.N., Ilyasov V.N. (2024). The Formation Conditions of the Volga Basin Oil Shales in Relation to Their Metallogeny on Rhenium and Other Valuable Elements. *Georesursy = Georesources*, 26(2), pp. 3–16. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.3>

References

- Algeo T.J., Tribouillard N. (2009). Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation. *Chemical Geology*, 268(3–4), pp. 211–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.001>
- Baryshnikova V.N., Bukina T.F., Eremin V.N., Ivanov A.V., Kuleva G.V., Troitskaya E.A., Yanochkina Z.A. (2004). Section of Upper Jurassic shale-bearing deposits of the Volga basin (Dorsoplanites panderi zone). Saratov: Nauchnaya kniga, 110 p. (In Russ.)
- Baturin G.N. (2017). Geochemistry of trace element in carbonaceous sediments from recent seas and oceans. *Geochem. Int.*, 55, pp. 418–427. <https://doi.org/10.1134/S0016702917050044>
- Bukina T.F. (2013). Sedimentogenesis and early lithogenesis of Upper Jurassic shale-bearing deposits in the central part of the Volga Basin. Saratov: Saratov University Press, 128 p. (In Russ.)
- Bukina T.F., Kuleva G.V., Yanochkina Z.A., Baryshnikova V.I., Troitskaya E.A. (1985). Study of the shale-bearing strata in connection with the development of the legend for large-scale maps and correlation of sections of the Perelyubskoe and Kotsebinskoe deposits. Report. Saratov: Nizhnevolzhskgeology, Vol. 1, 148 p. (In Russ.)
- Engalychev S.Yu. (2019). Rhenium and selenium in the upper Jurassic shale thickness of the section “Gorodischi” in the central part of the Volga shale basin. *Lithosphere (Russia)*, 19(5), pp. 704–716. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2019-19-5-704-716>
- Galiakberov A., Zorina S., Maksyutova L., Dzhalumukhanova R., Zaripova G., Nikashin K. (2018). Toxicity of high-carbon sediments: case study from anoxic basins of the east European and West Siberian platforms. *Advances in Devonian, Carboniferous and Permian Research: Stratigraphy, Environments, Climate and Resources: Proceedings of Kazan Golovkinsky Stratigraphic Meeting 2017*. Bologna, Italy: Filodiritto Publisher, pp. 340–343.
- Gavrilov Y.O. (1994). On the possible causes of accumulation of deposits enriched with organic matter, in connection with eustatic sea level fluctuations. *Problems of Biosphere Evolution*. Moscow: Nedra, pp. 305–311. (In Russ.)
- Hade S., Soesoo A. (2014). Estonian graptolite argillites revisited: a future resource? *Oil Shale*, 31(1), pp. 4–18. <https://doi.org/10.3176/oil.2014.1.02>
- Hatch J.R., Leventhal J.S. (1992). Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chemical Geology*, 99(1–3), pp. 65–82. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90031-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90031-Y)
- Hints R., Soesoo A., Voolma M., Tarros S., Kallaste T., Hade S. (2014b). Centimetre-scale variability of redox-sensitive elements in Tremadocian black shales from the eastern Baltic Palaeobasin. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 63(4), pp. 233–239. <https://doi.org/10.3176/earth.2014.24>
- Hints R., Soesoo A., Hade S., Voolma M., Kallaste T., Tarros S. (2014a). Tremadocian black shales from eastern Baltic Palaeobasin – revisiting geochemical and sedimentological heterogeneity. *4th Annual Meeting of IGCP 591*, Vol. 4, p. 40.
- Ilyasov V.S. (2020). Conditions of formation of Upper Jurassic oil shales of the Volga basin on the example of the Saratov Volga region deposits. Cand. Geol. and Mineral. Sci. Diss. Moscow, 237 p. (In Russ.)
- Ilyasov V.S., Staroverov V.N., Vorobieva E.V., Reshetnikov M.V. (2017). Geochemical characteristics of Volga shale in connection with the prediction of industrial concentrations of rhenium. *Izvestiya of Saratov University. Earth Sciences*, 17(3), pp. 165–170. (In Russ.)
- Ilyasov V.S., V.N. Staroverov, V.N. Ilyasov (2022). Conditions of formation and prospects for the development of Upper Jurassic oil shales of the Volga basin. Saratov: NVNIIGG, 182 p. (Proc. NVNIIGG). (In Russ.)
- Kremenetsky A.A. (2000). Plant on a volcano. *Nauka i zhizn*, 11, pp. 24–25. (In Russ.)
- Ovchinnikov L.N. (1990). Approximate geochemistry. Moscow: Nedra, 348 p. (In Russ.)
- Rogov M.A. (2013). Ammonites and infra-zonal dismemberment of the Dorsoplanites Panderi zone (Volgian Stage, Upper Jurassic) of the European part of Russia. *Doklady Academy of Sciences*, 431(4), pp. 435–440. (In Russ.)
- Rustamov M.I. (2005). Problems of ophiolite roots in the geodynamic model of the development of the Mesotethys of the Lesser Caucasus. *The third international conference “Mafic-ultramafic complexes of folded regions and related deposits”*. Baku, pp. 157–160. (In Russ.)
- Samorodov A.V., Iovlev V.P., Kabokin A.N., Vnukov A.V., Khrustaleva G.K., Gilev D.K., Aleshin V.I., Pugachev A.I. (1983). Report on the results of search and evaluation work on oil shales within the Perelyub-Blagodatovskaya area. Saratov: Nizhnevolzhskgeology. (In Russ.)
- Samoylov A.G., Engalychev S.Yu., Zozyrev N.Yu., Shchepetov D.A., Ilyasov V.N. (2018). Rhenium-bearing Upper Jurassic oil shales of the central part of the Volga shale basin. *Regional geology and metallogeny*, 75, pp. 67–78. (In Russ.)
- Savko A.D., Manukovsky S.V., Mizin A.I. et al. (2001). Lithology and facies of Donets deposits of the Voronezh anticline. *Proceedings of the Research Institute of Geology of Voronezh State University*, Is. 3, 201 p. (In Russ.)
- State balance of mineral reserves of the Russian Federation on January 1, 2019 (2019). Issue 28. Dispersed elements. Moscow: ROSGEOFOND, pp. 28–31. (In Russ.)
- Voolma M., Soesoo A., Hade S., Hints R., Kallaste T. (2013). Geochemical heterogeneity of Estonian graptolite argillite. *Oil Shale*, 30(3), pp. 377–401. <https://doi.org/10.3176/oil.2013.3.02>
- Vyalov V., Dyu T., Nastavkin A., Shishov E. (2024). Rhenium and Related Valuable Metals in the Oil Shales of the Volga Basin. *Solid Fuel Chemistry*, 58(1), pp. 46–50. <https://doi.org/10.3103/S0361521924010105>
- Vyalov V.I., Balakhonova A.S., Larichev A.I., Bogomolov A.Kh. (2013). Rhenium in Dictyonema Shales of the Baltic Basin. *Bulletin of Moscow University. Geology*, (2), pp. 63–68. (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 (lithological geochemistry). Syktyvkar: Geoprint, 742 p. (In Russ.)

About the Authors

Valeriy S. Ilyasov – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Head of Drilling Operations Support, Gazpromneft-Yamal LLC 8b, 50 Let Oktyabrya St., Tyumen, 625048, Russian Federation
e-mail: 230989@list.ru

Vyacheslav N. Staroverov – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Chief Researcher, NVNIIGG JSC 70, Moskovskaya St., Saratov, 413503, Russian Federation
e-mail: staroverovvn@gmail.com

Valeriy N. Ilyasov – General Director, Perelyubskaya Mining Company LLC 11/15, Shelkovichnaya St., Saratov, 410017, Russian Federation
e-mail: ilyasov_09@mail.ru

*Manuscript received 9 September 2023;
Accepted 28 March 2024; Published 30 June 2024*

Геохимические и изотопные характеристики магматических пород массива Гора Рудная (Южная Якутия): источники и условия формирования

В.Е. Гузев*, В.И. Леонтьев, Б.В. Беляцкий, А.В. Терехов, А.В. Молчанов

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

В работе представлены результаты комплексного петрогеохимического и изотопно-геохимического (Rb–Sr и Sm–Nd-системы) исследования щелочных сиенитов и рудоносных березитов массива Гора Рудная. Проведено его сравнительное сопоставление со сходными по составу массивами Алданской мезозойской магматической провинции. Массив Гора Рудная вместе с недавно открытым Морозкинским золоторудным месторождением расположен в пределах Центрально-Алданского рудного района (Южная Якутия). Сложен массив преимущественно щелочными сиенитами с подчиненным количеством щелочных порфировидных сиенитов, которые прорваны более поздними дайками и силлами щелочных сиенит-порфиров и известково-щелочных лампрофиров. Промышленное золотое оруденение приурочено к ореолам березитизации на участках интенсивной метасоматической переработки пород вдоль крутопадающих разломных структур внутри интрузии. Время формирования рудоносных березитов на основании данных, полученных с помощью Rb–Sr-изохронного метода датирования, составляет 132 ± 1 млн лет. Магматические породы массива Гора Рудная по петрогеохимическим и изотопно-геохимическим характеристикам не отличаются от пород аналогичного состава из других массивов Алданской мезозойской магматической провинции, что свидетельствует о широком латеральном распространении обогащенной мантии EM I типа под изучаемым регионом. Вариации начального изотопного состава неодима ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_0$: от 0,511375 до 0,511636) в изученных образцах, вероятно, обусловлены, гетерогенностью состава источника. При этом рассчитанные модельные возраста указывают на то, что обогащенный мантийный источник образовался не позднее 2,0–2,5 млрд лет назад.

Ключевые слова: мезозойский магматизм, Алданская мезозойская магматическая провинция, Центрально-Алданский рудный район, массив Гора Рудная, Морозкинское месторождение, изотопный состав Sr–Nd, Rb–Sr-изотопная система

Для цитирования: Гузев В.Е., Леонтьев В.И., Беляцкий Б.В., Терехов А.В., Молчанов А.В. (2024). Геохимические и изотопные характеристики магматических пород массива Гора Рудная (Южная Якутия): источники и условия формирования. *Георесурсы*, 26(2), с. 17–33. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.4>

Введение

Мезозойские магматические породы широко распространены на Алданском щите – крупнейшем выступе докембрийского фундамента Сибирской платформы. Магматизм широко проявился в позднемезозойское время и сформировал так называемую Алданскую мезозойскую магматическую провинцию (Максимов, 1975). Магматические породы характеризуются исключительным многообразием состава изверженных пород и образуют множество интрузий различной формы (Максимов и др., 2010). Комплексное изучение интрузий с применением современных аналитических методов дает уникальную информацию о генезисе, источниках пород и условиях их формирования. Исследования последних десятилетий, посвященные петролого-геохимическим, изотопно-геохимическим и геохронологическим особенностям интрузий, позволили по-новому взглянуть на развитие

магматических процессов в пределах Алданского щита (Кононова и др., 1995; Первов и др., 1997; Парфенов и др., 2003; Максимов и др., 2010; Полин и др., 2013; Хомич, Борискина, 2016; Ярмолюк и др., 2019). Однако вопрос об источниках расплавов и характере петрогенетических процессов формирования Алданской мезозойской магматической провинции до сих пор остается дискуссионным.

В пределах Алданской мезозойской магматической провинции выделяют ряд золоторудных районов, одним из которых является Центрально-Алданский (Парфенов, Кузьмин, 2001). Интрузивный массив щелочных сиенитов Гора Рудная с недавно открытым Морозкинским золоторудным месторождением – один из типичных представителей указанной провинции (Петров и др., 2018; Гузев и др., 2021в). В настоящей работе представлены новые петрогеохимические и изотопно-геохимические (Rb–Sr и Sm–Nd) данные для щелочных сиенитов и рудоносных березитов массива Гора Рудная, а также проведено их сравнительное сопоставление с известными на сегодняшний день характеристиками сходных по составу интрузивов Алданской мезозойской магматической провинции. На основании этого сопоставления нами охарактеризованы возможные источники мезозойских магматических

* Ответственный автор: Владислав Евгеньевич Гузев
e-mail: Vladislav_Guzev@vsegei.ru

© 2024 Коллектив авторов

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

пород, прежде всего щелочных, и описаны условия их формирования в регионе изучения.

Материалы и методы

Аналитические исследования проведены в Центральной аналитической лаборатории и Центре изотопных исследований ФГБУ «ВСЕГЕИ» (г. Санкт-Петербург). Состав и содержание петрогенных оксидов определены рентгеноспектральным флуоресцентным методом (XRF) на приборе ARL-9800 (*Thermo Techno*, Швейцария), а содержание микроэлементов – методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ELAN-6100 DRC (Perkin Elmer, США).

Анализ Rb–Sr- и Sm–Nd-изотопных систем пород и минералов выполнен методом изотопного разбавления на 9-коллекторном масс-спектрометре Triton (*ThermoQuest Finnigan* MAT, Германия) в статическом режиме регистрации ионных токов. Коррекцию изотопного фракционирования в процессе измерения осуществляли нормализацией измеренных значений отношений изотопов стронция по величине природного отношения $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 8,37521. Нормализованные изотопные отношения стронция приводили к стандартным условиям на основании измерения изотопного состава международного стандарта NBS-987. Для контроля воспроизводимости аналитической методики одновременно с анализом исследуемых образцов проведен анализ стандартного образца базальта BCR-1 (USA Geological Survey): содержание Rb и Sr составило 45,9 и 329 мкг/г соответственно, для изотопных отношений получены следующие значения: $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 0,4027 \pm 0,0009$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,705013 \pm 0,000006$ (среднее значение из четырех независимых определений, $\pm 2\sigma$).

Коррекцию фракционирования изотопов неодима в масс-спектрометре производили нормализацией измеренных значений отношений изотопов по величине природного отношения $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$. Нормализованные отношения приводили к значению $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,511860$

в международном изотопном стандарте La Jolla. Состав стандартного образца базальта BCR-1, используемый для контроля воспроизводимости аналитической процедуры, соответствовал следующим характеристикам: содержание Sm – 6,45 мкг/г, содержание Nd – 28,4 мкг/г, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0,1382 \pm 3$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512656 \pm 8$ (среднее значение из четырех независимых определений, $\pm 2\sigma$).

Геологическая характеристика

Центрально-Алданского рудного района

Алданский щит представляет собой выступ докембрийского кристаллического фундамента Сибирской платформы, который имеет сложное строение и подразделен на ряд террейнов, различающихся составом слагающих их комплексов и историей геологического развития. Пространственно щит граничит на юго-западе с Байкальской складчатой областью, на юго-востоке с Джугджуро-Становой и Южно-Верхоянской складчатыми областями, на севере перекрыт верхнерифейскими и венд-нижнекембрийскими отложениями чехла Сибирской платформы (Парфенов, Кузьмин, 2001). Согласно схемам тектонического районирования (Рундквист, Митрофанов, 1988), Алданский щит подразделяется на Алданскую гранулитогнейсовую область и расположенные соответственно к западу и востоку от нее Олекминскую (Чаро-Олекминский террейн) и Батомгскую (Батомгский террейн) гранит-зеленокаменные области (рис. 1).

По геологическим и геофизическим данным в пределах Алданской гранулитогнейсовой области выделяют Западно-Алданский и Восточно-Алданский террейны (Рундквист, Митрофанов, 1988). В северной части вблизи границы с платформенным чехлом Западно-Алданского террейна расположен Центрально-Алданский рудный район. Кристаллический фундамент Центрально-Алданского рудного района (рис. 2) сложен тоналит-трондьемитовыми ортогнейсами западно-алданского (3,3 млрд лет; (Nutman et al., 1992)) и тимптонского комплексов (2,0 млрд лет;

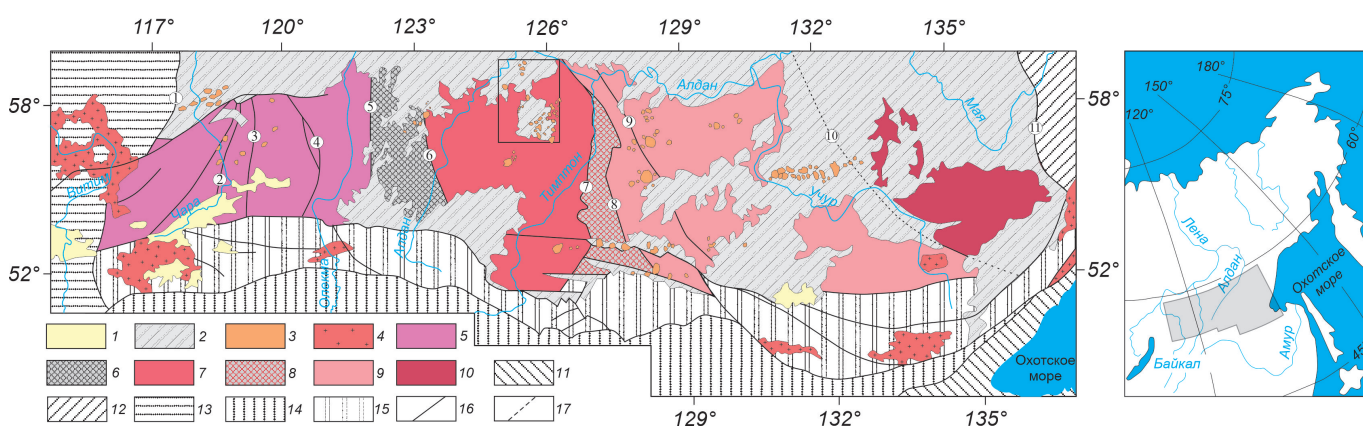


Рис. 1. Схема блокового строения Алданского щита (по материалам (Котов и др., 2006) с нашими дополнениями): 1 – кайнозойские отложения; 2 – мезозойские, палеозойские и верхнепротерозойские платформенные отложения; 3 – мезозойские магмопроявления; 4 – фанерозойские гранитоиды; 5–9 – Алданский щит: 5 – Чаро-Олекминский террейн; 6 – зона сочленения Чаро-Олекминского и Западно-Алданского террейнов; 7 – Западно-Алданский террейн; 8 – зона сочленения Западно- и Восточно-Алданского террейнов; 9 – Восточно-Алданский террейн; 10 – Батомгский террейн; 11 – Монголо-Охотская складчатая область; 12 – Верхояно-Чукотская складчатая область; 13 – Байкальская складчатая область; 14 – Джугджуро-Становая складчатая область; 15 – зона сочленения Алданского щита и Джугджуро-Становой складчатой области; 16 – разрывные нарушения; 17 – предполагаемые разрывные нарушения. Цифрами в кружках обозначены зоны разрывных нарушений: 1 – Жуинская, 2 – Чара-Токкинская, 3 – Тарын-Юряхская, 4 – Оломоkitская, 5 – Борсалинско-Нелюкинская, 6 – Алдано-Килиерская, 7 – Тимптонский надвиг, 8 – Иджеко-Сутамская, 9 – Тыркандинская, 10 – Улканская, 11 – Нельканская

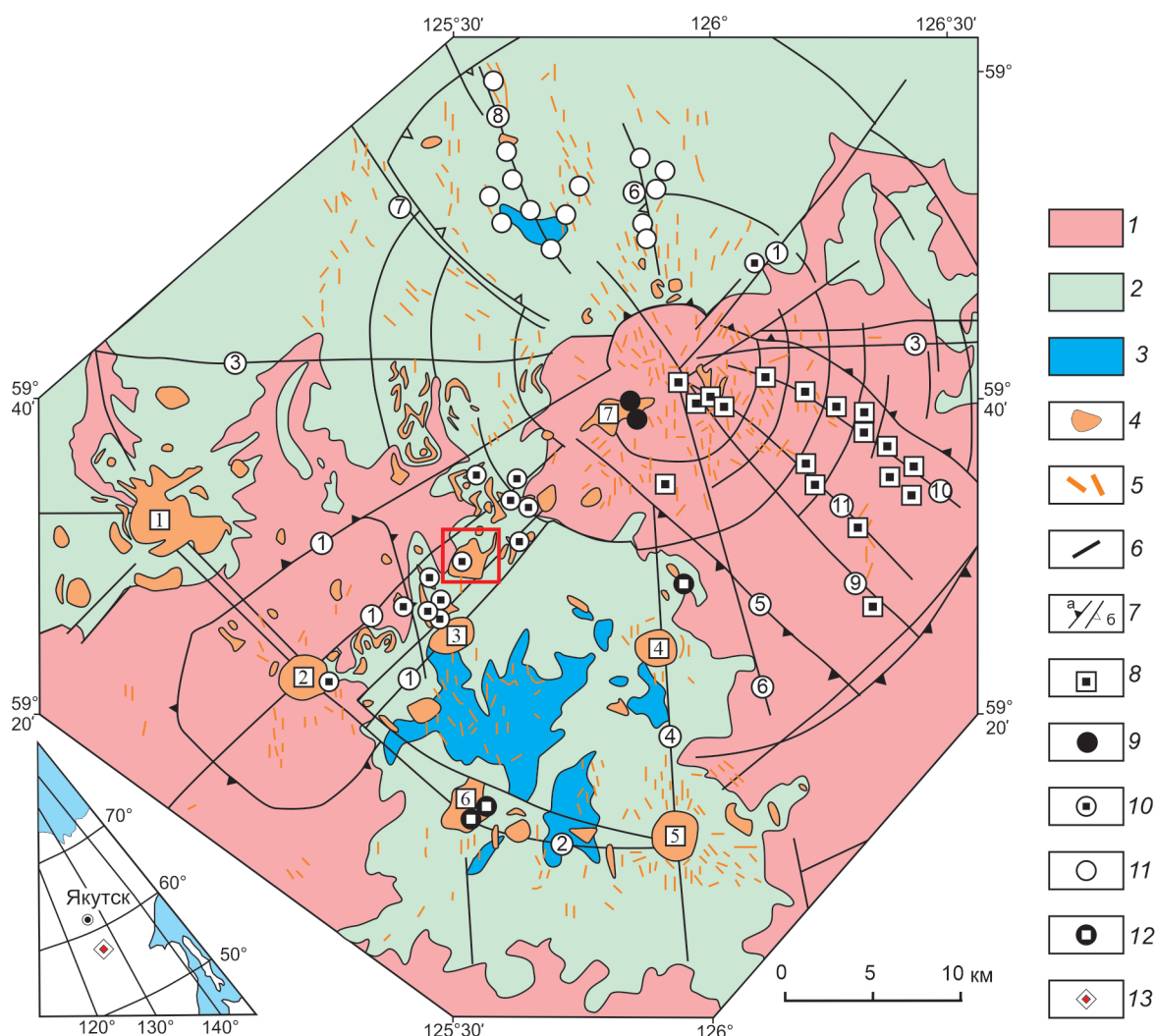


Рис. 2. Геолого-структурная схема Центрально-Алданского рудного района (Максимов и др., 2010): 1 – раннекембрийский кристаллический фундамент; 2 – венд-нижнекембрийский платформенный чехол; 3 – терригенные отложения нижней и средней юры; 4, 5 – мезозойские магмопроявления: интрузии (4) и дайки (5); 6 – разломы; 7 – границы блоков: а) поднятий, б) впадин; 8–12 – геолого-промышленные типы месторождения: эльконский (Au–U) (8), рябиновский (Au–Си-порфировый) (9), лебединский (Au-сульфидный) (10), куранахский (Au) (11), самозазовский (Au) (12); 13 – положение Центрально-Алданского рудного района на врезке. Наиболее крупные интрузивные массивы (цифры в квадратах): 1 – Инаглинский, 2 – Томмотский, 3 – Якутский, 4 – Джекондинский, 5 – Ыллымахский, 6 – Юхтинский, 7 – Рябиновский. Наиболее крупные линейные разломы (цифры в кружках): 1 – Томмотский, 2 – Юхтино-Пуриканский, 3 – Северо-Алданский, 4 – Джекондинский, 5 – Юххтинский, 6 – Байанай-Ыллымахский, 7 – Куранахский, 8 – Центрально-Куранахский, 9 – Юкунгринский, 10 – Южный, 11 – Сох-Солоохский. Красным квадратом отмечена изучаемая территория

(Котов и др., 1995)), а также супракрустальными образованиями курумканской (2,3–2,0 млрд лет) и федоровской толщ (2,0 млрд лет; (Великославинский и др., 2003)). Эти породы смяты в складки и рассечены многочисленными разломами, гранитизированы в условиях гранулитовой фации с образованием эндербито-чарнокито- и гранито-нейсов, прорваны интрузиями гранито-нейсов, гранитов и чарнокитов (2,0–1,9 млрд лет (Великославинский и др., 2011; Глебовицкий и др., 2012)). Кристаллический фундамент перекрыт венд-нижнекембрийскими карбонатными и юрскими терригенными породами, имеющими субгоризонтальное залегание. В позднемезозойское время район испытал тектоно-магматическую активизацию, связанную с многостадийным магматизмом, который сопровождался интенсивной гидротермально-метасоматической деятельностью. Мезозойские магматические породы характеризуются исключительным многообразием: высокощелочные,

щелочные, умереннощелочные и щелочноземельные, от ультраосновных до кислых. К наиболее распространенным в пределах изучаемой территории магматическим формациям относятся лейцитит-щелочносиенитовая (сиениты, сиенит-порфиры, трахиты, бостониты, лейцититы), монзонит-сиенитовая (сиениты, монзониты, ортофиры, андезитотрахиты, трахиты), гранитоидная (диориты, кварцевые диориты, гранодиориты, гранит-порфиры, граносиенит-порфиры, кварцевые сиениты) и шонкинит-щелочно-пикритовая (шонкиниты, шонкинит-пикриты, калиевые пикриты, миссуриты, минетты, вогезиты) (Максимов, 1975; Кононова и др., 1994). Морфологически магматические тела представлены штоками, силлами и дайками, слагающими пояса и поля, реже встречаются неки, трубки взрыва, субвулканические тела (Ветлужских и др., 2002).

Важным элементом строения Центрально-Алданского рудного района являются долгоживущие разломы и трещинные структуры (докембрийские, мезозойские и кайнозойские), большинство из которых заложены в докембрии при формировании складчатого фундамента. В период позднемезозойской активизации происходило формирование новых и подновление древних разломов с образованием радиально-кольцевой структуры Центрально-Алданского рудного района (Максимов и др., 2010). Структура характеризуется центральной симметрией, выраженной тремя расходящимися от Западно-Эльконского магматического ареала системами рудоконтролирующих разломов (Эльконский, Куранахский и Томмотский), в пределах которых локализованы практически все известные месторождения этого района (Ветлужских и др., 2002; Казанский, 2004; Максимов и др., 2010). Возникновение разломов сопровождалось образованием густой сети трещин более высоких порядков. Кайнозойские нарушения относятся к группе пострудных и представляют собой неминерализованные зоны мелких сближенных трещин или зоны тонкоперетертых и дробленых пород.

В гравитационном поле (Абрамов, 1995) Центрально-Алданскому рудному району соответствует отрицательная аномалия силы тяжести (рис. 3). Предложенная модель интерпретации геофизических полей рассматривает установленные гравитационные аномалии района как отражение крупных трехъярусных глубинных магматических очагов в интервале глубин 15–32, 6–10 и 3–0 км (Абрамов, 1995; Хомич, Борискина, 2010). Повышенные концентрации геофизических аномалий разного порядка могут свидетельствовать о разноглубинном размещении палеомагматических очагов, первичных для тех или иных формаций и серий.

По вариациям напряженности электрического поля предполагается существование высокоомной стволообразной структуры – «тектонической воронки», корни которой располагаются в верхней мантии (Абрамов, 1995). В пределах этой структуры выделяются три однотипные зоны повышенной электропроводности, предположительно совпадающие с главными магмо- и рудоконтролирующими разломами – Эльконским, Куранахским и Томмотским. Геофизическая модель в полной мере подтверждает радиально-концентрическое строение Центрально-Алданского рудного района (Максимов и др., 2010).

В результате комплексных изотопно-геохронологических исследований последних лет установлено, что возраст магматизма Алданской магматической провинции соответствует интервалу от 150 до 115 млн лет назад (Полин и др., 2012; Wang et al., 2014; Кукушкин и др., 2015; 2017; Прокопьев и др., 2018; Prokoryev et al., 2019; Гузев и др., 2021a), при этом магматические породы Центрально-Алданского рудного района сформировались в более узком возрастном интервале: от 145 до 125 млн лет (Борисенко и др., 2017; Шатова и др., 2017; Округин и др., 2018; Васюкова и др., 2020; Гузев и др., 2021b). Более поздние проявления магматизма зафиксированы в Кеткарско-Юнском (87–86 млн лет; (Полин и др., 2014)) и Центрально-Алданском рудных районах (83–76 млн лет; (Шатова и др., 2019; Leontev et al., 2020)). С интрузивными породами пространственно и генетически ассоциировано

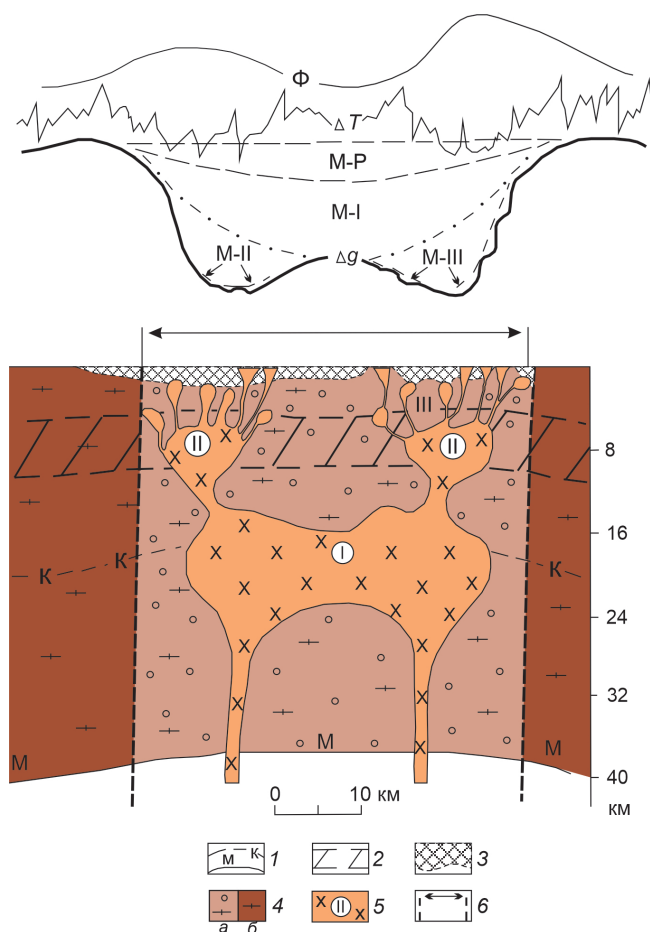


Рис. 3. Геолого-геофизический разрез Центрально-Алданского рудного района (Абрамов, 1995): 1 – границы Конрада (К) и Мохо (М); 2 – переходный разуплотненный слой; 3 – платформенный (терригенно-карбонатный) чехол; 4 – консолидированная земная кора в пределах: а) рудоносной площади, б) смежных блоков; 5 – позднемезозойский (алданский) магматический комплекс: ярусная система массивов (I–III порядков) сложного состава; 6 – границы рудного района. Кривые геофизических аномалий: Δg – наблюдаемого и расчетного гравитационного поля (M-P – минимум от регионального Центрально-Алданского субмеридионального разлома, M-I, M-II, M-III – минимумы от внутрикоровых очагов соответственно I, II, III порядков), ΔT – полного вектора магнитного поля, Φ – повышенного теплового потока (мВт/м²)

оруденение золота и ряда других полезных ископаемых (Ag, U, Cu) (Ветлужских и др., 2002; Казанский, 2004; Максимов и др., 2010). Возраст рудной минерализации изучаемой территории соответствует диапазону 134–125 млн лет согласно данным U–Pb- и Re–Os-датирования метасоматитов (Казанский, 2004; Борисенко и др., 2017; Шатова и др., 2019; Гузев и др., 2021b).

Геологическое строение массива Гора Рудная

Интрузивный массив Гора Рудная вместе с недавно открытым Морозкинским золоторудным месторождением (запасы 17,3 т золота, 29,5 т серебра) расположен вблизи п. Лебединый (Алданский улус, Республика Саха (Якутия)) в пределах бассейна правых притоков р. Большой Куранах (рис. 4). Интрузия имеет форму лакколита, максимальная мощность которого в центральной части достигает 180 м

(Петров и др., 2018). Сложен массив преимущественно щелочными сиенитами при подчиненном распространении щелочных порфировидных сиенитов. Отсутствие видимых резких контактов между основными разновидностями пород может указывать на синхронность их образования. Породы массива прорваны дайками и силлами щелочных сиенит-порфиров и известково-щелочных лампрофиров (преимущественно вогезитов и минеттов), протяженность которых достигает 1 км при мощности в несколько метров. В структурно-тектоническом плане массив локализован в пределах Томмотской магмо- и рудоконтролирующей зоны разломов, которая могла служить подводящим каналом для магматических расплавов в позднемезозойское время. Приуроченность интрузива к Томмотскому разлому, а также опережающих разрывных структур обусловила интенсивное развитие хрупких деформаций, которые проявились в виде многочисленных зон дробления и брекчирования пород.

Интрузия прорывает породы федоровской толщи (амфиболовые, гиперстен-амфиболовые, двупироксеновые гнейсы и кристаллические сланцы) и гранитоиды палеопротерозойского возраста, а маломощные пласты венд-нижнекембрийских доломитов (до 10 м) вскрыты скважинами в основании интрузии и частично подстилают массив в северо-восточной части (Молчанов и др., 2013; Петров и др., 2018; Гузев и др., 2021в). В пределах массива выявлены четыре гидротермально-метасоматические формации: фельдшпатолиты, скарны, пропилиты, распространенные локально, и березиты. Промышленное золотое оруденение приурочено к ореолам березитизации на участках интенсивной метасоматической переработки пород вдоль крутопадающих разломных структур внутри интрузии (Молчанов и др., 2013). Рудные тела представляют собой зоны прожилково-вкрапленной и жильной золотосульфидной минерализации. Главным рудообразующим минералом является пирит, к второстепенным относятся халькопирит, галенит, сфалерит и арсенопирит.

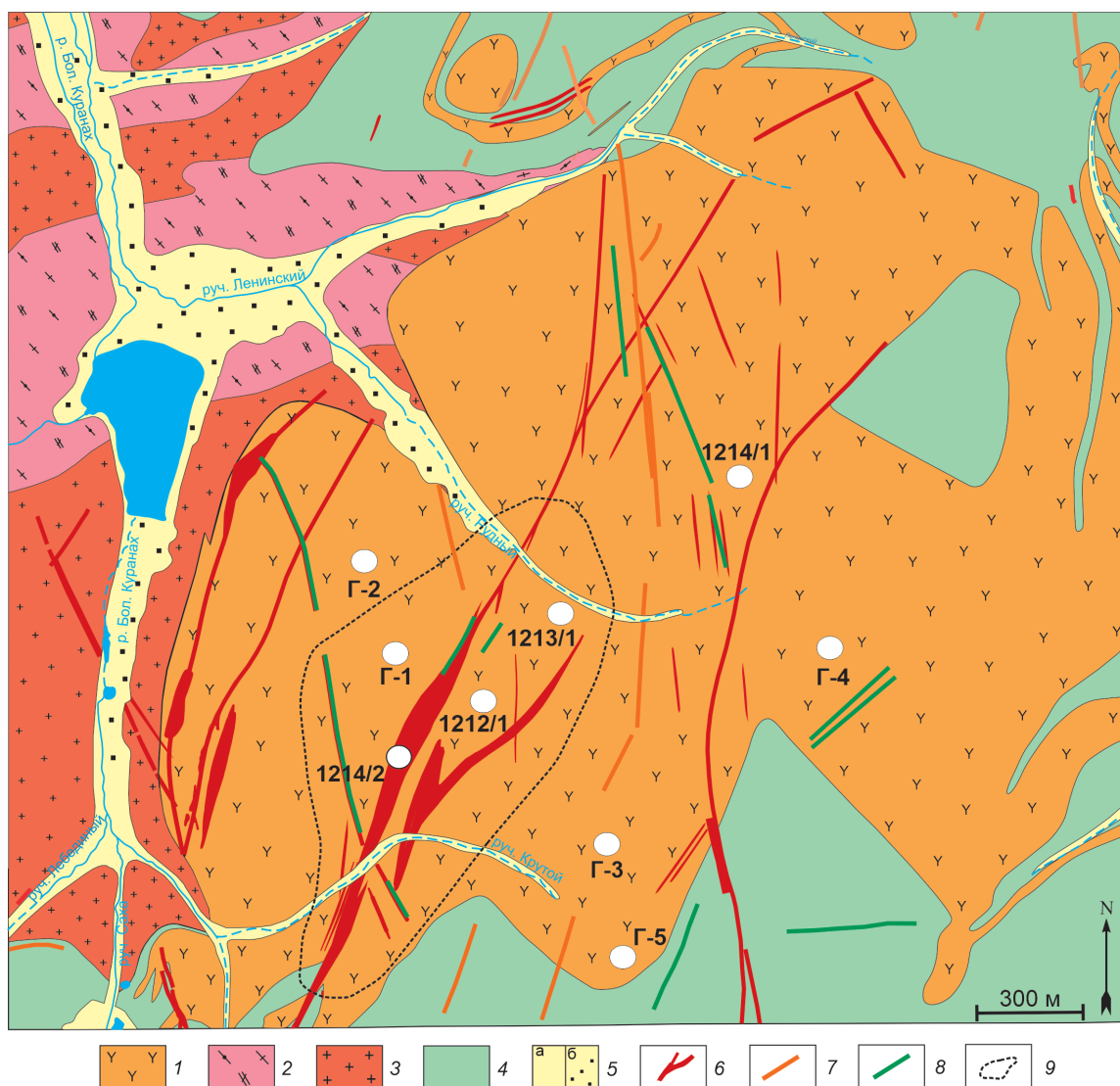


Рис. 4. Схема геологического строения массива Гора Рудная: 1 – щелочные сиениты и щелочные порфировидные сиениты; 2 – гнейсы, плагиогнейсы и кристаллические сланцы федоровской толщи; 3 – палеопротерозойские граниты; 4 – венд-нижнекембрийские доломиты; 5 – отложения речных долин: а) аллювиальные, б) техногенные; 6 – золоторудные крутопадающие жилы и субгоризонтальные лентовидные и пластообразные залежи; 7–8 – дайки и силлы; 7 – сиенит-порфиров, 8 – известково-щелочные лампрофиры (преимущественно вогезиты и минетты); 9 – граница Морозкинского золоторудного месторождения. Белыми кружками показаны места отбора образцов

Гипергенные изменения руд выражены в полном или частичном замещении сульфидов. Пирит замещается новообразованными гидроксидами Fe и Mn; халькопирит – малахитом, азуритом, борнитом, халькозином, ковеллином и купритом; а галенит – церруситом.

Представления о генезисе и геодинамическом режиме формирования Алданской мезозойской магматической провинции

Проблема существования позднемезозойских магматических пород различного состава среди докембрийских комплексов Алданского щита издавна привлекала внимание исследователей. Существует несколько геодинамических моделей развития территории в позднемезозойское время. В течение длительного времени считалось, что формирование провинции, согласно теории геосинклиналей, произошло вследствие тектоно-магматической активизации региона (Щеглов, 1968). Позднее рассматривалась плюмовая геодинамическая модель (Ярмолук, Коваленко, 2003), согласно которой внедрение расплавов инициировано воздействием на литосферу небольших мантийных плюмов, принадлежащих общему для них «горячему полю мантии», которое сопровождалось интенсивным рифтогенезом и внутриплитной плутоновулканической деятельностью. В последнее время появился целый ряд работ, в которых формирование Алданской мезозойской магматической провинции рассматривается как результат закрытия Монголо-Охотского бассейна (Кононова и др., 1994; 1995; Первов и др., 1997; Парфенов и др., 2003; Максимов и др., 2010; Полин и др., 2013; Хомич, Борискина, 2016).

По мнению некоторых исследователей (Хомич, Борискина, 2016), первопричиной позднемезозойской тектоно-магматической активизации стало появление в транзитной зоне мантии стагнированного океанического слэба. Глубинная дегидратация океанического слэба в переходной зоне мантии привела к апвеллингу астеносферного материала, последующим деформациям литосферы, развитию сводово-глыбового тектогенеза в земной коре, реактивации краевых частей кратонов (в том числе и по ранее заложенным тектоническим зонам) и формированию многоэтапного магматизма (Хомич, Борискина, 2016).

С другой стороны, существует представление о том, что источником калиевых щелочных пород является древняя метасоматизированная мантия (возрастом не менее 1,5–2,3 млрд лет), по изотопному составу близкая к модельному геохимическому источнику типа EM I (Кононова и др., 1995). Предполагаемый мантийный метасоматоз палеопротерозойского возраста объясняется поступлением корового материала в мантийные глубины в процессе субдукции (Кононова и др., 1994; 1995). Сходство изотопных Sm–Nd-характеристик мантийных источников мезозойских пород и пород федоровской толщи указывает на единство исходного мантийного субстрата для магм столь различного состава и возраста. Низкие отрицательные значения эpsilon неодама ($\epsilon_{Nd} < -10$) в породах свидетельствуют о длительной изоляции источников магм от конвектирующей литосферной мантии и о влиянии коровых субстратов на их формирование (Махоткин, 1992; Первов и др., 1997). Предполагается,

формирование калиевых пород шло в два этапа: на первом (докембрийском) этапе формировался протолит в древней метасоматизированной литосферной мантии, на втором (позднемезозойском) этапе происходил интенсивный магматизм, обусловленный закрытием Монголо-Охотского бассейна (Кононова и др., 1995). Источник расплавов был, по-видимому, неоднороден, так как столь широкие вариации начального изотопного состава стронция ($^{87}Sr/^{86}Sr_0$: от 0,70507 до 0,71005) в породах изучаемого региона исключают возможность образования их как в результате процессов дифференциации единой первичной магмы, так и за счет различной степени плавления гомогенного источника (Махоткин, 1992; Bogatkov et al., 1994; Mitchell et al., 1994; Кононова и др., 1995; Davies et al., 2006; Васюкова и др., 2020). Согласно (Кононова и др., 1995), мезозойские субдукционные процессы не оказали непосредственного влияния на состав протолита магм, а создали благоприятные условия для магнообразования и поступления расплавов к поверхности, поскольку породы рассматриваемой провинции располагаются на значительном расстоянии (около 500–700 км) от предполагаемого выхода мезозойской зоны субдукции на поверхность. Кроме того, Монголо-Охотский пояс закрылся в средней юре, не позднее 170 млн лет назад, т.е. за 30–40 млн лет до проявления главной фазы магматизма (Ярмолук и др., 2019).

Однако не все исследователи согласны с двухстадийной моделью формирования мезозойских магматических пород, прежде всего щелочных. Так, согласно (Максимов и др., 2010; Полин и др., 2013; 2016), изотопные характеристики, указывающие на палеопротерозойский возраст источника, являются результатом ассимиляции корового материала флюидизированными мантийными расплавами в процессе их подъема к поверхности. На смешение изотопных характеристик мантийного и корового вещества указывают различные данные: состав и соотношение газов газовой-жидких включений; начальный изотопный состав осмия и стронция; изотопный состав свинца в породах провинции (Полин и др., 2013; 2016; Шатова и др., 2019). С участием корового компонента связаны низкие содержания P, HREE, Ti, Nb, Ta, а также повышенные концентрации Sr, Rb, Ba и U в мезозойских магматических породах.

В последнее время появились геодинамические модели, которые сочетают различные механизмы магнообразования (Парфенов и др., 2003; Ханчук, 2006). Считается, что тектоно-магматическая активизация региона могла быть следствием закрытия палеозойского Монголо-Охотского океана и коллизии Северо-Китайского и Сибирского кратонов, сменившейся в раннем мелу обстановкой скольжения литосферных плит калифорнийского типа, что произошло заложение системы грабенов преимущественно субширотного простирания, в пределах которых широко проявился внутриплитный полиформационный магматизм. Подобная трансформация привела к развитию на Становом поднятии известково-щелочного магматизма, а на Алданском щите – субщелочных и щелочных субинтрузивных, субвулканических образований. Магматизм контролировался, с одной стороны, процессами субдукции в зоне развития активных континентальных окраин, а с другой – мантийным плюмом в ее континентальной части (Соловьев, 2014; Ярмолук и др., 2019).

Результаты

Петрогеохимическая характеристика

Петрогеохимические исследования проведены на представительных образцах щелочных сиенитов и щелочных порфировидных сиенитов массива Гора Рудная, которые практически не затронуты метасоматическими процессами. Отмечено незначительное воздействие метасоматического флюида на породообразующие минералы с образованием вторичных глинистых минералов и карбонатов по серициту и калиевому полевоому шпату. Щелочные сиениты и щелочные порфировидные сиениты в петрогеохимическом отношении демонстрируют близость состава как по петрогенным, так и по редким элементам (табл. 1), поэтому мы не разделяем породы на две группы. Состав пород характеризуется высоким содержанием калия (K_2O – 6,25–8,57 мас. %) с низким содержанием магния (MgO – 0,16–0,86 мас. %) и титана (TiO_2 – 0,50–0,89 мас. %). Наблюдается преобладание калия над натрием (K_2O/Na_2O – 1,27–2,60) при сумме щелочей от 10,96 до 12,19 мас. %.

Графики распределения редкоземельных (РЗЭ) и редких элементов тождественны для всех исследованных образцов и почти полностью повторяют конфигурацию друг друга в узком диапазоне значений (рис. 5а). Так, для всех спектров нормированного распределения РЗЭ наблюдается преобладание легких РЗЭ над средними (La/Sm от 3,7 до 14,8) и значительное преобладание легких РЗЭ над тяжелыми РЗЭ (La/Yb от 14,7 до 39,6) при суммарном содержании РЗЭ от 121,2 до 213,3 г/т. Породы характеризуются высоким содержанием крупноионных (Rb, Ba, Sr) и некоторых высокозарядных (Zr, U) элементов с аномально низким содержанием Ti, Nb и Ta. Указанные геохимические особенности пород массива не отличаются от соответствующих характеристик сходных по составу интрузивных пород Алданской мезозойской магматической провинции (рис. 5б, в). Характер распределения редкоземельных и редких элементов мезозойских пород изучаемого региона сходен с таковым для калиевых щелочных пород современных окраинно-континентальных обстановок различных провинций мира (рис. 5г).

Для характеристики возможной геодинамической обстановки образования пород массива Гора Рудная и мезозойских магматических пород Алданской мезозойской магматической провинции были использованы дискриминационные диаграммы Д. Мюллера и Д. Гровса (рис. 6) (Muller, Groves, 2019). Применение данных диаграмм для анализа геотектонической позиции пород шошоновых серий более предпочтительно, чем использование диаграмм Дж. Пирса и Н. Харриса (Pearce et al., 1984; Harris et al., 1986), так как в породах шошоновой серии содержание и соотношение характеристических элементов заведомо отлично от пород других серий. На дискриминационной диаграмме $Zr/Al_2O_3 - TiO_2/Al_2O_3$ составы изученных образцов массива Гора Рудная и Алданской мезозойской магматической провинции попадают в поле составов магматических производных окраинно-континентальных и постколизийных обстановок (рис. 6а). В то же время на диаграммах состава $Ce/P_2O_5 - Zr/TiO_2$ и $Zr \times 3 - Ce/P_2O_5 - Nb \times 50$ большая часть фигуративных точек пород рассматриваемого региона находится в поле составов пород окраинно-континентальных обстановок

(рис. 6б, в). Не более 30% изученных образцов попадает в поле составов пород постколизийных обстановок. Следует отметить, что на базе этих дискриминационных диаграмм не всегда возможно разделить породы окраинно-континентальных и постколизийных обстановок. Тем не менее мы полагаем, что в первом приближении изученные породы могут быть отнесены к магматическим породам, образовавшимся в окраинно-континентальных условиях.

Rb–Sr-изотопно-геохимические исследования

Изучение Rb–Sr-изотопной системы рудоносного березита Морозкинского месторождения проводилось по мономинеральным фракциям новообразованного калиевого полевого шпата, серицита и валовой пробы образца 1214/2 (табл. 2). Образец отобран из центральной части наиболее крупной и протяженной рудоносной зоны (Крутая-Коллективная) Морозкинского месторождения, где распространена золоторудная минерализация. Образец представляет собой кварц-серицит-анкеритовый метасоматит с пиритом и халькопиритом, развитый по брекчированному щелочному сиениту.

На основании полученных результатов была построена трехточечная эрохрона, наклон которой соответствует возрасту 132 ± 5 млн лет с начальным изотопным составом $0,7073 \pm 0,0020$ при величине СКВО (среднеквадратичное отклонение), равном 129 (рис. 7). Это значение идентично конкордантному возрасту образования циркона из щелочных сиенитов массива Гора Рудная – 130 млн лет (рис. 8) (Гузов и др., 2021в). Тем не менее высокое значение СКВО свидетельствует о нарушенном изотопном равновесии для изученной системы минералов и валовой пробы. При этом очевидно, что наклон рассчитанного линейного тренда (и возраст) определяется положением фигуративной точки изотопного состава серицита и незначительно изменяется при пересчете на двухточечные системы: валовая проба – серицит и калишпат – серицит: $131,9 \pm 0,67$ и $131,6 \pm 0,66$ млн лет.

Sm–Nd-изотопно-геохимические исследования

Результаты Sm–Nd-изотопного исследования четырех валовых проб щелочных сиенитов массива Гора Рудная представлены в табл. 3. Изученные образцы характеризуются значительным разбросом измеренных величин отношений $^{147}Sm/^{144}Nd$ (от 0,0896 до 0,1257) и $^{143}Nd/^{144}Nd$ (от 0,511457 до 0,511743), что в пересчете на возраст 130 млн лет приводит к вариациям величины начального изотопного состава неодима: от 0,511375 до 0,511636, или в единицах ϵ_{Nd} : от –16,3 до –21,4. Рассчитанные Sm–Nd-модельные возрасты пород относительно модельного резервуара обедненной мантии варьируют от 2,0 до 2,5 млрд лет, что указывает на древнее происхождение (возможно, палеопротерозойский возраст) протолита.

На диаграмме в координатах изотопных отношений $\epsilon_{Nd} - ^{87}Sr/^{86}Sr$ точки начальных изотопных отношений для щелочных сиенитов массива Гора Рудная находятся в квадранте, соответствующему составу модельного обогащенного мантийного компонента ЕМ I типа (рис. 9). Хорошо видно, что изотопные характеристики щелочных сиенитов также сопоставимы с изотопными составами других проявлений магматизма изучаемой провинции

Элементы	Образцы							
	1212/1	1213/1	1214/1	Г-1	Г-2	Г-3	Г-4	Г-5
Содержание петрогенных оксидов, мас. %								
SiO ₂	60,50	61,10	62,20	61,90	61,00	62,00	60,70	61,30
TiO ₂	0,50	0,84	0,89	0,67	0,65	0,54	0,53	0,61
Al ₂ O ₃	18,10	16,70	15,16	16,90	16,50	16,30	14,70	15,60
Fe ₂ O ₃ общ	3,97	4,33	4,51	2,76	2,86	3,37	4,12	4,46
MnO	0,11	0,09	0,08	0,08	0,14	0,09	0,15	0,12
MgO	0,34	0,49	0,16	0,37	0,86	0,41	0,72	0,24
CaO	3,16	2,63	3,59	2,79	3,43	3,32	3,63	3,38
Na ₂ O	3,46	4,67	3,85	4,94	4,33	3,94	3,59	4,05
K ₂ O	8,57	7,41	7,78	6,25	7,34	7,02	8,26	8,14
P ₂ O ₅	0,06	0,07	0,15	0,11	0,74	0,09	0,71	0,18
LOI	1,41	1,60	1,63	3,19	2,13	2,87	2,78	2,12
Сумма	99,98	99,93	100,00	99,58	99,98	99,75	99,89	100,00
Na ₂ O+K ₂ O	12,03	12,08	11,63	11,19	11,67	10,96	11,85	12,19
K ₂ O/Na ₂ O	2,48	1,59	2,02	1,27	1,70	1,78	2,30	2,01
Содержание микроэлементов, г/т								
Sc	4,40	2,50	2,51	4,08	4,04	4,17	2,10	3,28
V	45,9	220	188	48,0	44,2	61,1	27,1	43,8
Cr	5,78	6,33	6,90	23,1	10,7	2,71	21,6	9,82
Co	1,04	24,4	24,7	3,65	3,58	1,04	8,09	5,11
Ni	1,15	11,8	11,7	4,55	3,76	7,12	3,85	2,79
Rb	214	224	245	153	154	269	321	330
Sr	482	455	487	638	787	511	896	485
Y	14,7	18,9	18,8	14,6	22,1	17,3	12,4	11,1
Zr	196	176	187	243	223	184	189	204
Nb	13,3	5,24	5,32	11,4	14,2	14,3	14,9	10,5
Ba	1300	400	410	1600	1900	1600	910	1100
La	44,4	22,9	24,7	41,1	50,7	33,3	48,3	33,3
Ce	45,6	48,4	51,3	68,0	96,6	60,0	69,0	56,6
Pr	6,72	5,99	6,44	6,54	9,4	5,54	7,55	5,44
Nd	22,7	27,8	27,7	22,2	33,5	18,6	24,6	16,3
Sm	3,34	6,18	6,05	3,82	6,75	2,83	4,15	2,25
Eu	1,13	1,99	2,00	1,27	1,82	0,94	1,04	0,74
Gd	2,99	5,18	5,05	3,17	4,93	3,01	3,10	1,91
Tb	0,42	0,68	0,64	0,41	0,65	0,47	0,40	0,29
Dy	2,48	3,70	3,51	2,58	3,87	2,62	2,04	1,53
Ho	0,46	0,71	0,62	0,52	0,73	0,46	0,38	0,33
Er	1,62	1,83	1,79	1,44	1,90	1,62	1,12	1,01
Tm	0,22	0,22	0,20	0,20	0,29	0,25	0,20	0,20
Yb	1,81	1,56	1,32	1,33	1,81	1,56	1,31	1,17
Lu	0,26	0,27	0,22	0,25	0,32	0,28	0,17	0,18
Ta	0,71	0,20	0,20	0,65	0,81	0,74	0,63	0,58
Th	7,93	2,42	2,65	8,73	8,88	9,44	6,30	8,95
U	3,01	1,60	1,28	2,48	2,52	2,46	3,53	2,41
ΣREE	135,1	127,4	131,5	152,8	213,3	131,5	163,4	121,2
La/Sm	13,3	3,70	4,08	10,7	7,51	11,8	11,6	14,8
La/Yb	24,5	14,7	18,7	30,9	28,0	21,3	36,9	28,5

Табл. 1. Химический состав щелочных сиенитов и щелочных порфировидных сиенитов массива Гора Рудная. Примечание. 1212/1, 1213/1, 1214/1, Г-1, Г-2, Г-3 – щелочные сиениты; Г-4, Г-5 – щелочные порфировидные сиениты

(Махоткин, 1992; Bogatkov et al., 1994; Mitchell et al., 1994; Первов и др., 1997; Davies et al., 2006; Васюкова и др., 2020). Близки по изотопному составу и щелочные породы лампроитовой серии Смоуки Бьютт (Монтана) и Лейцит Хиллз (Вайоминг), минетт Гренландии и плиоценовых калиевых пород Хайвуд (Монтана). Можно полагать, что мантийный источник щелочных пород Алданского щита, Северной Америки и Гренландии имел аналогичную эволюцию изотопного состава Sr и Nd.

Обсуждение и выводы

Полученные петрогеохимические и изотопно-геохимические данные для щелочных сиенитов массива Гора Рудная дополняют накопленную к настоящему времени информацию о породах массива и сходных по составу

интрузий Алданской мезозойской магматической провинции и позволяют качественно оценить источники вещества и процессы, в результате которых произошло их формирование.

Формирование щелочных сиенитов массива Гора Рудная, являющихся вмещающими породами Морозкинского месторождения, происходило 130 млн лет назад (Гузов и др., 2021в), что соответствует основному этапу магматизма Алданской мезозойской магматической провинции. Время формирования рудоносных березитов на основании данных Rb–Sr-изохронного метода датирования составляет 132 ± 1 млн лет, что говорит о последовательном субсинхронном процессе кристаллизации щелочных сиенитов массива Гора Рудная и формирования рудоносных метасоматитов.

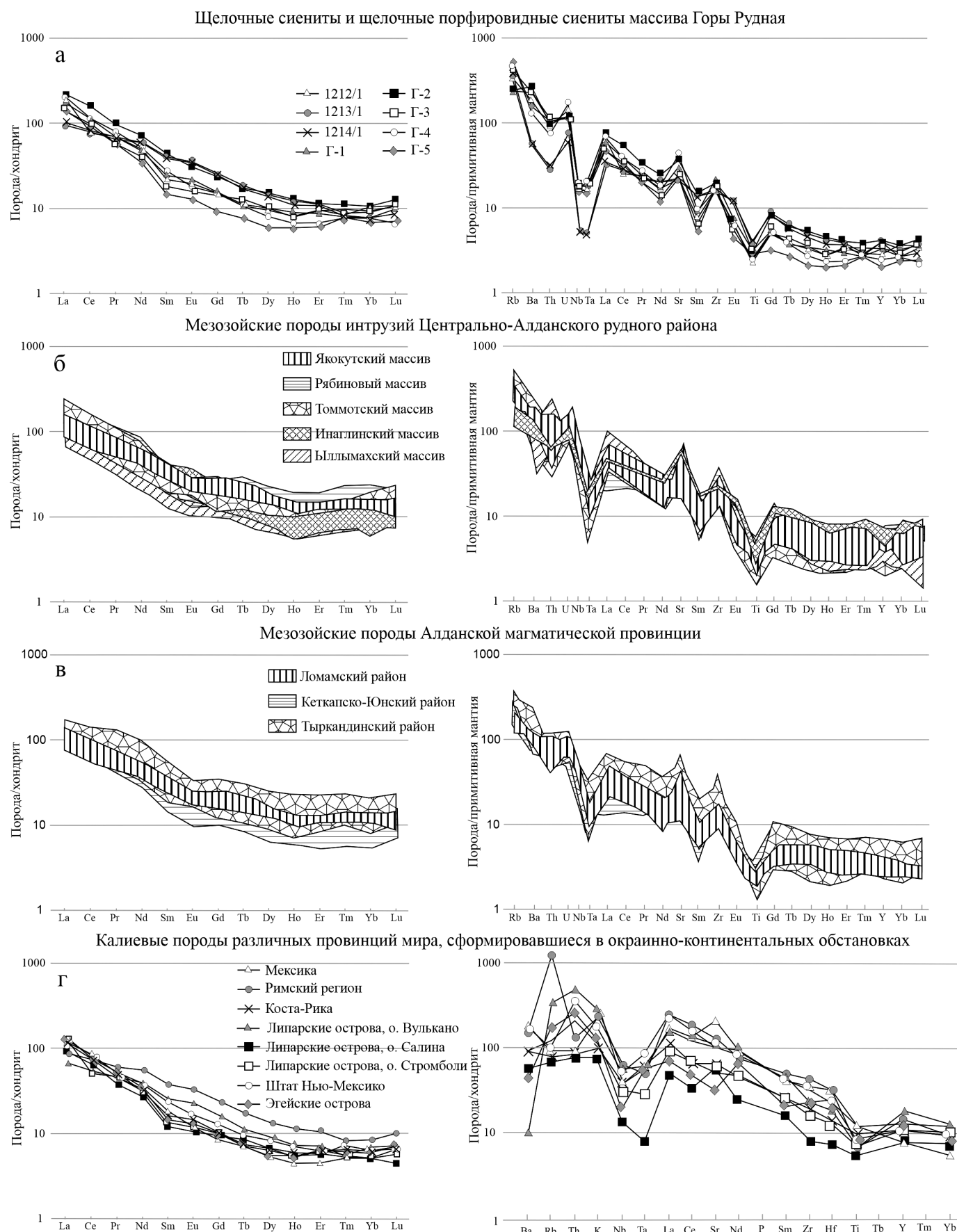


Рис. 5. Нормированные распределения редкоземельных и редких элементов в породах: а – щелочные сиениты массива Горы Рудная; б – мезозойские породы Центрально-Алданского рудного района (Кононова и др., 1994; Шатов и др., 2012; Округин и др., 2018; Васюкова и др., 2020); в – мезозойские породы Алданской магматической провинции (Bogatikov et al., 1994; Davies et al., 2006; Полин и др., 2008; Кравченко и др., 2014); г – калиевые породы различных провинций мира, сформировавшиеся в окраинно-континентальных обстановках (Muller; Groves, 2019). Нормировано по (McDonough, Sun, 1995)

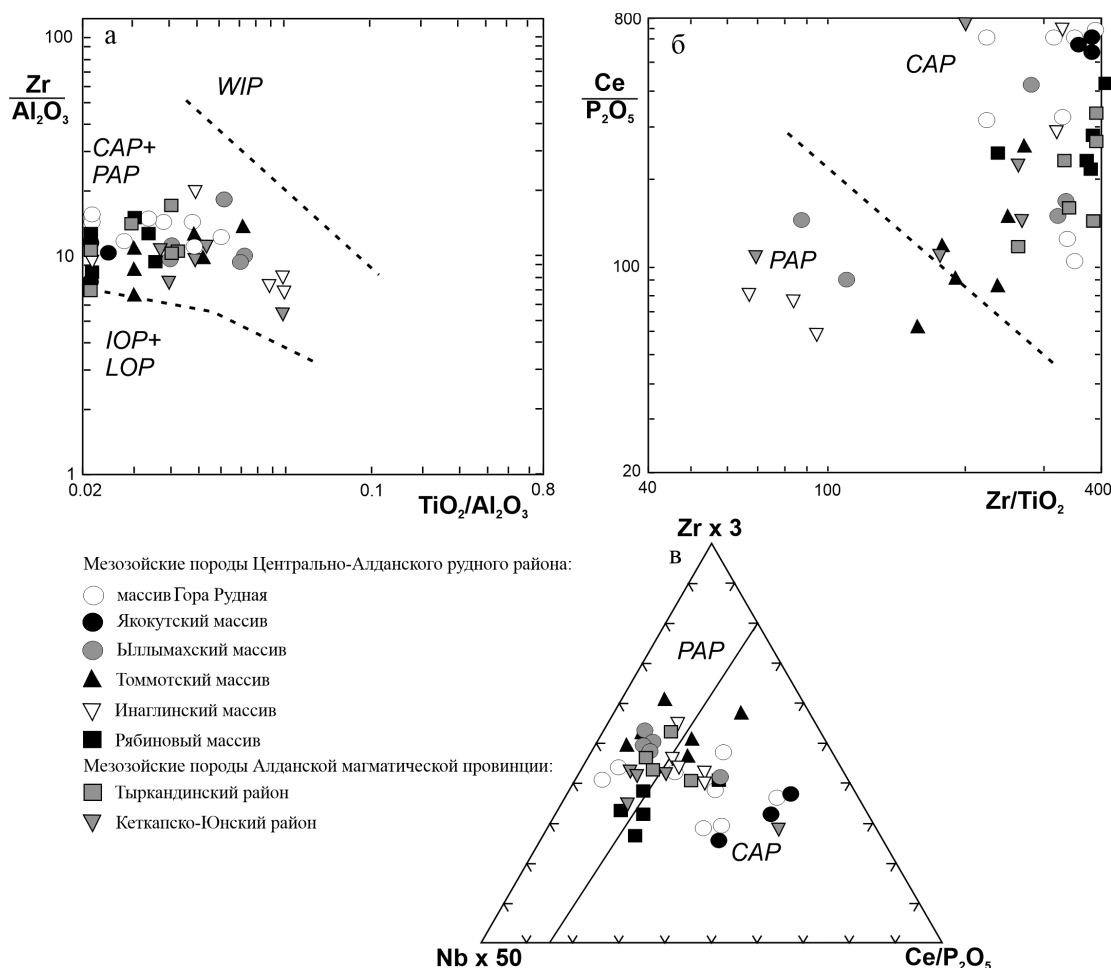


Рис. 6. Дискриминационные диаграммы «состав – геодинамическая обстановка» для мезозойских пород Алданской магматической провинции (а) $Zr/Al_2O_3 - TiO_2/Al_2O_3$, б) $Ce/P_2O_5 - Zr/TiO_2$, в) $Zr \times 3 - Ce/P_2O_5 - Nb \times 50$ (Muller, Groves, 2019), по данным для Центрально-Алданского рудного района (Якутский и Томмотский массивы (Кононова и др., 1994), Ыллымахский массив (Васюкова и др., 2020), Инаглинский массив (Округин и др., 2018), Рябиновый массив (Шатов и др., 2012)); для Тыркандинского района (Кравченко и др., 2014); для Кетканско-Юнского района (Полин и др., 2008). Поля: WIP – области внутриплитного магматизма, CAP – окраинно-континентальные магматические дуги, PAP – постколлизийные магматические дуги, IOP – раннеокеанические магматические дуги, LOP – позднеокеанические магматические дуги

№ анализа	Образец	Минерал/порода	Содержание, мкг/т		$^{87}Rb/^{86}Sr$	$^{87}Sr/^{86}Sr \pm 2\sigma$
			Rb	Sr		
1	1214/2	Порода	207	228	2,6033	$0,71202 \pm 6$
2		Калишпат	256	330	2,1703	$0,71152 \pm 6$
3		Серицит	308	11	77,983	$0,85331 \pm 7$

Табл. 2. Результаты анализа Rb–Sr-изотопной системы рудоносного березита Морозкинского месторождения. Примечание. Аналитическая погрешность определения отношения $^{87}Rb/^{86}Sr$ в минералах не превышает 0,5% (2σ), а отношения $^{87}Sr/^{86}Sr - 0,005\%$ (2σ)

Установленные геохимические особенности пород массива имеют очевидное сходство с составом мезозойских интрузивных пород Алданской мезозойской магматической провинции и современными калиевыми породами различных провинций мира, развитых в типично окраинно-континентальных обстановках (Липарские о-ва, Эгейские о-ва, штат Нью-Мексико). Кроме того, на дискриминационных диаграммах изученные образцы щелочных сиенитов массива Горы Рудная также попадают в поле окраинно-континентальных дуг, что не противоречит формированию источников расплавов щелочных сиенитов изучаемого массива в окраинно-континентальной геодинамической обстановке.

Полученные изотопные данные свидетельствуют о том, что источником расплавов щелочных сиенитов было вещество обогащенной мантии (близкое по изотопному составу к мантийному компоненту EM I типа) с отрицательными значениями ϵ_{Nd} : от $-16,3$ до $-21,4$. Вариации начального изотопного состава неодаима ($^{143}Nd/^{144}Nd$)₀: от $0,511375$ до $0,511636$ в изученных образцах обусловлены неомогенностью состава источника или значительной контаминацией коровым веществом, которая могла происходить как на уровне промежуточных камер, так и при внедрении расплавов. Рассчитанные Sm–Nd-модельные возраста щелочных сиенитов массива Горы Рудная относительно деплетированной мантии (T_{DM}) указывают на образование

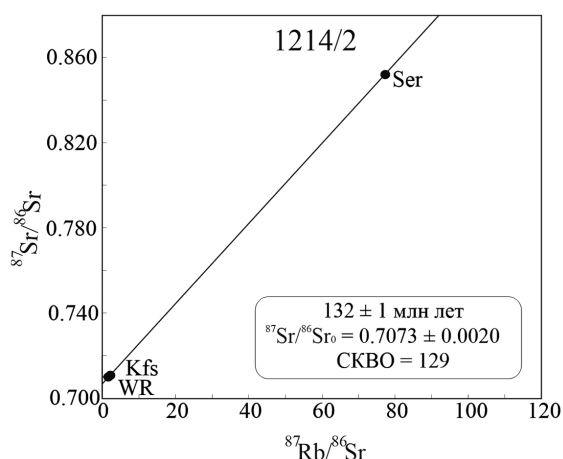


Рис. 7. Rb–Sr-изохронная диаграмма для рудоносного березита Морозкинского месторождения. Обозначения: WR – порода в целом; Kfs – калиевый полевой шпат; Ser – серицит

обогащенного мантийного источника не позднее 2,0–2,5 млрд лет назад. Эти результаты также не противоречат Rb-изотопной систематике магматических пород массива, которые свидетельствуют о древнем, палеопротерозойском или даже неоархейском возрасте источника (Гузев и др., 2021б). Более вероятным представляется наличие уже в палеопротерозойское время под изучаемой территорией

изолированного обогащенного мантийного источника, вещество которого участвовало и в формировании вулканических пород федоровской толщи (T_{DM} : 2,2–2,4 млрд лет, ϵ_{Nd} : от –11,6 до –26,7; (Великославинский и др., 2003)). Его реактивация в позднемезозойское время, вызванная закрытием Монголо-Охотского бассейна, обусловила появление щелочных сиенитов массива Гора Рудная.

Альтернативным объяснением может быть формирование Sm–Nd-изотопной системы ~ 130 млн лет назад за счет смешения вещества как минимум из двух источников с различным изотопным составом в процессе кристаллизации пород.

Мы предполагаем, что расплавы сиенитов, согласно петрогеохимическим и изотопно-геохимическим данным, являлись продуктами ассимиляции корового материала мантийными расплавами в процессе их подъема к поверхности. Гравитационные аномалии разного порядка в пределах изучаемой территории свидетельствуют о разном глубинном размещении областей концентрации (палеомагматических очагов) магм. Низкие содержания высокозарядных элементов, таких как Ti, Nb и Ta, и повышенные содержания Rb, Sr и Ba в изучаемых породах, возможно, связаны с участием корового компонента в магматическом процессе. Изотопный состав свинца указывает на преимущественно мантийную природу свинца при несущественной роли свинца нижней коры (Гузев и др., 2021б).

Центрально-Алданский рудный район:
массив Гора Рудная

Рябиновый массив

Инаглинский массив

Якутский массив

Ылыммахский массив

Юхтинский массив

Лунное месторождение

Лебединое месторождение

Тыркандинский район

Кеткарско-Юнский район

Ломамский район

Мурунский район

Верхнеамгинский район

Олдонгсинский район

Эвотинский район

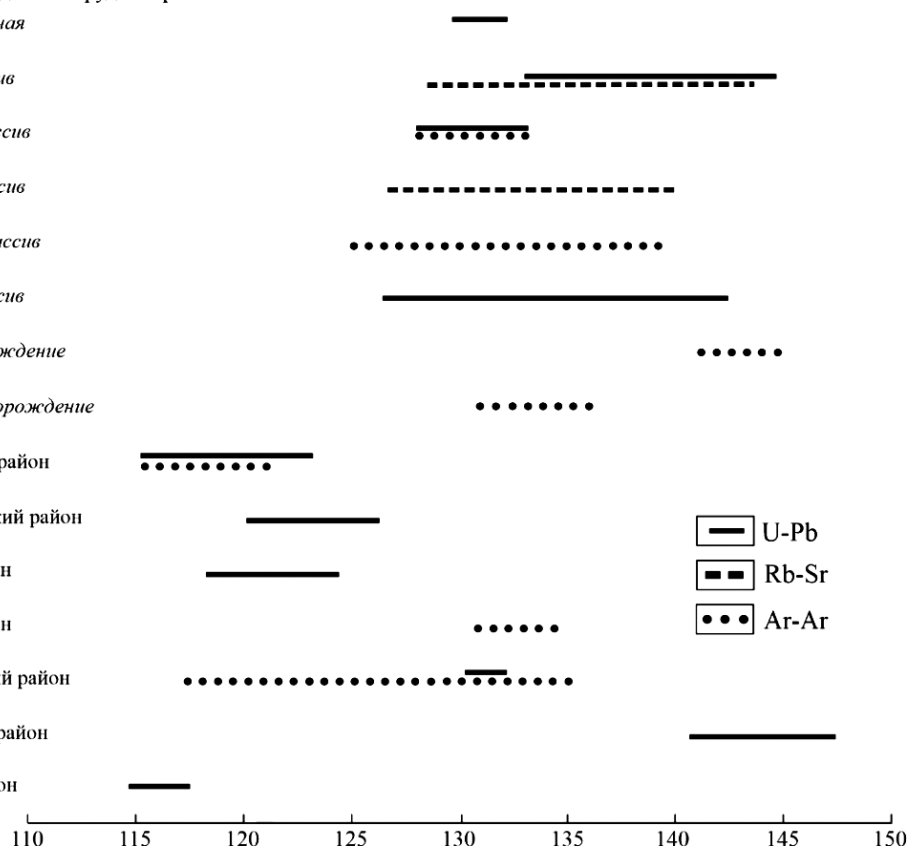


Рис. 8. Изотопно-геохронологические данные мезозойских пород Алданской магматической провинции по следующим материалам: Центрально-Алданский рудный район (массив Гора Рудная (Гузев и др., 2021в), Рябиновый массив (Шатов и др., 2012; Шатова и др., 2017), Инаглинский массив (Ибрагимова и др., 2015; Округин и др., 2018), Якутский массив (Кононова и др., 1995), Ылыммахский массив (Васюкова и др., 2020), Юхтинский массив (Борисенко и др., 2017), Лунное месторождение (Гаськов и др., 2023), Лебединое месторождение (Гаськов и др., 2023)); Мурунский район (Wang et al., 2014), Тыркандинский район (Прокопьев и др., 2018; Гузев и др., 2021а), Кеткарско-Юнский район (Полин и др., 2012; 2014; 2022); Ломамский район (Козлов и др., 2018); Верхнеамгинский район (Prokoryev et al., 2019; Пономарчук и др., 2020); Олдонгсинский район (Кукушкин и др., 2017); Эвотинский район (Ivanov et al., 2022)

№ образца	Содержание, мкг/г		$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \pm 2\sigma$	$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0$	ϵ_{Nd}	T_{DM} , млн лет
	Sm	Nd					
1212/1	4,15	22,52	0,1115	0,511480±5	0,511385	-21,2	2480
1213/1	6,18	29,72	0,1257	0,511743±5	0,511636	-16,3	2430
1214/1	1,15	7,76	0,0896	0,511482±8	0,511406	-20,8	2040
Г-3	3,21	20,07	0,0967	0,511457±4	0,511375	-21,4	2200

Табл. 3. Sm–Nd-изотопный состав щелочных сиенитов массива Гора Рудная. Примечание. Начальные отношения изотопов неодима $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0$ и величина параметра ϵ_{Nd} вычислены на время кристаллизации сиенитов 130 млн лет назад, параметр ϵ_{Nd} рассчитан относительно состава однородного хондритового резервуара (CHUR) с современными характеристиками состава: $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0,1967$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512638$ (Jacobsen, Wasserburg, 1984); T_{DM} – модельный возраст, рассчитанный относительно резервуара обедненной мантии (Goldstein, Jacobsen, 1988) в предположении линейного развития изотопного состава Nd обедненной мантии

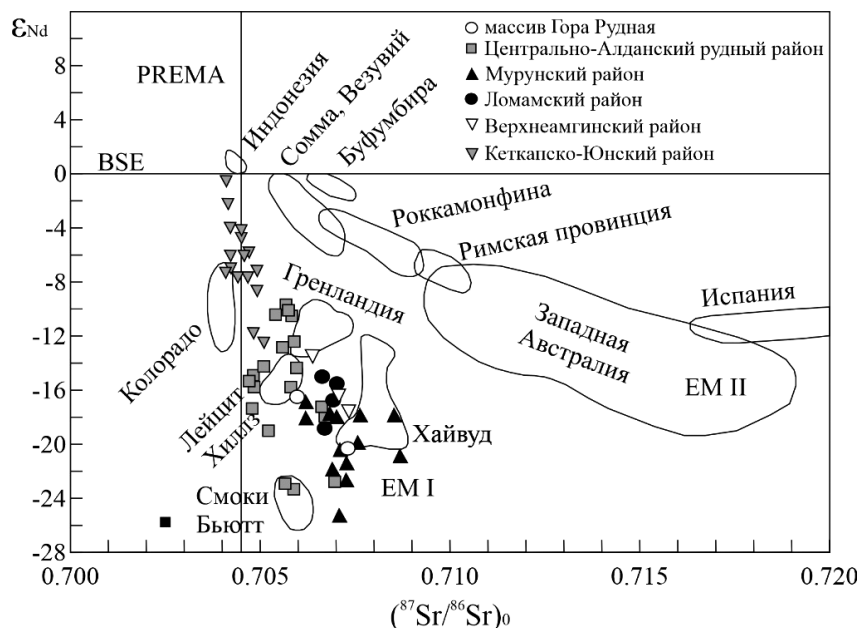


Рис. 9. Положение исследуемых щелочных сиенитов массива Гора Рудная на изотопной диаграмме $\epsilon_{\text{Nd}} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$. Обозначения: EM I и EM II – обогащенная мантия, BSE – средний силикатный состав Земли, PREMA – преобладающая мантия. Для сравнения показаны мезозойские породы Алданской магматической провинции и области составов калиевых пород в различных провинциях мира (Махоткин, 1992; Bogatkov et al., 1994; Mitchell et al., 1994; Первов и др., 1997; Davies et al., 2006; Полин и др., 2013; Васюкова и др., 2020)

Изотопные характеристики щелочных сиенитов массива Гора Рудная сходны с аналогичными изотопными метками щелочных массивов как Центрально-Алданского рудного района, так и других районов Алданского щита, за исключением некоторых магматических пород Кеткарско-Юнского рудного района. Отличительной особенностью последних является изотопный состав неодима, свидетельствующий о различном вкладе вещества мантийных источников, обогащенного EM I типа и BSE (примитивной мантии), при формировании соответствующих расплавов и существенной разнице в модельных возрастах с магматитами других районов Алданской мезозойской магматической провинции (Полин и др., 2013). Вся совокупность полученных результатов может быть проинтерпретирована следующим образом: закрытие Монголо-Охотского бассейна в мезозойское время инициировало ассимиляцию корового материала высокотемпературными флюидизированными магмами в процессе их подъема к поверхности. В результате возник промежуточный внутрикоровый магматический очаг сиенитового расплава, внедрение которого 130 млн лет назад привело к образованию щелочных сиенитов массива Гора Рудная.

Литература

- Абрамов В.А. (1995). Глубинное строение Центрально-Алданского района. Владивосток: Дальнаука, 180 с.
- Борисенко И.Д., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Гаськов И.В. (2017). Физико-химические условия формирования руд Самозавского месторождения золота (Центральный Алдан). *Геология и геофизика*, 58(12), с. 1915–1927. <https://doi.org/10.15372/GiG20171205>
- Васюкова Е.А., Пономарчук А.В., Дорошкевич А.Г. (2020). Петролого-геохимическая характеристика и возраст пород Ыллымахского массива (Алданский щит, южная Якутия). *Геология и геофизика*, 61(4), с. 489–507. <https://doi.org/10.15372/GiG2019147>
- Великославинский С.Д., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Глебовицкий В.А., Ковач В.П., Загорная Н.Ю., Беляевский Н.А., Яковлева С.З., Федосеенко А.М. (2003). U–Pb-возраст федоровской толщи Алданского гранулитогнейсового мегакомплекса (Алданский щит). *Доклады Академии наук*, 393(1), с. 91–96.
- Великославинский С.Д., Котов А.Б., Толмачева Е.В., Сальникова Е.Б., Ковач В.П., Ларин А.М. (2011). Раннедокембрийские гранито-нейсовые комплексы центральной части Алданского щита. *Петрология*, 19(4), с. 399–416.
- Ветлужских В.Г., Казанский В.И., Кочетков А.Я., Яновский В.М. (2002). Золоторудные месторождения Центрального Алдана. *Геология рудных месторождений*, 44(6), с. 467–499.
- Гаськов И.В., Борисенко А.С., Борисенко И.Д., Изох А.Э., Пономарчук А.В. (2023). Хронология щелочного магматизма и золотого оруденения Центрально-Алданского рудного района (южная Якутия).

Геология и геофизика, 64(2), с. 212–232. <https://doi.org/10.15372/GiG2022102>

Глебовицкий В.А., Седова И.С., Бережная Н.Г., Ларионов А.Н., Ризванова Н.Г., Саморукова Л.М. (2012). U–Pb-возраст автохтонных палеопротерозойских чарнокитов Алданского щита. *Доклады Академии наук*, 443(6), с. 700–706.

Гузев В.Е., Терехов А.В., Молчанов А.В., Скублов С.Г., Ашихмин Д.С., Козлов Д.С. (2021а). U–Pb возраст Джелтулинского щелочного массива (Южная Якутия) по результатам датирования циркона и бадделейта. *Записки Российского минералогического общества*, 150(4), с. 115–134. <https://doi.org/10.31857/S0869605521040043>

Гузев В.Е., Терехов А.В., Крымский Р.Ш., Беляцкий Б.В., Молчанов А.В. (2021б). Морозкинское золоторудное месторождение (южная Якутия): возраст и источники рудного вещества. *Записки Горного института*, 252, с. 801–813. <https://doi.org/10.31897/PMI.2021.6.3>

Гузев В.Е., Терехов А.В., Скублов С.Г., Леонтьев В.И., Молчанов А.В. (2021в). Первые данные о U–Pb возрасте и составе циркона из рудоносных сиенитов горы Рудная (Южная Якутия). *Тихоокеанская геология*, 40(6), с. 85–99. <https://doi.org/10.30911/0207-4028-2021-40-6-85-99>

Ибрагимова Э.К., Радьков А.В., Молчанов А.В., Шатова Н.В., Шатов В.В., Лепехина Е.Н., Антонов А.В., Толмачева Е.В., Соловьев О.Л., Терехов А.В., Хорохорина Е.И. (2015). Результаты U–Pb (SHRIMP II) датирования цирконов из дунитов массива Инагли (Алданский щит) и проблема генезиса концентрически-зональных комплексов. *Региональная геология и металлогения*, (62), с. 64–78.

Казанский В.И. (2004). Уникальный Центрально-Алданский золоторудный район (Россия). *Геология рудных месторождений*, 46(3), с. 195–211.

Козлов Д.С., Артемьев Д.С., Молчанов А.В., Терехов А.В., Ашихмин Д.С., Кукушкин К.А., Шатова Н.В. (2018). Особенности геологического строения и рудоносность Ломамского потенциального золоторудного района. *Разведка и охрана недр*, (3), с. 11–19.

Кононова В.А., Богатиков О.А., Первов В.А., Еремеев Н.В., Саддэби П. (1994). Геохимия и условия формирования калиевых магматических пород Центрального Алдана. *Геохимия*, (7), с. 937–954.

Кононова В.А., Первов В.А., Богатиков О.А., Мюс-Шумахер У., Келлер Й. (1995). Мезозойский калиевый магматизм Центрального Алдана: геодинамика и генезис. *Геотектоника*, (3), с. 35–45.

Котов А.Б., Ковач В.П., Сальникова Е.Б., Глебовицкий В.А., Яковлева С.З., Бережная Н.Г., Мысцова Т.А. (1995). Этапы формирования континентальной коры центральной части Алданской гранулитогнейсовой области: U–Pb и Sm–Nd изотопные данные по гранитоидам. *Петрология*, 3(1), с. 99–110.

Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Глебовицкий В.А., Ковач В.П., Ларин А.М., Великославинский С.Д., Загорная Н.Ю. (2006). Sm–Nd-изотопные провинции Алданского щита. *Доклады Академии наук*, 410(1), с. 91–94.

Кравченко А.А., Иванов А.И., Прокопьев И.Р., Зайцев А.И., Бикбаева Е.Е. (2014). Особенности состава и возраст формирования мезозойских интрузий Тыркандинского рудного района Алдано-Станового щита. *Отечественная геология*, (5), с. 43–52.

Кукушкин К.А., Молчанов А.В., Радьков А.В., Шатов В.В., Терехов А.В., Шатова Н.В., Хорохорина Е.И., Ремизов Д.Н. (2015). О расчленении мезозойских интрузивных пород Центрально-Алданского района (Южная Якутия). *Региональная геология и металлогения*, (64), с. 48–58.

Кукушкин К.А., Терехов А.В., Молчанов А.В., Козлов Д.С., Соловьев О.Л., Титов Д.Ю., Хорохорина Е.И. (2017). Геологическое строение и рудоносность Олдонгинской и Угуйской грабен-синклиналей. *Региональная геология и металлогения*, (72), с. 91–102.

Максимов Е.П. (1975). Опыт формационного анализа мезозойских магматических образований Алданского щита. *Известия АН СССР. Серия геологическая*, (4), с. 16–32.

Максимов Е.П., Уютов В.И., Никитин В.М. (2010). Центрально-Алданская золото-урановорудная магматогенная система (Алдано-Становой щит, Россия). *Тихоокеанская геология*, 29(2), с. 3–26.

Махоткин И.Л. (1992). Изотопный состав Sr и Nd в лампроитах Алдана. *Доклады Академии наук*, 325(3), с. 576–580.

Молчанов А.В., Терехов А.В., Шатов В.В., Белова В.Н., Радьков А.В., Соловьев О.Л., Степунина М.А. (2013). Лебединский золоторудный узел (особенности геологического строения, метасоматиты и оруденение). *Региональная геология и металлогения*, (55), с. 99–110.

Округин А.В., Борисенко А.С., Прокопьев И.Р., Журавлев А.И. (2018). Минералого-геохимические и возрастные характеристики пород Инаглинского массива дунит-клинопироксенит-шонкинитов с платина-хромитовой и хромдиопсидовой минерализацией. *Геология и геофизика*, 59(10), с. 1623–1642. <https://doi.org/10.15372/GiG20181008>

Парфенов Л.М., Кузьмин М.И. (Отв. ред.) (2001). Тектоника, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия). М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 571 с.

Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И. (2003). Модель формирования орогенных поясов центральной и северо-восточной Азии. *Тихоокеанская геология*, 22(6), с. 7–41.

Первов В.А., Кононова В.А., Саддэби П., Терлуолл М.Ф., Фрун П., Богатиков О.А., Аптон Б.Г.Дж., Вулл А.Р. (1997). Калиевый магматизм Алданского щита – индикатор многоэтапной эволюции литосферной мантии. *Петрология*, 5(5), с. 467–484.

Петров О.В., Молчанов А.В., Терехов А.В., Шатов В.В. (2018). Морозкинское золоторудное месторождение (особенности геологического строения и краткая история открытия). *Региональная геология и металлогения*, (75), с. 112–116.

Полин В.Ф., Сахно В.Г., Сандмирова Г.П., Цурикова Л.С. (2008). Петрология мезозойского монзонит-сиенитового магматизма Кет-Капско-Юнской магматической провинции Алданского щита. *Доклады Академии наук*, 418(1), с. 74–80.

Полин В.Ф., Мицук В.В., Ханчук А.И., Глебовицкий В.А., Будницкий С.Ю., Ризванова Н.Г., Соляник А.Н., Шишов А.С. (2012). Геохронологические рубежи субщелочного магматизма Кеткапско-Юнской магматической провинции Алданского щита. *Доклады Академии наук*, 442(1), с. 83–89.

Полин В.Ф., Ханчук А.И., Мицук В.В., Сандмиров И.В., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А. (2013). Источники мезозойского полиформационного магматизма Кеткапско-Юнской магматической провинции Алдана: изотопные данные. *Доклады Академии наук*, 448(2), с. 181–187.

Полин В.Ф., Глебовицкий В.А., Мицук В.В., Киселев В.И., Будницкий С.Ю., Травин А.В., Ризванова Н.Г., Баринов Н.Н., Екимова Н.И., Пономарчук А.В. (2014). Двухэтапность становления щелочной вулканоплутонической формации в Кеткапско-Юнской магматической провинции Алданского щита: новые данные изотопной периодизации. *Доклады Академии наук*, 459(1), с. 67–72.

Полин В.Ф., Дриль С.И., Ханчук А.И., Веливецкая Т.А., Владимирова Т.А., Ильина Н.Н. (2016). Вариации изотопного состава свинца в полиформационных магматитах Кеткапско-Юнской магматической провинции Алданского щита как свидетельства мантийно-корового взаимодействия. *Доклады Академии наук*, 468(5), с. 566–571.

Полин В.Ф., Зверева Н.М., Травин А.В., Пономарчук А.В. (2022). Возраст золоторудения Кеткапско-Юнской магматической провинции, формационная принадлежность золотоносных комплексов и одновременность позднемезозойского магматизма в разных частях Алданского щита. *Тихоокеанская геология*, 41(5), с. 3–19. <https://doi.org/10.30911/0207-4028-2022-41-5-3-19>

Пономарчук А.В., Прокопьев И.Р., Дорошкевич А.Г., Семенова Д.В., Кравченко А.А., Иванов А.И. (2020). Геохронология мезозойского щелочного магматизма для Тыркандинской и Амгинской тектонических зон (Алданский щит): новые U–Pb и Ar–Ag данные. *Геосферные исследования*, (4), с. 6–24. <https://doi.org/10.17223/25421379/171>

Прокопьев И.Р., Кравченко А.А., Иванов А.И., Борисенко А.С., Пономарчук А.В., Зайцев А.И., Кардаш Е.А., Рожков А.А. (2018). Геохронология и рудоносность Джелтулинского щелочного массива (Алданский щит, южная Якутия). *Тихоокеанская геология*, 37(1), с. 37–50.

Рундквист Д.В., Митрофанов Ф.П. (Отв. ред.) (1988). Докембрийская геология СССР. Л.: Наука, 441 с.

Соловьев С.Г. (2014). Металлогения шошонитового магматизма. Т. 2. М.: Науч. мир, 472 с.

Ханчук А.И. (2006). Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. Владивосток: Дальнаука, 981 с.

Хомич В.Г., Борискина Н.Г. (2010). Структурная позиция крупных золоторудных районов Центрально-Алданского (Якутия) и Аргунского (Забайкалье) супертеррейнов. *Геология и геофизика*, 51(6), с. 849–862.

Хомич В.Г., Борискина Н.Г. (2016). Природа позднемезозойских рудномагматических систем Алданского щита. *Литосфера*, (2), с. 70–90.

Шатов В.В., Молчанов А.В., Шатова Н.В., Сергеев С.А., Белова В.Н., Терехов А.В., Радьков А.В., Соловьев О.Л. (2012). Петрография, геохимия и изотопное (U–Pb и Rb–Sr) датирование щелочных магматических пород Рябинового массива (Южная Якутия). *Региональная геология и металлогения*, (51), с. 62–78.

Шатова Н.В., Скублов С.Г., Мельник А.Е., Шатов В.В., Молчанов А.В., Терехов А.В., Сергеев С.А. (2017). Геохронология щелочных магматических пород и метасоматитов Рябинового массива (Южная Якутия) на основе изотопно-геохимического (U–Pb, REE) исследования циркона. *Региональная геология и металлогения*, (69), с. 33–48.

Шатова Н.В., Молчанов А.В., Терехов А.В., Шатов В.В., Петров О.В., Сергеев С.А., Прасолов Э.М., Дворник Г.П., Леонтьев В.И. (2019). Рябиновое медно-золото-порфировое месторождение (Южная Якутия): геологическое строение, геохимия изотопов благородных газов и изотопное (U-Pb, Rb-Sr, Re-Os) датирование околорудных метасоматитов и оруденения. *Региональная геология и металлогения*, (77), с. 75–97.

Щеглов А.Д. (1968). Металлогения областей автономной активизации. Л.: Недра, 180 с.

Ярмолук В.В., Коваленко В.И. (2003). Глубинная геодинамика, мантийные плюмы и их роль в формировании Центрально-Азиатского складчатого пояса. *Петрология*, (6), с. 556–586.

Ярмолук В.В., Никифоров А.В., Козловский А.М., Кудряшов Е.А. (2019). Позднемезозойская магматическая провинция востока Азии: строение, магматизм и условия формирования. *Геотектоника*, (4), с. 60–77. <https://doi.org/10.31857/S0016-853X2019360-77>

Bogatikov O.A., Kononova V.A., Pervov V.A., Zhuravlev D.Z. (1994). Petrogenesis of Mesozoic potassic magmatism of the Central Aldan: A Sr-Nd isotopic and geodynamic model. *International Geology Review*, 36(7), pp. 629–644. <https://doi.org/10.1080/00206819409465479>

Davies G.R., Stolz A.J., Mahotkin I.L., Nowell G.M., Pearson D.G. (2006). Trace Element and Sr–Pb–Nd–Hf Isotope Evidence for Ancient, Fluid-Dominated Enrichment of the Source of Aldan Shield Lamproites. *Journal of Petrology*, 47(6), pp. 1119–1146. <https://doi.org/10.1093/petrology/egl005>

Goldstein S.J., Jacobsen S.B. (1988). Nd and Sr isotopic systematics of rivers water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 87(3), pp. 249–265. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90013-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90013-1)

Harris N.B.W., Pearce J.A., Tindle A.G. (1986). Geochemical characteristics of collision-zone magmatism. *Geological Society, London, Special Publications*, 19(1), pp. 67–81.

Ivanov A., Loskutov E., Ivanov M., Zhuravlev A. (2022). Petrography, geochemical features and absolute dating of the Mesozoic igneous rocks of Medvedev and Tazhniy massifs (Southeast Russia, Aldan Shield). *Minerals*, 12(12), 1516. <https://doi.org/10.3390/min12121516>

Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. (1984). Sm-Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites, II. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(2), pp. 137–150. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(84\)90109-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90109-2)

Leontev V.I., Skublov S.G., Shatova N.V., Berezin A.V. (2020). Zircon U-Pb Geochronology Recorded Late Cretaceous Fluid Activation in the Central Aldan Gold Ore District, Aldan Shield, Russia: First Data. *Journal of Earth Science*, 31(3), pp. 481–491. <https://doi.org/10.1007/s12583-020-1304-z>

McDonough W.F., Sun S.-S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4), pp. 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)

Mitchell R.H., Smith C.B., Vladykin N.V. (1994). Isotopic composition of strontium and neodymium in potassic rocks of the Little Murun complex, Aldan Shield, Siberia. *Lithos*, 32(3–4), pp. 243–248. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(94\)90042-6](https://doi.org/10.1016/0024-4937(94)90042-6)

Muller D., Groves D.I. (2019). Potassic igneous rocks and associated gold-copper mineralization. Springer Cham, XXXIX, 398 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92979-8>

Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. (1984). Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25(4), pp. 956–983. <https://doi.org/10.1093/petrology/25.4.956>

Prokopyev I.R., Doroshkevich A.G., Ponomarchuk A.V., Redina A.A., Yegitova I.V., Ponomarev J.D., Sergeev S.A., Kravchenko A.A., Ivanov A.I., Sokolov E.P., Kardash E.A., Minakov A.V. (2019). 1U-Pb SIMS and Ar-Ar geochronology, petrography, mineralogy and gold mineralization of the late Mesozoic Amga alkaline rocks (Aldan shield, Russia). *Ore Geology Reviews*, 109, pp. 520–534. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.05.011>

Wang Y., He H., Ivanov A.V., Zhu R., Lo C. (2014). Age and Origin of Charoitite, Malyy Murun Massif, Siberia, Russia. *International Geology Review*, 56(8), pp. 1007–1019. <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.914860>

Сведения об авторах

Владислав Евгеньевич Гузев – ведущий геолог, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского

Россия, 199106, Санкт-Петербург, Средний пр., д. 74
e-mail: Vladislav_Guzev@vsegei.ru

Василий Иванович Леонтьев – кандидат геол.-минерал. наук, зам. директора центра прогнозно-металлогенических исследований, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского

Россия, 199106, Санкт-Петербург, Средний пр., д. 74
e-mail: Vasilii_Leontiev@vsegei.ru

Борис Владимирович Беляцкий – ведущий инженер, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского

Россия, 199106, Санкт-Петербург, Средний пр., д. 74
e-mail: Boris_Belyatskiy@vsegei.ru

Артём Валерьевич Терехов – кандидат геол.-минерал. наук, зам. заведующего отделом металлогении и геологии месторождений полезных ископаемых, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского

Россия, 199106, Санкт-Петербург, Средний пр., д. 74
e-mail: terekhov1985@gmail.com

Анатолий Васильевич Молчанов – доктор геол.-минерал. наук, заведующий отделом металлогении и геологии месторождений полезных ископаемых, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского

Россия, 199106, Санкт-Петербург, Средний пр., д. 74
e-mail: Anatoly_Molchanov@vsegei.ru

Статья поступила в редакцию 08.12.2023;

Принята к публикации 09.04.2024; Опубликовано 30.06.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Age, Conditions and Sources of Igneous Rocks of Gora Rudnaya (Southern Yakutia)

V.E. Guzev*, V.I. Leontiev, B.V. Belyatsky, A.V. Terekhov, A.V. Molchanov

A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute, St. Petersburg, Russian Federation

*Corresponding author: Vladislav E. Guzev, e-mail: Vladislav_Guzev@vsegei.ru

Abstract. The paper presents the results of a complex petrogeochemical and isotope-geochemical (Rb–Sr and Sm–Nd systems) study of alkaline syenites and ore-bearing metasediments (beresites) of the Gora Rudnaya (Southern Yakutia, Russia), as well as a comparison with compositionally

similar massifs of the Aldan Mesozoic igneous province. The Gora Rudnaya, together with the recently discovered Morozkinskoye deposit, is located within the Central Aldan ore region. The massif is composed predominantly of alkaline syenites with a minor amount of alkaline porphyritic syenites,

which are intruded by later dikes and sills of alkaline syenite porphyries and calc-alkaline lamprophyres. Industrial gold mineralization is confined to beresitization zones (Qz–Ser–Ank–Py) in areas of intense metasomatic reworking of rocks along steeply dipping fault structures within the intrusion. The obtained Rb–Sr age values for ore-bearing metasomatites (132 ± 1 Ma) indicate subsynchronism of the ore process and crystallization of alkaline syenites, which corresponds to the time of manifestation of the main stage of magmatism in the Aldan Mesozoic igneous province (150–115 Ma). The rocks of the Gora Rudnaya do not differ in petrogeochemical and isotope-geochemical characteristics from rocks of similar composition from other massifs of the Aldan Mesozoic igneous province, indicating a wide lateral distribution of enriched EM I type mantle beneath the studied region. Variations in the initial isotopic composition of neodymium ($(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0$: from 0.511375 to 0.511636) in the studied samples are probably due to the heterogeneity of the source composition. At the same time, the calculated model ages indicate that the enriched mantle source was formed no later than 2.0–2.5 Ga.

Keywords: Mesozoic magmatism, Aldan Mesozoic igneous province, Central Aldan ore region, Gora Rudnaya, Morozkinskoye deposit, Sr–Nd isotope composition, Rb–Sr isotope system

Recommended citation: Guzev V.E., Leontiev V.I., Belyatsky B.V., Terekhov A.V., Molchanov A.V. (2024). Age, Conditions and Sources of Igneous Rocks of Gora Rudnaya (Southern Yakutia). *Georesursy = Georesources*, 26(2), pp. 17–33. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.4>

References

- Abramov V.A. (1995). Deep structure of the Central Aldan district. Vladivostok: Dalnauka, 180 p. (In Russ.)
- Bogatikov O.A., Kononova V.A., Pervov V.A., Zhuravlev D.Z. (1994). Petrogenesis of Mesozoic potassic magmatism of the Central Aldan: A Sr–Nd isotopic and geodynamic model. *International Geology Review*, 36(7), pp. 629–644. <https://doi.org/10.1080/00206819409465479>
- Borisenko I.D., Borovikov A.A., Borisenko A.S., Gas'kov I.V. (2017). Physicochemical conditions of ore formation in the Samolazovskoe gold deposit (Central Aldan). *Russian Geology and Geophysics*, 58(12), pp. 1518–1529. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.12.014>
- Davies G.R., Stolz A.J., Mahotkin I.L., Nowell G.M., Pearson D.G. (2006). Trace Element and Sr–Pb–Nd–Hf Isotope Evidence for Ancient, Fluid-Dominated Enrichment of the Source of Aldan Shield Lamproites. *Journal of Petrology*, 47(6), pp. 1119–1146. <https://doi.org/10.1093/petrology/egl005>
- Gaskov I.V., Borisenko A.S., Borisenko I.D., Izokh A.E., Ponomarchuk A.V. (2023). Chronology of Alkaline Magmatism and Gold Mineralization in the Central Aldan Ore District (Southern Yakutia). *Russian Geology and Geophysics*, 64(2), pp. 175–191. <https://doi.org/10.2113/RGG20214427>
- Glebovitskii V.A., Sedova I.S., Berezhnaya N.G., Larionov A.N., Rizvanova N.G., Samorukova L.M. (2012). U–Pb age of autochthonous paleoproterozoic charnockite in the Aldan Shield. *Doklady Earth Sciences*, 443, pp. 451–457. <https://doi.org/10.1134/S1028334X12040198>
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B. (1988). Nd and Sr isotopic systematics of rivers water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 87(3), pp. 249–265. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90013-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90013-1)
- Guzev V.E., Terekhov A.V., Molchanov A.V., Skublov S.G., Ashikhmin D.S., Kozlov D.S. (2021a). U–Pb Age of the Dzhetulinsky Alkaline Massif (South Yakutia) According to the Results of the Dating of Zircon and Baddeleyite. *Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 150(4), pp. 115–134. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0869605521040043>
- Guzev V.E., Terekhov A.V., Krymskiy R.Sh., Belyatskiy B.V., Molchanov A.V. (2021b). Morozkinskoye Gold Deposit (southern Yakutia): Age and Ore Sources. *Journal of Mining Institute*, 252, pp. 801–813. <https://doi.org/10.31897/PMI.2021.6.3>
- Guzev V.E., Terekhov A.V., Skublov S.G., Leontiev V.I., Molchanov A.V. (2021c). The First Data on the U–Pb Ages and Compositions of Zircons from Ore-Bearing Syenites of Gora Rudnaya (South Yakutia). *Russian Journal of Pacific Geology*, 15, pp. 570–582. <https://doi.org/10.1134/S1819714021060038>
- Harris N.B.W., Pearce J.A., Tindle A.G. (1986). Geochemical characteristics of collision-zone magmatism. *Geological Society, London, Special Publications*, 19(1), pp. 67–81.
- Ibragimova E.K., Rad'kov A.V., Molchanov A.V., Shatova N.V., Shatov V.V., Lepekhina E.N., Antonov A.V., Tolmacheva E.V., Solov'ev O.L., Terekhov A.V., Khorokhorina E.I. (2015). Results of U–Pb (SHRIMP II) dating of zircons from dunites of Inagli Array (Aldan Shield) and the problem of genesis of concentric zonal complexes. *Regional Geology and Metallogeny*, (62), pp. 64–78. (In Russ.)
- Ivanov A., Loskutov E., Ivanov M., Zhuravlev A. (2022). Petrography, geochemical features and absolute dating of the Mesozoic igneous rocks of Medvedev and Tazhnyi massifs (Southeast Russia, Aldan Shield). *Minerals*, 12(12), 1516. <https://doi.org/10.3390/min12121516>
- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. (1984). Sm–Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites, II. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(2), pp. 137–150. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(84\)90109-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90109-2)
- Kazanskiy V.I. (2004). Unique Central-Aldan gold-uranium ore region (Russia). *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy*, 46(3), pp. 195–211. (In Russ.)
- Khanchuk A.I. (2006). Geodynamics, magmatism and metallogeny of the East of Russia. Vladivostok: Dalnauka, 981 p. (In Russ.)
- Khomich V.G., Boriskina N.G. (2010). Structural position of large gold ore districts in the Central Aldan (Yakutia) and Argun (Transbaikalia) superterrane. *Russian Geology and Geophysics*, 51(6), pp. 661–671. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2010.05.007>
- Khomich V.G., Boriskina N.G. (2016). Nature of the late Mesozoic mining systems of the Aldan Shield. *LITHOSPHERE (Russia)*, (2), pp. 70–90. (In Russ.)
- Kononova V.A., Bogatikov O.A., Pervov V.A., Ereemeev N.V., Saddebi P. (1994). Geochemistry and conditions of formation of potassium igneous rocks of Central Aldan. *Geokhimiya (Geochemistry)*, (7), pp. 937–954. (In Russ.)
- Kononova V.A., Pervov V.A., Bogatikov O.A., Myus-Shumakher U., Keller Y. (1995). Mesozoic potassium magmatism of Central Aldan: geodynamics and genesis. *Geotektonika (Geotectonics)*, (3), pp. 35–45. (In Russ.)
- Kotov A.B., Kovach V.P., Sal'nikova E.B., Glebovitskiy V.A., Yakovleva S.Z., Berezhnaya N.G., Myskova T.A. (1995). Continental crust formation stages of the central part of the Aldan granulite region: U–Pb and Sm–Nd isotopic data for granitoids. *Petrologiya (Petrology)*, 3(1), pp. 99–110. (In Russ.)
- Kotov A.B., Sal'nikova E.B., Glebovitskiy V.A., Kovach V.P., Larin A.M., Velikoslavinskiy S.D., Zagornaya N.Yu. (2006). Sm–Nd-isotopic areas of the Aldan Shield. *Doklady Earth Sciences*, 410(1), pp. 91–94. (In Russ.)
- Kozlov D.S., Artem'ev D.S., Molchanov A.V., Terekhov A.V., Ashikhmin D.S., Kukushkin K.A., Shatova N.V. (2018). Features of geological structure and ore bearing of Lomamsky potential gold mining area. *Razvedka i okhrana nedr*, (3), pp. 11–19. (In Russ.)
- Kravchenko A.A., Ivanov A.I., Prokop'ev I.R., Zaytsev A.I., Bikbaeva E.E. (2014). Features of the composition and age of the formation of the Mesozoic intrusions of the Tyrkandinsky ore district of the Aldano-Stanovoy shield. *Otechestvennaya geologiya*, (5), pp. 43–52. (In Russ.)
- Kukushkin K.A., Molchanov A.V., Rad'kov A.V., Shatov V.V., Terekhov A.V., Shatova N.V., Khorokhorina E.I., Remizov D.N. (2015). On the breakdown of Mesozoic intrusive rocks of the Central Aldan region (South Yakutia). *Regionalnaya geologiya i metallogeniya (Regional geology and metallogeny)*, (64), pp. 48–58. (In Russ.)
- Kukushkin K.A., Terekhov A.V., Molchanov A.V., Kozlov D.S., Solov'ev O.L., Titov D.Yu., Khorokhorina E.I. (2017). Geological structure and ore-bearing capacity of the Oldongsinskaya and Uguy Graben-Synclinals. *Regionalnaya geologiya i metallogeniya (Regional geology and metallogeny)*, (72), pp. 91–102. (In Russ.)
- Leontiev V.I., Skublov S.G., Shatova N.V., Berezin A.V. (2020). Zircon U–Pb Geochronology Recorded Late Cretaceous Fluid Activation in the Central Aldan Gold Ore District, Aldan Shield, Russia: First Data. *Journal of Earth Science*, 31(3), pp. 481–491. <https://doi.org/10.1007/s12583-020-1304-z>
- Maksimov E.P. (1975). Experience of formative analysis of Mesozoic magmatic formations of the Aldan Shield. *Izvestiya AN SSSR. Seriya geologicheskaya*, (4), pp. 16–32. (In Russ.)

- Maksimov E.P., Uyutov V.I., Nikitin V.M. (2010). The Central Aldan gold-uranium ore magmatogenic system, Aldan-Stanovoy shield, Russia. *Russian Journal of Pacific Geology*, 4, pp. 95–115. <https://doi.org/10.1134/S1819714010020016>
- Makhotkin I.L. (1992). Isotopic composition of Sr and Nd in Aldan lamproites. *Doklady Earth Sciences*, 325(3), pp. 576–580. (In Russ.)
- McDonough W.F., Sun S.-S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4), pp. 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- Mitchell R.H., Smith C.B., Vladykin N.V. (1994). Isotopic composition of strontium and neodymium in potassic rocks of the Little Murun complex, Aldan Shield, Siberia. *Lithos*, 32(3–4), pp. 243–248. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(94\)90042-6](https://doi.org/10.1016/0024-4937(94)90042-6)
- Molchanov A.V., Terekhov A.V., Shatov V.V., Belova V.N., Rad'kov A.V., Solov'ev O.L., Stepunina M.A. (2013). Lebedinsky Gold Ore Complex (geological features, metasomatites and mineralization). *Regionalnaya geologiya i metallogeniya (Regional geology and metallogeny)*, (55), pp. 99–110. (In Russ.)
- Muller D., Groves D.I. (2019). Potassic igneous rocks and associated gold-copper mineralization. Springer Cham, XXXIX, 398 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92979-8>
- Okrugin A.V., Borisenko A.S., Zhuravlev A.I., Travin A.V. (2018). Mineralogical, geochemical, and age characteristics of the rocks of the Inaglit dunit-clinopyroxenite-shonkinite massif with platinum-chromite and Cr-diopside mineralization (Aldan Shield). *Russian Geology and Geophysics*, 59(10), pp. 1301–1317. (<https://doi.org/10.1016/j.rgg.2018.09.008>)
- Parfenov L.M., Kuzmin M.I. (Otv. red.) (2001). Tectonics, geodynamics and metallogeny of the territory of the Republic of Sakha (Yakutia). Moscow: MAIK «Nauka/Interperiodika», 571 p. (In Russ.)
- Parfenov L.M., Berzin N.A., Khanchuk A.I. (2003). Model of orogenic belt formation in Central and Northeast Asia. *Tikhookeanskaya geologiya (Russian Journal of Pacific Geology)*, 22(6), pp. 7–41. (In Russ.)
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. (1984). Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25(4), pp. 956–983. <https://doi.org/10.1093/petrology/25.4.956>
- Pervov V.A., Kononova V.A., Saddebi P., Terluoll M.F., Frun P., Bogatikov O.A., Apton B.G.Dzh., Vulli A.R. (1997). Potassium magmatism of the Aldan Shield – an indicator of the multi-stage evolution of the lithosphere mantle. *Petrologiya (Petrology)*, 5(5), pp. 467–484. (In Russ.)
- Petrov O.V., Molchanov A.V., Terekhov A.V., Shatov V.V. (2018). Morozkinskoe gold deposit (geological structure and short story of the exploration). *Regionalnaya geologiya i metallogeniya (Regional geology and metallogeny)*, (75), pp. 112–116. (In Russ.)
- Polin V.F., Sakhno V.G., Sandimirova G.P., Tsurikova L.S. (2008). Petrology of mesozoic monzonite-syenite magmatism of the Ketkap-Yuna magmatic province in the Aldan Shield. *Doklady Earth Sciences*, 418, pp. 9–14. <https://doi.org/10.1134/S1028334X08010030>
- Polin V.F., Mitsuk V.V., Khanchuk A.I., Glebovitskiy V.A., Budnitskiy S.Yu., Rizvanova N.G., Solyanik A.N., Shishov A.S. (2012). Geochronological limits of subalkaline magmatism in the Ket-Kap-Yuna igneous province, Aldan Shield. *Doklady Earth Sciences*, 442, pp. 17–23. <https://doi.org/10.1134/S1028334X12010096>
- Polin V.F., Khanchuk A.I., Mitsuk V.V., Sandimirov I.V., Ignat'ev A.V., Velivetskaya T.A. (2013). Sources of mesozoic polyformation magmatism in the Ketkap-Yuna Igneous Province, Aldan Upland: Isotopic data. *Doklady Earth Sciences*, 448, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1134/S1028334X13010145>
- Polin V.F., Glebovitskiy V.A., Mitsuk V.V., Kiselev V.I., Budnitskiy S.Yu., Travin A.V., Rizvanova N.G., Barinov N.N., Ekimova N.I., Ponomarchuk A.V. (2014). Two-stage formation of the alkaline volcano-plutonic complexes in the Ketkap-Yuna igneous province of the Aldan Shield: New isotopic data. *Doklady Earth Sciences*, 459, pp. 1322–1327. <https://doi.org/10.1134/S1028334X14110051>
- Polin V.F., Dril' S.I., Khanchuk A.I., Velivetskaya T.A., Vladimirova T.A., Il'ina N.N. (2016). Variations in the Pb isotope composition in polyformational magmatic rocks of the Ketkap-Yuna igneous province of the Aldan Shield: Evidence for mantle–crust interaction. *Doklady Earth Sciences*, 468, pp. 611–615. <https://doi.org/10.1134/S1028334X16060143>
- Polin V.F., Zvereva N.M., Travin A.V., Ponomarchuk A.V. (2022). The age of gold mineralization in the Ketkap-Yuna igneous province, formation types of goldbearing complexes, and time differences in the occurrence of Late Mesozoic magmatism in different parts of the Aldan Shield. *Tikhookeanskaya geologiya (Russian Journal of Pacific Geology)*, 41(5), pp. 3–19. (In Russ.) <https://doi.org/10.30911/0207-4028-2022-41-5-3-19>
- Ponomarchuk A.V., Prokop'ev I.R., Doroshkevich A.G., Semenova D.V., Kravchenko A.A., Ivanov A.I. (2020). Geochronology of the Mesozoic Alkaline Magmatism of Tyrkanda and Amga Tectonic Zones (Aldan Shield): New U-Pb And Ar-Ar Data. *Geosphere Research*, (4), pp. 6–24. (In Russ.) <https://doi.org/10.17223/25421379/17/1>
- Prokopyev I.R., Kravchenko A.A., Ivanov A.I., Borisenko A.S., Ponomarchuk A.V., Zaytsev A.I., Kardash E.A., Rozhkov A.A. (2018). Geochronology and Ore Mineralization of the Dzheltula Alkaline Massif (Aldan Shield, South Yakutia). *Tikhookeanskaya geologiya (Russian Journal of Pacific Geology)*, 37(1), pp. 37–50. (In Russ.)
- Prokopyev I.R., Doroshkevich A.G., Ponomarchuk A.V., Redina A.A., Yegitova I.V., Ponomarev J.D., Sergeev S.A., Kravchenko A.A., Ivanov A.I., Sokolov E.P., Kardash E.A., Minakov A.V. (2019). 1U-Pb SIMS and Ar-Ar geochronology, petrography, mineralogy and gold mineralization of the late Mesozoic Amga alkaline rocks (Aldan shield, Russia). *Ore Geology Reviews*, 109, pp. 520–534. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.05.011>
- Rundkvist D.V., Mitrofanov F.P. (1988). Precambrian Geology of the USSR. Leningrad: Nauka, 441 p. (In Russ.)
- Solov'ev S.G. (2014). Shoshonite magnetism metallogeny. T. 2. Moscow: Nauchny mir, 472 p. (In Russ.)
- Shatov V.V., Molchanov A.V., Shatova N.V., Sergeev S.A., Belova V.N., Terekhov A.V., Rad'kov A.V., Solov'ev O.L. (2012). Petrography, geochemistry and isotopic (U-Pb and Rb-Sr) dating of alkaline magmatic rocks of the Ryabinovy massif (South Yakutia). *Regionalnaya geologiya i metallogeniya (Regional geology and metallogeny)*, (51), pp. 62–78. (In Russ.)
- Shatova N.V., Skublov S.G., Mel'nik A.E., Shatov V.V., Molchanov A.V., Terekhov A.V., Sergeev S.A. (2017). Geochronology of alkaline magmatic rocks and metasomatites of Ryabinovy massif (South Yakutia) based on isotope-geochemical (U-Pb, REE) studies of zircon. *Regionalnaya geologiya i metallogeniya (Regional geology and metallogeny)*, (69), pp. 33–48. (In Russ.)
- Shatova N.V., Molchanov A.V., Terekhov A.V., Shatov V.V., Petrov O.V., Sergeev S.A., Prasolov E.M., Dvornik G.P., Leont'ev V.I. (2019). Ryabinovoe copper-gold-porphyry deposit (Southern Yakutia): geology, noble gases isotope systematics and isotopic (U-Pb, Rb-Sr, Re-Os) dating of wallrock alteration and ore-forming processes. *Regionalnaya geologiya i metallogeniya (Regional geology and metallogeny)*, (77), pp. 75–97. (In Russ.)
- Shcheglov A.D. (1968). Metallogeny of autonomous activation regions. Leningrad: Nedra, 180 p. (In Russ.)
- Vasyukova E.A., Ponomarchuk A.V., Doroshkevich A.G. (2020). Petrological and Geochemical Characteristics and Age of the Rocks of the Yllmakh Massif (Aldan Shield, Southern Yakutia). *Russian Geology and Geophysics*, 61(4), pp. 396–411. <https://doi.org/10.15372/RGG2019147>
- Velikoslavinsky S.D., Kotov A.B., Sal'nikova E.B., Glebovitskiy V.A., Kovach V.P., Zagornaya N.Yu., Belyaevskiy N.A., Yakovleva S.Z., Fedoseenko A.M. (2003). U-Pb-age of the Fedorov deposit of the Aldan granulite-gneiss megacomplex (Aldan Shield). *Doklady Earth Sciences*, 393(1), pp. 91–96. (In Russ.)
- Velikoslavinsky S.D., Kotov A.B., Tolmacheva E.V., Sal'nikova E.B., Kovach V.P., Larin A.M. (2011). Early Precambrian granite-gneiss complexes in the Central Aldan Shield. *Petrology*, 19, pp. 382–398. <https://doi.org/10.1134/S0869591111040060>
- Vetluzhskikh V.G., Kazansky V.I., Kochetkov A.Ya., Yanovsky V.M. (2002). Gold deposits of Central Aldan. *Geology of ore deposits*, 44(6), pp. 405–434.
- Wang Y., He H., Ivanov A.V., Zhu R., Lo C. (2014). Age and Origin of Charoitite, Malyy Murun Massif, Siberia, Russia. *International Geology Review*, 56(8), pp. 1007–1019. <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.914860>
- Yarmolyuk V.V., Kovalenko V.I. (2003). Deep geodynamics and mantle plumes: their role in the formation of the Central Asian fold belt. *Petrology*, (11), pp. 504–531.
- Yarmolyuk V.V., Nikiforov A.V., Kozlovskiy A.M., Kudryashov E.A. (2019). Late Mesozoic East Asian magmatic province: structure, magmatic signature, formation conditions. *Geotektonika*, (4), pp. 60–77. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0016-853X2019360-77>

About the Authors

Vladislav E. Guzev – Leading Geologist, A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute
74, Sredny Prospect, St. Petersburg, 199106, Russian Federation
e-mail: Vladislav_Guzev@vsegei.ru

Vasiliy I. Leontiev – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy),
Deputy Director of the Center for Forecasting and Metallogenic
Research, A.P. Karpinsky Russian Geological Research
Institute

74, Sredny Prospect, St. Petersburg, 199106, Russian
Federation

e-mail: Vasiliy_Leontiev@vsegei.ru

Boris V. Belyatsky – Leading Engineer, A.P. Karpinsky
Russian Geological Research Institute

74, Sredny Prospect, St. Petersburg, 199106, Russian
Federation

e-mail: Boris_Belyatskiy@vsegei.ru

Artem V. Terekhov – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy),
Deputy Head of Metallogeny and Mineral Geology Department,
A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute

74, Sredny Prospect, St. Petersburg, 199106, Russian
Federation

e-mail: terekhov1985@gmail.com

Anatoliy V. Molchanov – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy),
Head of Metallogeny and Mineral Geology Department, A.P.
Karpinsky Russian Geological Research Institute

74, Sredny Prospect, St. Petersburg, 199106, Russian
Federation

e-mail: Anatoly_Molchanov@vsegei.ru

*Manuscript received 8 December 2023;
Accepted 9 April 2024; Published 30 June 2024*

Особенности распределения редкоземельных элементов в углях Дальнего Востока России

В.И. Вялов^{1,2}, А.В. Наставкин², Е.П. Шишов^{1*}, А.А. Чернышев¹

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

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

Впервые по целому ряду угольных объектов (30 месторождений, 650 проб углей и 210 проб углистых пород) детально изучены особенности распределения редкоземельных элементов (РЗЭ). Отмечено повсеместное наличие в углях повышенных концентраций РЗЭ. По результатам исследования установлено, что РЗЭ в углях ассоциированы с параметром зольности углей (A^d). В минеральной части углей они находятся преимущественно в составе фосфатных минералов – монацита и апатита (по данным электронной микроскопии с микроанализом, корреляционной связи РЗЭ с P_2O_5). Изучено содержание отдельных РЗЭ в выделенных из углей гуминовых кислотах и фракциях углей различной плотности. Показана специфическая роль органического вещества (ОВ) в концентрации РЗЭ, их нахождение в гумусовой составляющей ОВ и в малозольных углях. Впервые на изученных объектах экспериментально установлено избирательное накопление (фракционирование) органическим веществом тяжелых РЗЭ. В углях выделены два генетических типа РЗЭ оруденения: преимущественно терригенный (гидрогенный) и туфогенный. Повышенные концентрации РЗЭ в углях обусловлены влиянием петрофонда. Произведено ранжирование месторождений по степени перспективности на РЗЭ на основе оценки ресурсного потенциала попутных РЗЭ в углях изученных бурогольных месторождений. РЗЭ-сырье (лантаноиды в угольной золе) существенно отличается от традиционных типов руд редких земель несравненно большим относительным количеством тяжелых РЗЭ (в среднем в 3–4 раза), иногда достигающим 46% от общего содержания РЗЭ. Сделан вывод, что угольная зола представляет собой уникальный нетрадиционный источник тяжелых лантаноидов – более дефицитных, ценных и дорогостоящих. Угли изученных месторождений должны рассматриваться в качестве попутного сырья на редкие земли.

Ключевые слова: уголь бурый, уголь каменный, редкоземельные элементы, металлоносность, Дальний Восток России, масс-спектрометрия, электронная микроскопия, зольность, зола углей

Для цитирования: Вялов В.И., Наставкин А.В., Шишов Е.П., Чернышев А.А. (2024). Особенности распределения редкоземельных элементов в углях Дальнего Востока России. *Георесурсы*, 26(2), с. 34–52. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.5>

Введение

К редкоземельным элементам (РЗЭ) относят химические элементы 3-й группы периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева: лантан и лантаноиды (церий, празеодим, неодим (прометий – в природе не встречается), самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций), а также иттрий и скандий. РЗЭ принято разделять на две подгруппы: легких РЗЭ, включающую La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, и тяжелых РЗЭ, включающую Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Принято называть группу легких цериевой, а группу тяжелых иттриевой. В отечественной практике иногда вводится промежуточная группа средних РЗЭ (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) (Государственный доклад..., 2022). В настоящей работе используется дифференциация РЗЭ на три указанные группы.

Для РЗЭ характерно большое сходство свойств, определяемых главным образом одинаковым строением

внешних электронных оболочек их атомов (по три внешних валентных электрона), а по отдельности отличаются количеством электронов на уровне 4f: от 1 (Ce) до 14 (Lu) электронов. Электроны уровня 4f экранированы от обычных внешних воздействий окружающими электронными оболочками и почти не влияют на химические свойства РЗЭ (Савицкий, 1960).

Суммарное содержание РЗЭ в верхней континентальной земной коре составляет 168 г/т (Taylor, McLennan, 1985). Для них характерно совместное наличие в природных объектах, которое обусловлено близостью их химических свойств. Из лантаноидов наиболее распространены La, Ce, Nd.

Редкоземельные элементы все более широко, в возрастающих объемах, используются в различных отраслях промышленности и новых технологиях. Материалы, произведенные с применением РЗЭ, обладают уникальными физическими свойствами: магниты на основе Nd и Sm имеют высокие значения коэрцитивной силы и магнитной индукции, добавки Ce и Y повышают качество чугуна, магниевые сплавы с Nd и Y обладают высокой жаропрочностью, показывают улучшенные технологические и литейные свойства, в виде неразделенных соединений РЗЭ применяют для легирования сплавов и в качестве

* Ответственный автор: Евгений Павлович Шишов
e-mail: evgeny_shishov@karpinskyinstitute.ru

© 2024 Коллектив авторов

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

катализаторов в нефтехимии. Эти элементы востребованы в приборостроении, машиностроении, электронике, оптике и часто являются ключевыми компонентами самых передовых технологий, поэтому, согласно большинству прогнозов, спрос на РЗЭ в ближайшие годы будет расти, а по ряду отдельных элементов ожидается рост цен и дефицит (Юшина и др., 2015; Волков и др., 2020; Череповицын, Соловьева, 2022). В России редкие земли отнесены к стратегическому минеральному сырью, согласно Распоряжению Правительства РФ от 22 декабря 2018 г. № 2914-р «Об утверждении Стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года» и Распоряжению Правительства РФ от 30 августа 2022 г. № 2473-р «Перечень основных видов стратегического минерального сырья», по количеству и качеству балансовых запасов – к группе дефицитных полезных ископаемых. В России единственным значимым источником редкоземельных металлов по-прежнему является Ловозерское месторождение, где на одноименном горно-обогатительном комбинате выпускают лопаритовый концентрат, перерабатываемый в дальнейшем на Соликамском магниевом заводе (Волков и др., 2020). Внутреннее потребление РЗЭ в нашей стране в значительной степени обеспечивается вынужденным импортом и складированными запасами переработанной продукции, в т.ч. разделенных РЗЭ. Значимость России в мировом объеме производства РЗЭ невысока (около 1% при доле в мировых запасах 16,6%), в то время как доля Китая в мировом производстве составляет 52,3%, а в запасах РЗЭ – 35,5% (Филютин и др., 2022).

В Распоряжении Правительства РФ от 22 декабря 2018 г. № 2914-р подчеркивается, что минимизировать зависимость от импорта можно не только благодаря освоению месторождений с традиционными рудами, но и за счет освоения месторождений руд невысокого качества и объектов с рудами РЗЭ нетрадиционного типа.

В связи с большим спросом на РЗЭ возник устойчивый интерес к углям как одному из потенциальных их источников. Первые сведения об аномальных содержаниях группы редких земель в углях опубликованы в 1933 г. В.М. Гольдшмидтом и К. Петерсом (Гольдшмидт, Петерс, 1938), определившими содержание четных лантаноидов в пробе золы низкозольного (1,5%) угля Силезского бассейна. Высокие концентрации La, Ce, Y, Yb в угле впервые установлены в нашей стране еще в прошлом веке (Костерин и др., 1963; Горький, 1972; Юдович, 1978), к концу которого, а также в начале XXI в. стали отмечаться многими исследователями все чаще (Середин и др., 1995; Арбузов и др., 1997; Каширцев и др., 1999; Сорокин и др., 2004; Арбузов и др., 2019; Arbuzov et al., 2019 и др.). Содержания РЗЭ в углях и золах нами рассматриваются на уровне, сопоставимом с промышленными концентрациями в некоторых типах руд (Вялов и др., 2010; Вялов и др., 2012; Вялов, Наставкин, 2019 и др.). В работе (Seredin, Dai, 2012), охватывающей ряд угольных месторождений мира, угольная зола рассматривается как альтернативное сырье для получения редких земель с учетом индивидуального состава золы. Угольные залежи могут быть перспективными для извлечения РЗЭ в качестве побочных продуктов добычи и сжигания угля, что может способствовать дальнейшему развитию

экологически безвредных технологий. В работе (Dai, Finkelman, 2018) угли также рассматриваются как потенциальный, экономически значимый источник редких земель и ряда других критических элементов, в том числе Ge, Ga, U, V, Se, Sc, Nb, Au.

Извлечению РЗЭ из угля (угольной золы) посвящено значительное количество патентов и существующих технологических решений (Степанов и др., 1997; Борбат и др., 2000; Кузьмин и др., 2007 и др.). Оно может быть экономически целесообразно, хотя и является сложным и трудоемким технологическим процессом, который невозможно провести без специальных методов и оборудования.

Для выбора технологии извлечения столь ценных примесей из угля и углеотходов нужно знать формы, в которых РЗЭ находятся в угле, что также важно при определении геологических особенностей формирования повышенных концентраций РЗЭ. Во многих работах (например, Клер и др., 1987; 1988)) предполагается, что РЗЭ в углях находятся главным образом в неорганических соединениях, изоморфных примесях, минералах, прежде всего в фосфатах и алюмофосфатах, а также сорбированы глинистыми минералами. Позднее было установлено, что формы нахождения РЗЭ в углях довольно разнообразны, они могут находиться как в минеральной, так и в органической форме (Угольная база..., 2004 и др.). В (Шпирт и др., 1999) отмечено, что до 90% РЗЭ может содержаться в органическом веществе. В (Eskenezay, 1999 и др.) сделано предположение, в дальнейшем подтвержденное экспериментально, что накопление РЗЭ возможно в органическом веществе в неминеральной форме, в комплексах с гуминовыми кислотами. Указаны также различия в формах нахождения легких и тяжелых РЗЭ. В работе (Finkelman et al., 2018) сделаны выводы, что в каменных углях с ОБ и карбонатами связано 25% тяжелых редких земель, в то время как легких РЗЭ лишь 10%. В работе (Арбузов и др., 2019), в которой опубликованы данные по формам нахождения РЗЭ в углях Северной Азии, показано, что на буроугольной стадии преобладает органическая форма нахождения РЗЭ, роль минеральных фаз значительно возрастает в зрелых углях каменноугольной стадии, а к стадиям антрацитов практически полностью преобладает минеральная фаза.

Некоторые результаты изучения РЗЭ (средние концентрации, ресурсы) по буроугольным объектам Дальнего Востока России в комплексе с другими ценными металлами опубликованы в ряде наших работ. Так, согласно данным (Вялов и др., 2017 и др.), общее количество прогнозных ресурсов РЗЭ в ранее изученных буроугольных месторождениях кайнозойского возраста (Лианское, Ушумунское, Хурмулинское, Ерковецкое, Новиковское, Корфское, Эчваямское, Эльгенское, Мухенское, Вилигинское), по категории P_2 , в пересчете на оксиды редких земель, оценено в 212,8 тыс. т, отдельно Sc – 11,98 тыс. т.

Отметим, что значительный объем прогнозных ресурсов РЗЭ в углях перечисленных буроугольных месторождений Дальнего Востока уже определяет необходимость их изучения.

Цель настоящей работы – обобщение и обсуждение полученных данных, в т.ч. новых, по РЗЭ в углях всех изученных нами угольных месторождений Дальневосточного региона, включая каменные угли и антрациты.

Материалы и методы

В работе представлены результаты, полученные по пробам углей, углистых и вмещающих пород, отобранным на различных угольных объектах Дальневосточного региона России. Угольные объекты представлены на рис. 1.

Пробы угля (всего 650) и углистых пород (210) отбирали на угольных месторождениях из естественных выходов коренных пород, а также по дубликатам керновых проб из кернохранилища ФБУ «ТФГИ по Дальневосточному ФО», г. Хабаровск. Аналитические данные получены в ФГБУ «Институт Карпинского» с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). В Институте Карпинского разработаны оптимальные способы разложения проб бурых углей для многоэлементного анализа методом ICP-MS (Олейникова и др., 2015). Для редкоземельных элементов предпочтительным способом является анализ растворов,

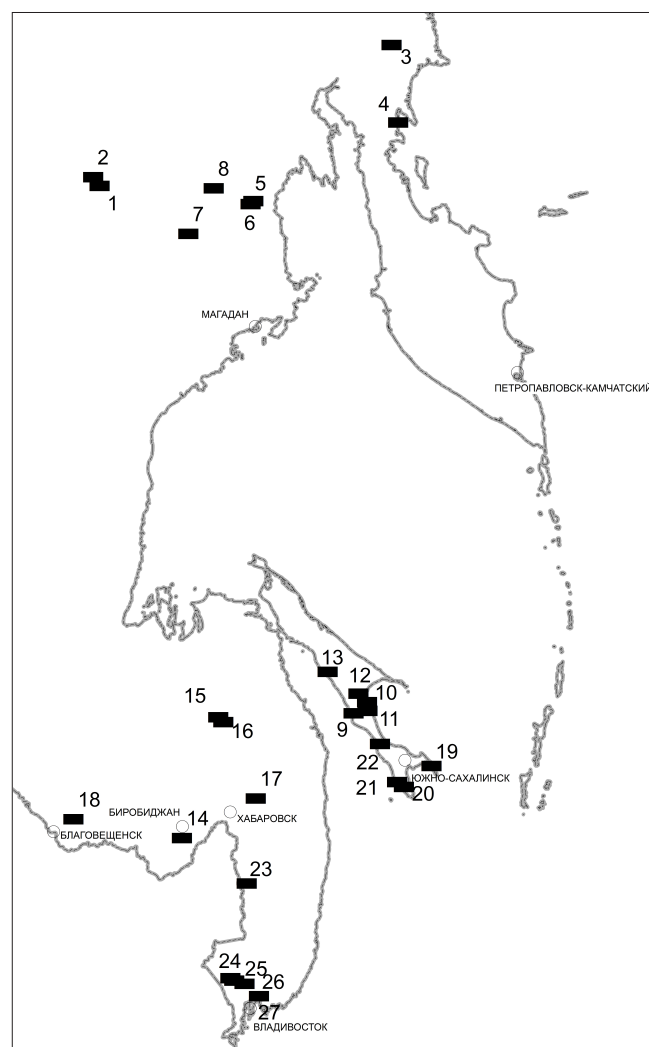


Рис. 1. Схема расположения изученных угольных месторождений Дальнего Востока РФ: 1 – Эрозионное, 2 – Буор-Кемюское, 3 – Эчвямское, 4 – Корфское, 5 – Вилигинское, 6 – Галимовское, 7 – Эльгенское, 8 – Булурское, 9 – Солнцевское, 10 – Вахрушевское, 11 – Макаровское, 12 – Побединская площадь, 13 – Най-Найское, 14 – Ушумунское, 15 – Хурмулинское, 16 – Лианское, 17 – Мухенское, 18 – Ерковецкое, 19 – Новиковское, 20 – Первомайское, 21 – Горнозаводское, 22 – Тихоновичское, 23 – Бикинское, 24 – Липовецкое, 25 – Павловское, 26 – Шкотовское, 27 – Раковское

полученных после сплавления золы угля с метаборатом лития. По соответствующей методике навеску золы угля массой 0,05 г сплавливали с метаборатом лития в соотношении 1:3 при температуре 1050 °С. Полученный сплав растворяли в разбавленной азотной кислоте, затем анализировали на масс-спектрометрах Agilent 7700x (Agilent Technologies, США) и ELAN 6100 DRC (Perkin Elmer, США). Кроме химико-аналитических исследований рядовых проб проводили дополнительные с целью изучения форм нахождения редкоземельных металлов. Делили угли (5 проб) на разные по плотности фракции с последующим их анализом методом ICP-MS. Из углей (6 проб) выделяли гуминовые кислоты (по ГОСТ 9517-94, в АО ВНИГРИУголь, аналитик А.А. Гонцов). Гуминовые кислоты и остаточное после их выделения вещество анализировали методом ICP-MS. В Центральной лаборатории Института Карпинского изучались угольные пробы Лианского и Ушумунского месторождений на растровом электронном микроскопе с энергодисперсионным микроанализом VEGA 3 фирмы Tescan (Чехия).

Проведена статистическая обработка массива геохимических данных. Для анализа корреляционных связей и выделения ассоциаций химических элементов в углях использовалась автоматизированная обработка корреляционной матрицы. Полученная с помощью ранговой корреляции Спирмена корреляционная матрица обрабатывалась на платформе визуализации данных с открытым кодом BioLayout (ver. 3.4, University of Edinburgh 2020), которая позволяет визуализировать наборы данных посредством формирования графа, составными частями которого являются вершины (химические элементы) и ребра (корреляционные связи). Ассоциации (кластеры) выделялись на основе сформированного графа с автоматизированным применением алгоритма кластеризации Маркова (Markov Clustering Algorithm, MCL), одной из функций программы BioLayout (Freeman et al., 2007).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 впервые представлены поэлементные содержания редкоземельных элементов в различных углях Дальнего Востока России по результатам химико-аналитических работ. Поскольку наилучшим способом определения РЗЭ в углях (за исключением Sc) является анализ растворов после сплавления золы угля (Олейникова и др., 2015), результаты представлены в г/т по золе. Данные по Sc также даны в г/т в золе, но представляют собой расчетные данные с пересчетом по зольности (этот элемент определялся непосредственно в угольном веществе после полного кислотного вскрытия угольной пробы).

Согласно рекомендованному нами методу оценки уровня минимальных промышленных содержаний этих элементов в промышленных типах руд (Вялов, Наставкин, 2019), подавляющее большинство представленных угольных объектов обладает потенциально промышленными суммарными концентрациями РЗЭ. В табл. 2 эти данные сгруппированы суммарно по РЗЭ вместе со Sc, а также отдельно по легким, средним и тяжелым РЗЭ.

На рис. 2 представлено распределение содержаний РЗЭ по указанным группам для углей ряда буроугольных месторождений Дальнего Востока.

№	Объект	Марка углей	Бассейн/площадь/район	Кол-во проб	Sc ¹	Y	La	Ce	Pr	Nd
1	Лианское	Б	Средне-Амурский	96	<u>11-131</u> 35	<u>7-318</u> 100	<u>2-352</u> 91	<u>8-783</u> 198	<u>1-97</u> 24	<u>7-410</u> 94
2	Новиковское	Б	Сахалинский	79	<u>6-63</u> 20	<u>11-113</u> 35	<u>9-103</u> 32	<u>29-177</u> 77	<u>2-24</u> 8	<u>10-98</u> 31
3	Павловское (остальные участки)	Б	Ханкайский	63	<u>7-71</u> 23	<u>13-1370</u> 164	<u>20-846</u> 116	<u>41-2200</u> 255	<u>4-262</u> 27	<u>15-1000</u> 103
4	Ушумунское	Б	Средне-Амурский	51	<u>13-73</u> 25	<u>17-144</u> 53	<u>35-264</u> 80	<u>71-588</u> 176	<u>8-72</u> 19	<u>28-275</u> 71
5	Ерковецкое	Б	Амуро-Зейский	48	<u>5-225</u> 30	<u>3-926</u> 123	<u>2-1010</u> 114	<u>3-2360</u> 244	<u>0,3-355</u> 31	<u>1-1430</u> 122
6	Корфское	Б	Олюторский район	38	<u>7-82</u> 33	<u>6-533</u> 60	<u>2-177</u> 30	<u>4-373</u> 66	<u>1-60</u> 9	<u>3-275</u> 41
7	Хурмулинское	Б	Средне-Амурский	30	<u>12-50</u> 29	<u>2-551</u> 163	<u>2-462</u> 195	<u>5-720</u> 292	<u>1-107</u> 33	<u>3-423</u> 127
8	Раковское	Б	Ханкайский	29	–	<u>88-521</u> 263	<u>76-504</u> 208	<u>155-897</u> 403	<u>19-125</u> 51	<u>71-446</u> 189
9	Горнозаводское	Б	Сахалинский	28	<u>18-39</u> 27	<u>23-75</u> 47	<u>16-101</u> 41	<u>34-200</u> 90	<u>4-21</u> 10	<u>16-71</u> 36
10	Павловское: (уч. Спецугли)	Б	Ханкайский	26	<u>8-65</u> 25	<u>82-494</u> 233	<u>32-84</u> 56	<u>67-171</u> 111	<u>7-22</u> 14	<u>30-105</u> 60
11	Най-Найское	Г	Сахалинский	25	<u>19-46</u> 32	<u>31-147</u> 55	<u>27-152</u> 52	<u>52-305</u> 105	<u>6-34</u> 13	<u>27-127</u> 50
12	Мухенское	Б	Средне-Амурский	23	<u>18-46</u> 25	<u>31-73</u> 43	<u>26-57</u> 42	<u>70-132</u> 94	<u>8-15</u> 11	<u>34-65</u> 42
13	Солнцевское	Б, Д	Сахалинский	20	<u>23-148</u> 51	<u>13-199</u> 52	<u>16-132</u> 42	<u>34-612</u> 111	<u>3-39</u> 11	<u>12-143</u> 41
14	Эльгенское	Б	Эльгенская площадь	13	<u>19-60</u> 33	<u>52-103</u> 74	<u>33-48</u> 42	<u>71-115</u> 96	<u>9-16</u> 13	<u>39-79</u> 58
15	Вилигинское	Б	Эликчано-Купкинская площадь	12	<u>32-89</u> 55	<u>52-202</u> 92	<u>32-95</u> 50	<u>70-226</u> 113	<u>10-33</u> 16	<u>44-158</u> 71
16	Первомайское	Д, Б	Сахалинский	9	<u>24-81</u> 39	<u>23-94</u> 48	<u>22-85</u> 41	<u>44-210</u> 90	<u>5-27</u> 10	<u>18-116</u> 42
17	Эчваямское	Б	Олюторский район	8	<u>58-130</u> 88	<u>89-346</u> 184	<u>21-48</u> 32	<u>55-127</u> 82	<u>8-20</u> 12	<u>40-105</u> 64
18	Левый Булур	А	Омсукчанский	8	<u>7-68</u> 26	<u>35-108</u> 66	<u>19-102</u> 62	<u>37-204</u> 125	<u>5-26</u> 15	<u>18-111</u> 62
19	Тихоновичское	Д	Сахалинский	8	<u>38-87</u> 52	<u>39-100</u> 68	<u>46-114</u> 69	<u>105-243</u> 148	<u>11-25</u> 17	<u>40-92</u> 66
20	Бикинское	Б	Бикино-Уссурийский	8	<u>29-111</u> 52	<u>52-151</u> 86	<u>22-75</u> 52	<u>52-220</u> 137	<u>7-28</u> 16	<u>29-120</u> 67
21	Макаровское	Б	Сахалинский	7	<u>28-59</u> 49	<u>58-153</u> 96	<u>29-74</u> 48	<u>76-147</u> 109	<u>9-23</u> 14	<u>35-101</u> 57
22	Побединская площадь	Д	Сахалинский	5	<u>35-50</u> 43	<u>32-71</u> 46	<u>25-35</u> 28	<u>59-80</u> 67	<u>6-9</u> 8	<u>21-37</u> 28
23	Эрозионное	Ж-К	Зырянский	5	<u>14-48</u> 36	<u>47-132</u> 90	<u>12-199</u> 67	<u>23-369</u> 135	<u>3-41</u> 17	<u>12-153</u> 74
24	Липовецкое	ДГ, Г	Раздольненский (Суйфунский)	5	<u>10-45</u> 24	<u>37-112</u> 73	<u>49-226</u> 124	<u>97-299</u> 191	<u>11-33</u> 20	<u>38-116</u> 72
25	Хурмули-Горинский	Б	Средне-Амурский	5	<u>8-110</u> 51	<u>1-18</u> 10	<u>2-50</u> 18	<u>3-102</u> 38	<u>0,4-9</u> 4	<u>2-28</u> 14
26	Хурмули-Дургинский	Б	Средне-Амурский	4	<u>19-83</u> 47	<u>2-6</u> 4	<u>2-5</u> 4	<u>5-12</u> 9	<u>0,3-1</u> 1	<u>1-5</u> 3
27	Вахрушевское	Б	Сахалинский	3	<u>27-47</u> 34	<u>52-64</u> 60	<u>23-33</u> 29	<u>54-80</u> 69	<u>7-10</u> 8	<u>28-37</u> 32
28	Шкотовское	Б	Угловский	4	<u>10-38</u> 27	<u>22-78</u> 50	<u>11-95</u> 58	<u>19-241</u> 138	<u>2-30</u> 16	<u>7-122</u> 61
29	Буоркемюсское	Ж	Зырянский	3	<u>20-50</u> 32	<u>12-49</u> 28	<u>39-226</u> 118	<u>67-366</u> 199	<u>8-34</u> 20	<u>28-83</u> 55
30	Галимовское	А	Омсукчанский	3	<u>19-44</u> 34	<u>29-46</u> 40	<u>32-46</u> 39	<u>70-92</u> 81	<u>9-10</u> 10	<u>38-41</u> 39

Табл. 1. Содержания редкоземельных элементов в углях Дальнего Востока России (в г/т, в золе). ¹ В числителе указаны минимальное и максимальные содержания (min-max); в знаменателе – среднее содержание. ² Данные по Sc (г/т в золе) представляют собой расчетные данные с учетом зольности, поскольку этот элемент определялся методом масс-спектрометрии после полного кислотного вскрытия непосредственно угольной пробы

№	Объект	Марка углей	Бассейн/площадь/район	Кол-во проб	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	Лианское	Б	Средне-Амурский	96	$\frac{2-76}{20}$	$\frac{0,4-17}{5}$	$\frac{1-74}{21}$	$\frac{0,2-10}{3}$	$\frac{1-58}{18}$	$\frac{0,3-11}{4}$	$\frac{1-28}{9}$	$\frac{0,1-3}{1}$	$\frac{1-20}{8}$	$\frac{0,1-3}{1}$
2	Новиковское	Б	Сахалинский	79	$\frac{2-19}{7}$	$\frac{1-5}{2}$	$\frac{2-19}{6}$	$\frac{0,3-3}{1}$	$\frac{2-20}{6}$	$\frac{0,4-5}{1}$	$\frac{1-13}{4}$	$\frac{0,2-1}{1}$	$\frac{1-8}{3}$	$\frac{0,2-1}{1}$
3	Павловское (остальные участки)	Б	Приморский	63	$\frac{3-235}{23}$	$\frac{1-39}{4}$	$\frac{3-244}{25}$	$\frac{0,4-38}{4}$	$\frac{2-210}{23}$	$\frac{0,4-45}{5}$	$\frac{1,3-120}{14}$	$\frac{0,2-17}{2}$	$\frac{1-100}{13}$	$\frac{0,2-14}{2}$
4	Ушумунское	Б	Средне-Амурский	51	$\frac{5-47}{13}$	$\frac{1-10}{3}$	$\frac{4-44}{13}$	$\frac{1-6}{2}$	$\frac{3-29}{10}$	$\frac{1-5}{2}$	$\frac{2-13}{5}$	$\frac{0,3-2}{1}$	$\frac{2-10}{5}$	$\frac{0,3-2}{1}$
5	Ерковецкое	Б	Амуро-Зейский	48	$\frac{0,3-308}{26}$	$\frac{0,1-61}{5}$	$\frac{0,3-264}{23}$	$\frac{0,05-36}{3}$	$\frac{0,3-200}{20}$	$\frac{0,1-39}{4}$	$\frac{0,2-106}{12}$	$\frac{0,05-15}{2}$	$\frac{0,2-88}{11}$	$\frac{0,03-13}{2}$
6	Корфское	Б	Олюторский район	38	$\frac{1-73}{10}$	$\frac{0,2-16}{3}$	$\frac{1-78}{10}$	$\frac{0,1-16}{2}$	$\frac{1-101}{10}$	$\frac{0,2-22}{2}$	$\frac{0,4-71}{7}$	$\frac{0,1-11}{1}$	$\frac{0,4-74}{6}$	$\frac{0,1-11}{1}$
7	Хурмулинское	Б	Средне-Амурский	30	$\frac{1-75}{22}$	$\frac{0,2-16}{5}$	$\frac{1-84}{25}$	$\frac{0,1-13}{3}$	$\frac{0,4-78}{20}$	$\frac{0,1-17}{4}$	$\frac{0,2-46}{11}$	$\frac{0,05-6}{1}$	$\frac{0,2-38}{8}$	$\frac{0,02-6}{1}$
8	Раковское	Б	Ханкайский	29	$\frac{15-97}{42}$	$\frac{1-6}{4}$	$\frac{15-95}{44}$	$\frac{3-15}{7}$	$\frac{15-81}{41}$	$\frac{3-16}{8}$	$\frac{9-43}{23}$	$\frac{1-7}{3}$	$\frac{8-44}{21}$	$\frac{1-7}{3}$
9	Горно-заводское	Б	Сахалинский	28	$\frac{4-18}{10}$	$\frac{1-4}{2}$	$\frac{4-14}{8}$	$\frac{1-2}{1}$	$\frac{5-16}{9}$	$\frac{1-3}{2}$	$\frac{3-8}{6}$	$\frac{0,3-1}{1}$	$\frac{3-8}{5}$	$\frac{1-1}{1}$
10	Павловское (уч. Спецугли)	Б	Приморский	26	$\frac{7-33}{17}$	$\frac{1-6}{3}$	$\frac{9-45}{23}$	$\frac{1-9}{4}$	$\frac{11-65}{33}$	$\frac{2-15}{7}$	$\frac{8-48}{23}$	$\frac{1-6}{3}$	$\frac{8-44}{21}$	$\frac{1-6}{3}$
11	Най-Найское	Г	Сахалинский	25	$\frac{5-25}{10}$	$\frac{1-4}{2}$	$\frac{5-25}{10}$	$\frac{1-4}{2}$	$\frac{5-24}{9}$	$\frac{1-5}{2}$	$\frac{3-15}{5}$	$\frac{0,5-2}{1}$	$\frac{3-14}{6}$	$\frac{1-2}{1}$
12	Мухенское	Б	Средне-Амурский	23	$\frac{7-14}{9}$	$\frac{2-3}{2}$	$\frac{6-14}{8}$	$\frac{1-2}{1}$	$\frac{6-14}{8}$	$\frac{1-3}{2}$	$\frac{3-8}{5}$	$\frac{0,5-1}{1}$	$\frac{3-10}{4}$	$\frac{0,5-2}{1}$
13	Солнцевское	Б, Д	Сахалинский	20	$\frac{3-36}{11}$	$\frac{1-8}{3}$	$\frac{2-34}{9}$	$\frac{0,4-5}{2}$	$\frac{3-40}{12}$	$\frac{1-9}{2}$	$\frac{2-24}{6}$	$\frac{0,2-3}{1}$	$\frac{2-20}{6}$	$\frac{0,3-3}{1}$
14	Эльгенское	Б	Эльгенская площадь	13	$\frac{9-20}{15}$	$\frac{2-5}{4}$	$\frac{9-19}{14}$	$\frac{2-3}{2}$	$\frac{9-18}{13}$	$\frac{2-4}{3}$	$\frac{5-10}{8}$	$\frac{1-1}{1}$	$\frac{5-9}{7}$	$\frac{1-1}{1}$
15	Вилигинское	Б	Эликчанно-Купкинская площадь	12	$\frac{11-43}{19}$	$\frac{3-14}{6}$	$\frac{11-45}{20}$	$\frac{2-7}{3}$	$\frac{9-35}{17}$	$\frac{2-6}{3}$	$\frac{6-18}{10}$	$\frac{1-2}{1}$	$\frac{5-13}{8}$	$\frac{1-2}{1}$
16	Первомайское	Д, Б	Сахалинский	9	$\frac{4-26}{9}$	$\frac{1-5}{2}$	$\frac{4-22}{9}$	$\frac{1-3}{1}$	$\frac{4-16}{8}$	$\frac{1-4}{2}$	$\frac{3-11}{5}$	$\frac{0,4-1}{1}$	$\frac{3-7}{5}$	$\frac{0,4-1}{1}$
17	Эчваямское	Б	Олюторский район	8	$\frac{11-34}{19}$	$\frac{4-11}{6}$	$\frac{11-35}{20}$	$\frac{2-7}{4}$	$\frac{13-47}{25}$	$\frac{3-10}{5}$	$\frac{9-33}{18}$	$\frac{1-5}{3}$	$\frac{8-29}{16}$	$\frac{1-4}{2}$
18	Левый Булур	А	Омсу-чанский	8	$\frac{5-23}{13}$	$\frac{1-6}{3}$	$\frac{5-22}{12}$	$\frac{1-3}{2}$	$\frac{6-18}{12}$	$\frac{1-3}{2}$	$\frac{3-11}{7}$	$\frac{1-2}{1}$	$\frac{3-10}{6}$	$\frac{0,5-2}{1}$
19	Тихоновичское	Д	Сахалинский	8	$\frac{13-27}{18}$	$\frac{3-7}{4}$	$\frac{8-23}{15}$	$\frac{2-4}{3}$	$\frac{11-23}{16}$	$\frac{2-4}{3}$	$\frac{5-12}{8}$	$\frac{1-1}{1}$	$\frac{5-9}{7}$	$\frac{1-2}{1}$
20	Бикинское	Б	Бикино-Уссурийский	8	$\frac{10-30}{17}$	$\frac{2-8}{4}$	$\frac{10-34}{18}$	$\frac{2-6}{3}$	$\frac{11-30}{17}$	$\frac{2-5}{3}$	$\frac{6-14}{9}$	$\frac{1-2}{1}$	$\frac{5-11}{7}$	$\frac{1-2}{1}$
21	Макаровское	Б	Сахалинский	7	$\frac{11-28}{16}$	$\frac{2-6}{4}$	$\frac{9-25}{15}$	$\frac{1-4}{2}$	$\frac{10-26}{17}$	$\frac{3-6}{4}$	$\frac{7-18}{12}$	$\frac{1-2}{1}$	$\frac{5-13}{9}$	$\frac{1-2}{2}$
22	Побединская площадь	Д	Сахалинский	5	$\frac{7-12}{9}$	$\frac{2-3}{2}$	$\frac{5-12}{7}$	$\frac{1-2}{1}$	$\frac{8-13}{10}$	$\frac{2-3}{2}$	$\frac{4-8}{6}$	$\frac{1-1}{1}$	$\frac{4-8}{5}$	$\frac{1-1}{1}$
23	Эрозионное	Ж–К	Зырянский	5	$\frac{4-45}{19}$	$\frac{1-10}{4}$	$\frac{5-34}{16}$	$\frac{1-5}{3}$	$\frac{8-31}{16}$	$\frac{2-6}{3}$	$\frac{6-15}{10}$	$\frac{1-2}{1}$	$\frac{5-11}{8}$	$\frac{1-2}{1}$
24	Липовецкое	ДГ, Г	Раздольненский (Суйфунский)	5	$\frac{8-23}{14}$	$\frac{1-5}{3}$	$\frac{7-21}{13}$	$\frac{1-3}{2}$	$\frac{7-19}{11}$	$\frac{1-4}{2}$	$\frac{4-11}{6}$	$\frac{1-2}{1}$	$\frac{4-9}{5}$	$\frac{1-1}{1}$
25	Хурмули-Горинский	Б	Средне-Амурский	5	$\frac{0,4-5}{3}$	$\frac{0,1-1}{1}$	$\frac{0,3-5}{3}$	$\frac{0,05-1}{0,4}$	$\frac{0,3-4}{2}$	$\frac{0,05-1}{0,4}$	$\frac{0,1-2}{1}$	$\frac{0,02-0,2}{0,1}$	$\frac{0,4-1}{1}$	$\frac{0,01-0,2}{0,1}$
26	Хурмули-Дургинский	Б	Средне-Амурский	4	$\frac{0,3-1}{1}$	$\frac{0,2-0,2}{0,2}$	$\frac{0,3-1}{1}$	$\frac{0,05-0,2}{0,1}$	$\frac{0,3-1}{1}$	$\frac{0,1-0,2}{0,1}$	$\frac{0,2-1}{0,4}$	$\frac{0,03-0,1}{0,1}$	$\frac{0,4-1}{0}$	$\frac{0,03-0,1}{0,1}$
27	Шкотовское	Б	Угловский	4	$\frac{3-27}{13}$	$\frac{1-6}{3}$	$\frac{3-22}{12}$	$\frac{0,5-3}{2}$	$\frac{3-17}{10}$	$\frac{1-3}{2}$	$\frac{3-7}{5}$	$\frac{0,4-1}{1}$	$\frac{3-6}{5}$	$\frac{1-1}{1}$
28	Вахрушевское	Б	Сахалинский	3	$\frac{10-12}{10}$	$\frac{2-3}{2}$	$\frac{8-10}{9}$	$\frac{1-2}{2}$	$\frac{10-13}{11}$	$\frac{2-3}{3}$	$\frac{6-8}{7}$	$\frac{1-1}{1}$	$\frac{6-7}{7}$	$\frac{1-1}{1}$
29	Буорке-мюское	Ж	Зырянский	3	$\frac{5-9}{7}$	$\frac{1-2}{1}$	$\frac{5-11}{7}$	$\frac{1-1}{1}$	$\frac{2-8}{5}$	$\frac{0,5-2}{1}$	$\frac{2-6}{3}$	$\frac{0,3-1}{1}$	$\frac{2-6}{3}$	$\frac{0,4-1}{1}$
30	Галимовское	А	Омсу-чанский	3	$\frac{7-10}{8}$	$\frac{2-2}{2}$	$\frac{8-9}{8}$	$\frac{1-1}{1}$	$\frac{6-8}{7}$	$\frac{1-2}{2}$	$\frac{4-6}{5}$	$\frac{1-1}{1}$	$\frac{5-6}{6}$	$\frac{1-1}{1}$

Продолжение табл. 1

№	Объект	Марка углей	Бассейн/площадь/район	Кол-во проб	Σ РЗЭ +Sc	Σ РЗЭ легких	Σ РЗЭ средних	Σ РЗЭ тяжелых	Доля тяжелых РЗЭ, %
1	Лианское	Б	Средне-Амурский	96	632	407	71	119	20
2	Новиковское	Б	Сахалинский	79	234	148	23	43	20
3	Павловское (остальные участки)	Б	Приморский	63	804	502	84	195	25
4	Ушумунское	Б	Средне-Амурский	51	477	346	42	65	14
5	Ерковецкое	Б	Амуро-Зейский	48	771	511	82	149	20
6	Корфское	Б	Олюторский район	38	293	147	37	76	29
7	Хурмулинское	Б	Средне-Амурский	30	941	647	80	185	20
8	Раковское	Б	Ханкайский	29	1311	850	146	315	24
9	Горнозаводское	Б	Сахалинский	28	296	177	32	60	22
10	Павловское (участок Спецугли)	Б	Приморский	26	654	240	87	283	46
11	Най-Найское	Г	Сахалинский	25	354	219	35	68	21
12	Мухенское	Б	Средне-Амурский	23	298	189	30	54	20
13	Солнцевское	Б, Д	Сахалинский	20	361	205	39	67	22
14	Эльгенское	Б	Эльгенская площадь	13	384	209	50	91	26
15	Вилигинское	Б	Эликчано-Купкинская	12	485	250	68	112	26
16	Первомайское	Д, Б	Сахалинский	9	314	184	32	59	22
17	Эчваямское	Б	Олюторский район	8	582	191	80	223	45
18	Левый Булур	А	Омсукчанский	8	415	264	43	82	21
19	Тихоновичское	Д	Сахалинский	8	497	301	59	85	19
20	Бикинское	Б	Бикино-Уссурийский	8	438	272	62	104	24
21	Макаровское	Б	Сахалинский	7	455	227	59	120	30
22	Побединская площадь	Д	Сахалинский	5	266	131	33	59	27
23	Эрозионное	Ж-К	Зырянский	5	503	294	62	111	24
24	Липовецкое	ДГ, Г	Суйфунский	5	561	407	44	86	16
25	Шкотовское	Б	Угловский	4	376	274	41	60	16
26	Вахрушевское	Б	Сахалинский	3	284	138	37	75	30
27	Буоркемюсское	Ж	Зырянский	3	482	393	21	35	8
28	Галимовское	А	Омсукчанский	3	283	169	29	52	21

Табл. 2. Суммарные содержания РЗЭ и по группам РЗЭ (легкой, средней, тяжелой), г/т в золе

Содержание РЗЭ в углях в связи с зольностью углей рассматривается во многих работах (Клер и др., 1987, 1988; Юдович, Кетрис, 2002 и др.), посвященных металлоносности углей, и в совокупности с данными, полученными с помощью других методов, позволяет установить формы нахождения металлов в углях, а также влияние фациальных условий и геохимических типов накопления тех или иных металлов. Показательны результаты корреляционного анализа полученных геохимических данных. Рассмотрим их на примере концентраций РЗЭ

и сопутствующих металлов в золе углей Новиковского месторождения. Содержания РЗЭ в этих углях характеризуются околосредними значениями. На уровне разделения корреляционной матрицы (критический коэффициент значимости равен 0,3 при уровне достоверности 95%) выделяется крупный кластер, который можно назвать «минеральным» из-за наличия в нем тесных корреляционных связей с зольностью и оксидами калия, алюминия, кремния (соответственно, с глинистыми минералами и кремнеземом).

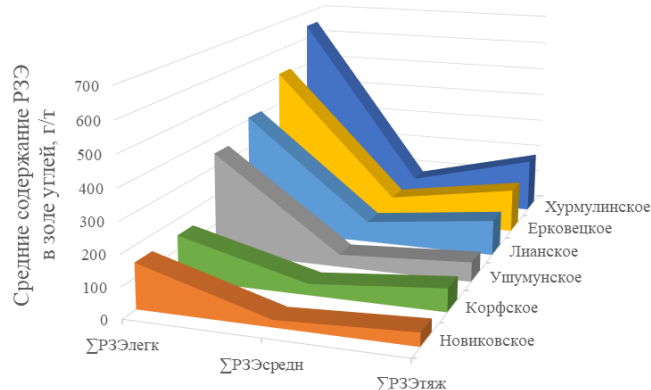


Рис. 2. Распределение содержаний РЗЭ по группам в золе углей некоторых дальневосточных бурогольных месторождений

Как видно из рис. 3, в этот минеральный кластер, кроме РЗЭ, входят и многие другие ценные металлы. В нем выделяются следующие ассоциации:

- 1) непосредственно зольность углей A^d (коэффициент корреляции с РЗЭ в угле равен 0,8), SiO_2 , K_2O , Al_2O_3 , TiO_2 ;
- 2) Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu;
- 3) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb (последовательность указана по силе связи с зольностью).

Выделяется еще один кластер, который из-за нахождения в нем Ge, W, Sb, преимущественно входящих в ОВ (Вялов и др., 2021), можно назвать «органическим». Редкие земли Новиковского месторождения в этот кластер не входят, видимо, из-за определяющей роли терригенного привноса РЗЭ в древний торфяник.

Распределение групп РЗЭ (легких, средних, тяжелых) в золах в зависимости от зольности углей и углистых пород на примере Ушумунского месторождения представлено на рис. 4.

Положительная корреляционная связь между концентрацией РЗЭ и зольностью при большом объеме данных (575 проб) по изученным бурогольным месторождениям Дальнего Востока показана на рис. 5.

Значимая корреляционная связь с зольностью также выявлена и в углях других месторождений: Хурмулинское (выборка при $n = 30$) – коэффициент корреляции (r) равен 0,45; Ерковецкое (48) – 0,46; Шкотовское (49) – 0,49;

Лианское (96) – 0,69; Павловское, участок Спецугли (26) – 0,74; Ушумунское (51) – 0,74; Эльгенское (12) – 0,89.

В целом не установлена корреляционная зависимость между содержанием РЗЭ в золе и зольностью углей (рис. 6). Однако при группировке зольности по интервалам максимальное содержание выявляется при зольности от 10% до 20%, что четко выявляется не только в общей выборке ($n = 575$), но и для углей отдельных месторождений. Так, максимальные и близкие к ним повышенные содержания как отдельных РЗЭ, так и их сумм отмечаются в менее зольных углях Ушумунского месторождения с A^d от 9,73% до 17%. Меньшие их содержания характерны для средnezольных и особенно для зольных углей с A^d до 45%, а также углистых глин с A^d от 48,2% до 57,6% (Крапивенцева, Вялов, 2017).

В углистых породах содержание РЗЭ с зольностью в целом не коррелирует (рис. 7), в их золе даже снижается с ростом зольности, здесь фиксируется даже отрицательная корреляционная связь (рис. 8).

Широкие вариации корреляционных зависимостей с зольностью указывают на наличие различных форм нахождения РЗЭ в изученных углях и их различный вклад. Возрастание содержания РЗЭ в угле при постоянстве в золе с ростом зольности указывает на преимущественную связь концентраций с минеральной частью. Уменьшение содержания элемента с ростом зольности в угле и золе указывает на связь с органической частью. Однако в чистом виде эти «модели» для РЗЭ нами практически не отмечены, для большинства изученных объектов имеет место их комбинация. Поскольку золы малозольных углей обогащены редкими землями, в особенности контрастно – для группы легких РЗЭ, роль углей в их накоплении значительна ввиду пониженных до 2–3 раз и более концентраций в углистых и вмещающих породах.

Высокие концентрации РЗЭ в золе малозольных бурых углей являются новым интересным фактом, свидетельствующим о вхождении РЗЭ в органическое вещество, что в целом соответствует выводам обобщающей работы (Арбузов и др., 2019), в которой опубликованы данные по формам нахождения РЗЭ в углях Северной Азии и утверждалось, что на бурогольной стадии преобладает органическая форма нахождения РЗЭ.

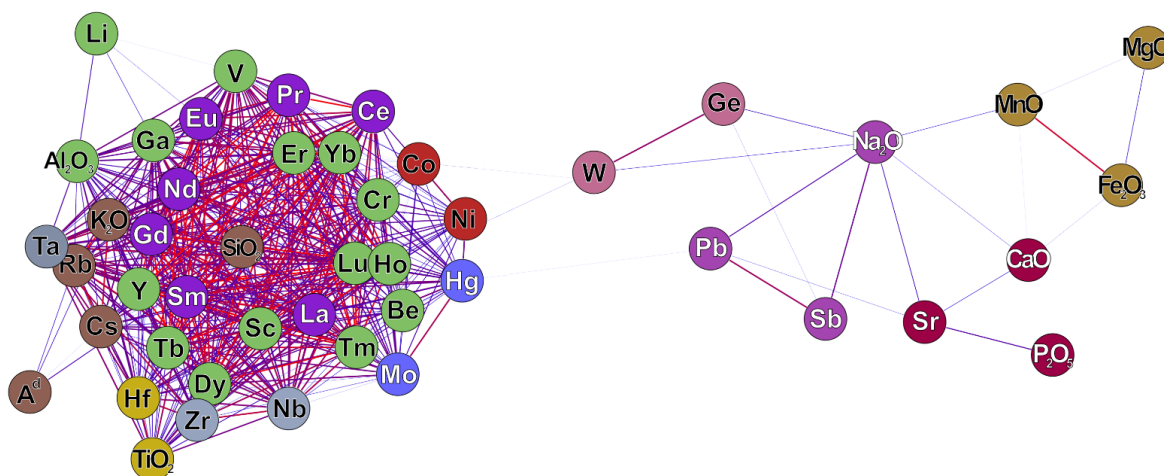


Рис. 3. Визуализация кластерного анализа содержаний химических элементов в золе углей Новиковского месторождения на основе корреляционной матрицы. Сила связи уменьшается от толстых красных линий к тонким синим. Отрицательные связи и значения коэффициентов корреляции $< 0,3$ не показаны

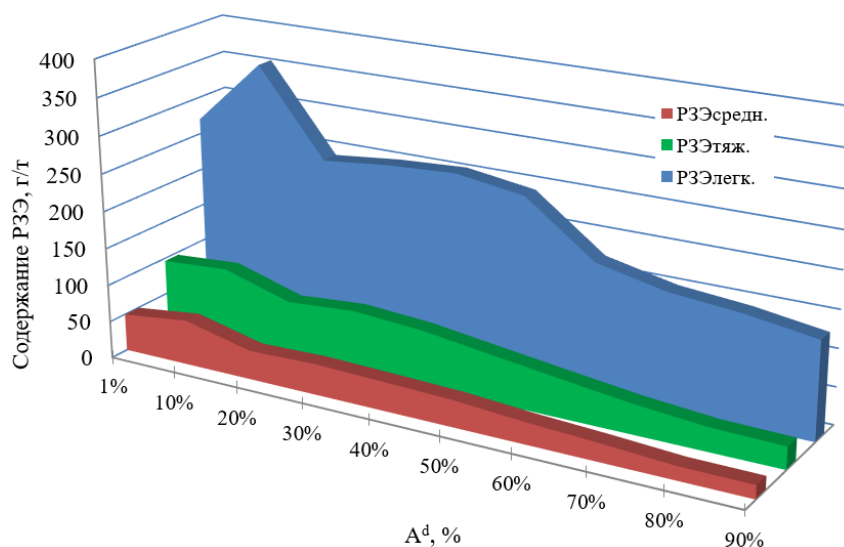


Рис. 4. Распределение групп РЗЭ в золах в зависимости от зольности углей (до 50%) и углистых пород (более 50%) Ушумунского месторождения

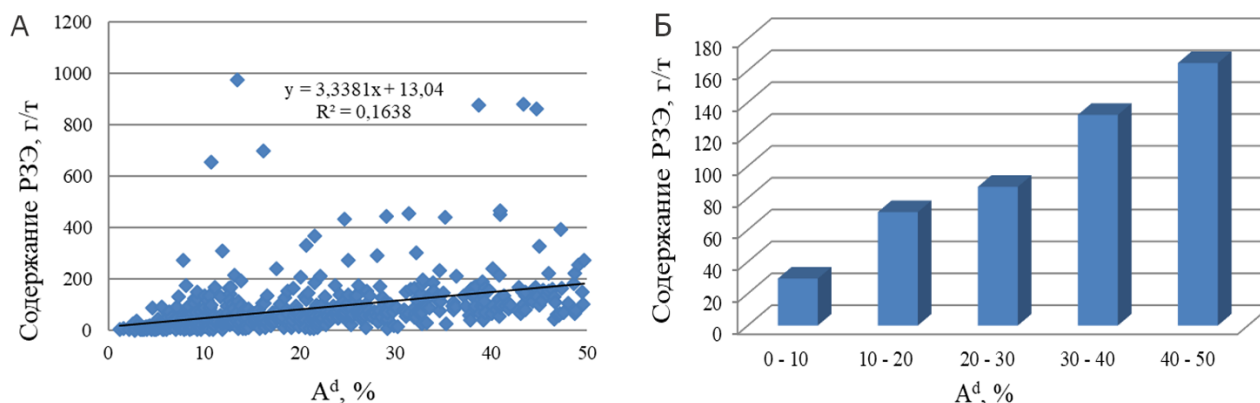


Рис. 5. А – зависимость содержания РЗЭ в угле от зольности ($r = 0,4$, значимый при $n = 575$ проб; уровень значимости $p \leq 0,05$); Б – средние содержания РЗЭ в углях по группам зольности

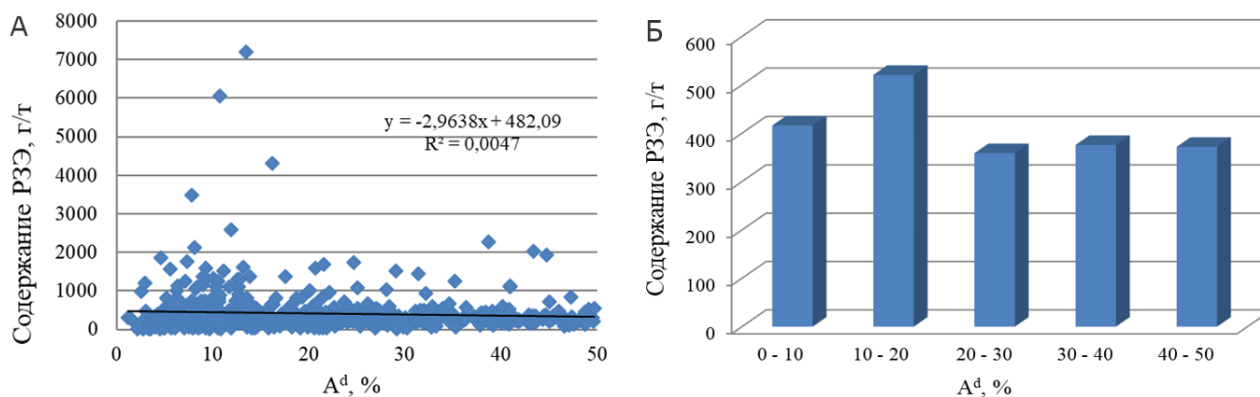


Рис. 6. А – зависимость содержания РЗЭ в золе углей от зольности ($r = -0,07$, незначимый при $n = 575$ проб; уровень значимости $p \leq 0,05$); Б – средние содержания РЗЭ в золе углей разной зольности

В этой связи нами предпринята попытка изучения РЗЭ непосредственно в органическом веществе. В табл. 3 приведены характеристики проб углей, в т.ч. зольность (A^d , %) и выход общих гуминовых кислот (HA_t^d , %) на сухую массу.

Результаты по содержаниям РЗЭ в гуминовых кислотах приведены в табл. 4. Они свидетельствуют о комплексном характере накопления РЗЭ в углях.

Значительная доля РЗЭ в гуминовых кислотах углей Лианского месторождения (43–54%, Sc 70%) с высокой концентрацией РЗЭ (1155 г/т в угольной золе) при зольности 28% указывает на оптимальные условия накопления этих металлов – наличие реакционноспособного к металлам ОВ (гуминовых кислот) в большом количестве (более 50%) в условиях повышенной проточности торфяных вод, приносящих РЗЭ. Малозольные (зольность всего 4%)

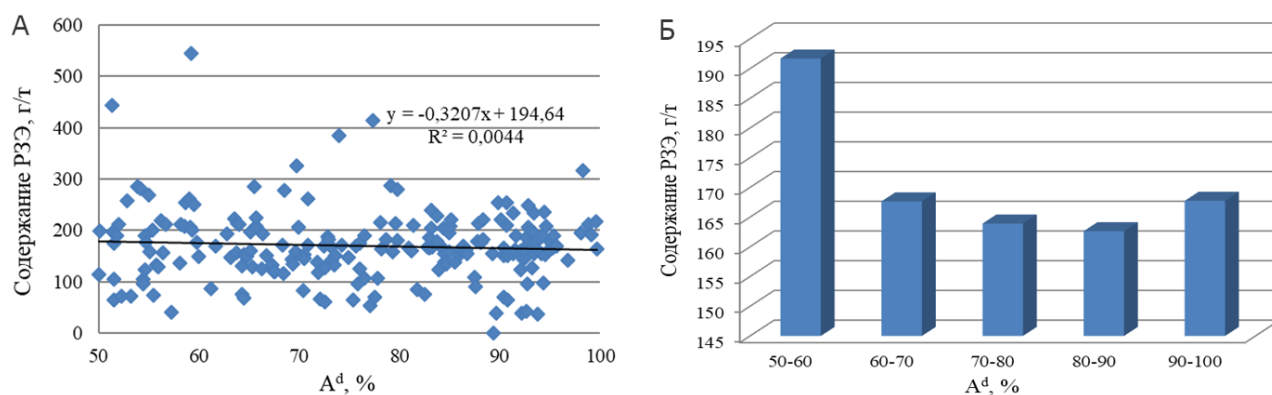


Рис. 7. А – зависимость содержания РЗЭ в углистых породах от зольности ($r = -0,06$, незначимый при $n = 207$ проб; при уровне значимости $p \leq 0,05$); Б – средние содержания РЗЭ в углистых породах разной зольности

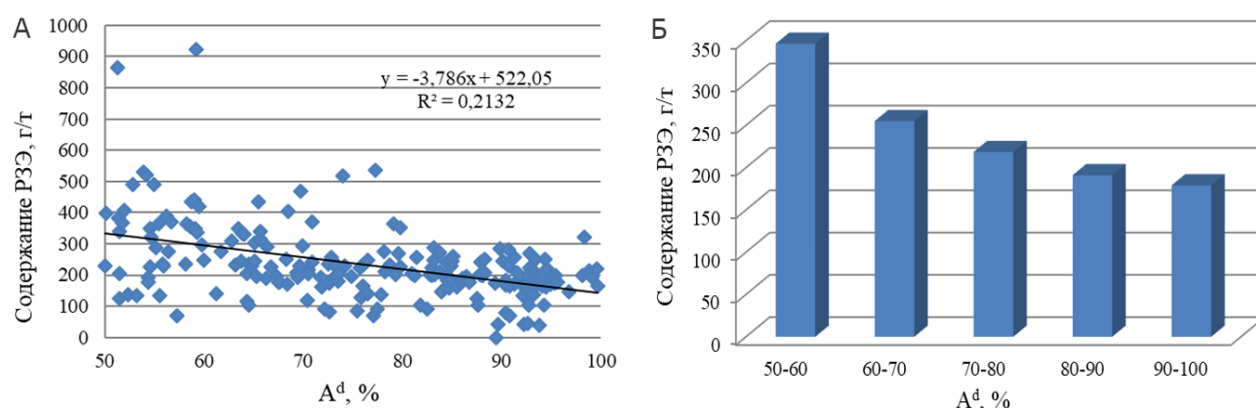


Рис. 8. А – зависимость содержания РЗЭ в золе углистых пород от зольности ($r = -0,46$, значимый при $n = 207$ проб; уровень значимости $p \leq 0,05$); Б – средние содержания РЗЭ в золе углистых пород разной зольности.

№	Шифр пробы	Географическая привязка	Возраст	Марка	A^d , %	HA^d , %	Sc в золе, г/т	$\sum Y+Ln$ в золе, г/т
1	868-7	Лианское месторождение, скв. 868, глубина 83 м	N_1	Б	28	53	13	1155
2	X-2	Хурмулинское месторождение, карьер, пласт V	N_1	Б	40	19	30	1097
3	125-11	Первомайское месторождение, участок Лесной, канава 125, пласт VI	P_{1-2}	Д	21	18	52	628
4	21178	Новиковское месторождение, скв. 346, между участками Южный и Восточный 1	N_1	Б	4	14	29	275
5	10078	Най-Найское месторождение, участок Широкопадский, пласт V	N_1	Г	23	9	37	810
6	У-025	Ушумунское месторождение, скв. 1090	N_1	Б	23	10	30	513

Табл. 3. Характеристики угольных проб, отобранных на анализ содержания гуминовых кислот

№ п/п	Шифр пробы, месторождение	Sc	Y	La+Ce	Pr+Nd	Sm+Eu	Gd+Tb	Dy+Ho	Er+Tm	Yb+Lu
1	868-7, Лианское	70	48	43	44	47	47	47	50	54
2	X-2, Хурмулинское	21	20	19	19	20	20	20	22	22
3	125-11, Первомайское	17	16	17	17	19	19	20	23	23
4	21178, Новиковское	47	82	79	77	70	76	77	70	67
5	10078, Най-Найское	15	17	17	17	20	21	21	22	22
6	У-025, Ушумунское	63	46	36	37	39	40	40	42	43

Табл. 4. Выход РЗЭ во фракцию гуминовых кислот, %

угли изученной пробы Новиковского месторождения содержат в своих гуминовых кислотах большое, от общего содержания в углях, относительное количество РЗЭ (67–82%, Sc 47%), хотя самих гуминовых кислот в углях мало (14%). Низкая зольность, указывает на практическое отсутствие проточности и, соответственно, слабый привнос торфяными водами РЗЭ, поэтому концентрация их в угольной золе составила лишь 275 г/т.

На примере углей Хурмулинского месторождения (РЗЭ в золе 1097 г/т, содержание гуминовых кислот 19%, зольность углей 40%) можно заключить, что динамика водной среды играет большую роль в концентрации РЗЭ, поскольку увеличивает привнос минерального материала, и, соответственно, РЗЭ. Вероятно, что: 1) недостаток реакционных гуминовых кислот для повышенных концентраций редких земель может компенсироваться привносом минералов с РЗЭ; 2) меньшая доля РЗЭ в составе гуминовых кислот (19–22%) указывает на падение реакционной способности гуминовых кислот при возрастании проточности из-за преобладания минеральной формы РЗЭ в водной среде древнего торфонакопления при формировании высокозольного торфа.

Важно отметить, что в изученных пробах явно просматривается увеличение выхода лантаноидов «тяжелой» группы во фракцию гуминовых кислот, т.е. более тяжелые РЗЭ более склонны к взаимодействию с ОВ на торфяной стадии древнего торфонакопления, чем легкие. Это определило большую долю тяжелых РЗЭ в угле. В изученных нами углях Дальнего Востока России доля тяжелых (наиболее ценных и дорогостоящих) РЗЭ составляет от 14% до 46%, в среднем 24%. Из-за этого угли (угольная зола) представляют значительно большую ценность как потенциальное, нетрадиционное рудное сырье РЗЭ по сравнению с традиционными типами руд. Известно, что в мировых подтвержденных запасах РЗЭ на долю легких РЗЭ приходится около 93% всех запасов

РЗЭ, доля тяжелых РЗЭ составляет всего около 7% (Обзор рынка редкоземельных элементов ..., 2018).

Поскольку некоторая часть ОВ не извлекается из угля щелочной вытяжкой, РЗЭ также могут находиться в остаточном после извлечения гуминовых кислот угольном веществе в органической и минеральной формах. Разделение углей на фракции по плотности и анализ этих фракций является еще одним из подходов к изучению распределения редких земель в угольном веществе.

В табл. 5 представлены характеристики угольных проб, подвергнутых фракционированию по плотности.

По результатам анализа выделенных по плотности фракций (табл. 6) с помощью метода ICP-MS можно заключить, что характер распределения редкоземельных металлов в угольном веществе всех проб схож, несмотря на различия в свойствах между исходными пробами.

Из табл. 6 видно, что выход РЗЭ в легкую фракцию ($< 1,3 \text{ г/см}^3$) в целом высокий и достигает 89% с заметным увеличением группы тяжелых лантаноидов, что подтверждает роль ОВ в избирательном фракционировании редких земель по мере роста их атомного веса. Практически во всех пробах La и Ce проявляют наименьшую углефильность, обогащая тяжелые (неорганические) фракции.

В целом результаты фракционирования бурых углей показывают значительное влияние ОВ на накопление РЗЭ, выявленное и при анализе гуминовых кислот, выделенных из углей.

Таким образом, из вышесказанного можно сделать три важных вывода: 1) на торфяной стадии древнего торфонакопления в диагенезе происходило фракционирование лантаноидов в сторону увеличения доли тяжелых РЗЭ; 2) оно осуществлялось органическим веществом; 3) роль ОВ в накоплении РЗЭ специфична, действенна и неоспорима.

В обосновании роли ОВ в накоплении РЗЭ показательное исследование углепетрографического шлифа бурого угля, отобранного из скв. 9804 Лианского месторождения.

№ п/п	Шифр пробы	Географическая привязка	Возраст	Марка	A ^d , %	Sc в угле, г/т	Sc в золе (пересчет), г/т	Σ Y+Ln в угле, г/т	Σ Y+Ln в золе (пересчет), г/т
1	5-Л	Ланковское месторождение	N ₁	Б	14	3	21	93	664
2	КМ-6/4	Корфское месторождение	N ₁	Б	5	3	60	85	1700
3	Эч-5	Эчвямское месторождение	N ₁	Б	31	27	87	73	236
4	Э-7	Эльгенское месторождение	P ₃	Б	25	10	40	111	444
5	У-71	Ушумунское месторождение	N ₁	Б	26	6	23	112	431

Табл. 5. Характеристики исходных проб на фракционирование углей по плотности

№	Шифр пробы	Sc	Y	La+Ce	Pr+Nd	Sm+Eu	Gd+Tb	Dy+Ho	Er+Tm	Yb+Lu
1	5-Л	76	67	28	29	47	53	63	67	70
2	КМ-6/4	71	66	58	61	63	64	69	71	74
3	Эч-5	78	89	86	87	87	88	88	88	89
4	Э-7	50	45	36	38	39	40	43	42	49
5	У-71	78	77	75	73	73	75	76	76	79

Табл. 6. Выход РЗЭ в легкую фракцию бурых углей ($< 1,3 \text{ г/см}^3$), %

Данный уголь характеризуется фрагментарно-аттитовой микроструктурой, основным мацералом является гумо-коллинит. Детальное изучение углепетрографического препарата этой пробы на сканирующем электронном микроскопе с анализатором (рис. 9) не привело к обнаружению минеральных частиц, содержащих РЗЭ даже микронного размера.

Отсутствие минеральных фаз, содержащих РЗЭ, при содержании в золе угля по данным ICP-MS равном 216 г/т (лантаноиды и иттрий в сумме), указывает на их преимущественно органическую форму нахождения в этих углях, вероятно, в составе органических комплексов (при озолении это количество РЗЭ перешло (или осталось) в угольной золе). В другом углепетрографическом препарате (проба У-60, содержание РЗЭ 530 г/т в золе, Ушумунское месторождение), наоборот, установлено более тысячи частиц, содержащих РЗЭ площадью от 1,6 мкм² до 1,5 мм² (рис. 10).

Микроанализ более 20 таких частиц выявил принадлежность большей части из них к классу фосфатов с преобладанием монацита.

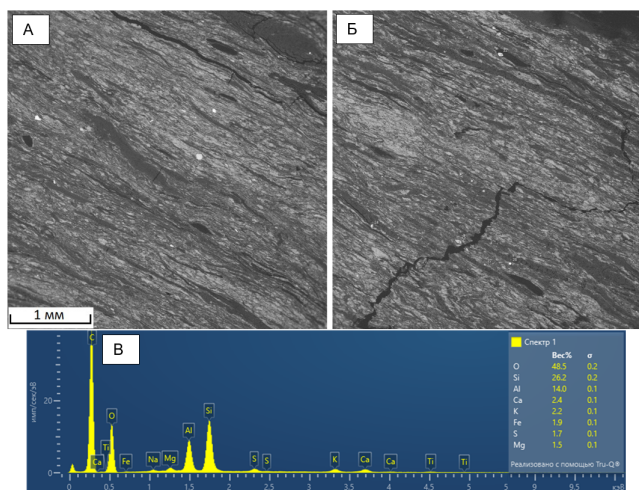


Рис. 9. Изображения пробы бурого угля 9804/1 (А и Б) Лианского месторождения, полученные с помощью растрового электронного микроскопа. (В) – спектр, полученный анализатором со всей площади изображения. Минеральные формы РЗЭ фактически отсутствуют при их суммарном содержании в золе этой пробы равном 216 г/т

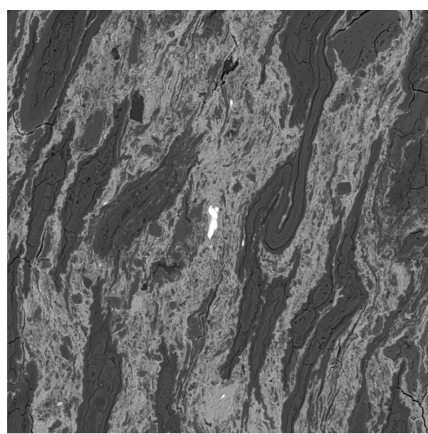


Рис. 10. Частица редкоземельного фосфата в угольном веществе (Ушумунское бурогоугольное месторождение, проба угля У-60)

Геологические предпосылки и условия формирования РЗЭ-минерализации в углях

Распределение РЗЭ в вертикальном профиле угольных пластов. На рис. 11 показано распределение зольности и содержаний некоторых РЗЭ в разрезе по скв. 341 Новиковского месторождения, расположенной между участками Южный и Восточный 1 и вскрывшей пласт II.

В целом распределение РЗЭ по разрезу пласта II схоже, для всех элементов имеются максимальные и минимальные содержания, приуроченные к одним и тем же частям пласта. Минимальные содержания отмечены в кровле и центральной части пласта, максимальные – в припочвенной части пласта. Для Sc установлены максимальные концентрации (31–32 г/т золы) в тонких угольных прослоях (10 см) во вмещающих углистых аргиллитах в подошве пласта. Для остальных РЗЭ отмечено некоторое повышение концентраций в золе малозольных углей (на глубине залегания пласта 223, 225 и 230 м).

Поскольку суммарные содержания РЗЭ в изученных новиковских углях (в скважинах между участками Южный и Восточный 1) относительно невысоки (максимальное – 360 г/т в высокозольном угле, в среднем 216 г/т), с учетом данных по распределению РЗЭ в гуминовых кислотах, в колонке пласта, и данных микроанализа можно предположить их сингенетическое торфо-(угле-) образованию происхождение. Оно имеет комплексный характер, и связано с терригенными формами нахождения, сорбированными глинистым и органическим веществом формами, а также минеральными формами, выпавшими из растворов.

В вертикальном профиле III залежи углей (чернореченская свита палеогена) в скв. 1138 Ушумунского месторождения наблюдается повышение содержаний РЗЭ вне связи с зольностью в контактовых, чаще припочвенных зонах пластов. В этих зонах золы углей значительно более обогащены РЗЭ, чем вмещающие породы, что, вероятно, указывает на сорбционные формы концентрирования РЗЭ в этих углях на этапах седиментогенеза и диагенеза. Угли чернореченской свиты более обогащены рядом металлов, в т.ч. РЗЭ, по сравнению с углями ушумунской свиты неогена. Скорее всего, это связано с тем, что формирование угленосной чернореченской свиты происходило при обильном сносе и отложении терригенного материала с северо-западных окраин Бирофельдского грабена в условиях их энергичного поднятия, в отличие от условий формирования угленосной ушумунской свиты, развитие которой происходило в обстановке выровненной пенепленизированной поверхности (Шишов, Чернышев, 2017).

Распределение РЗЭ в угольных пластах по площади месторождений. На примере Лианского месторождения такое распределение показано на рис. 12: характер изоконцентраций РЗЭ в золе углей свидетельствует о проточных условиях древнего торфонакопления и влиянии области сноса из близрасположенного возле месторождения докайнозойского комплекса выветриваемых магматических пород.

Источники РЗЭ. Специализация минерагенических таксонов, в пределах или вблизи которых расположены изученные буроугольные месторождения, несомненно, влияет на особенности металлоносности углей.

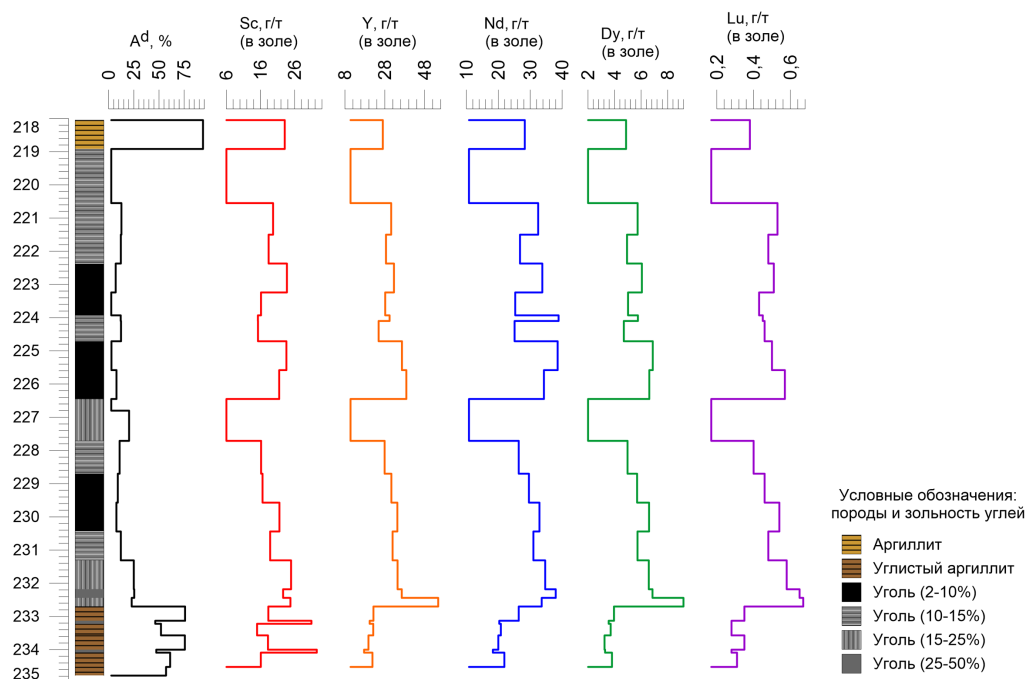


Рис. 11. Распределение содержаний РЗЭ в золе углей пласта II Новиковского месторождения (скв. 341)

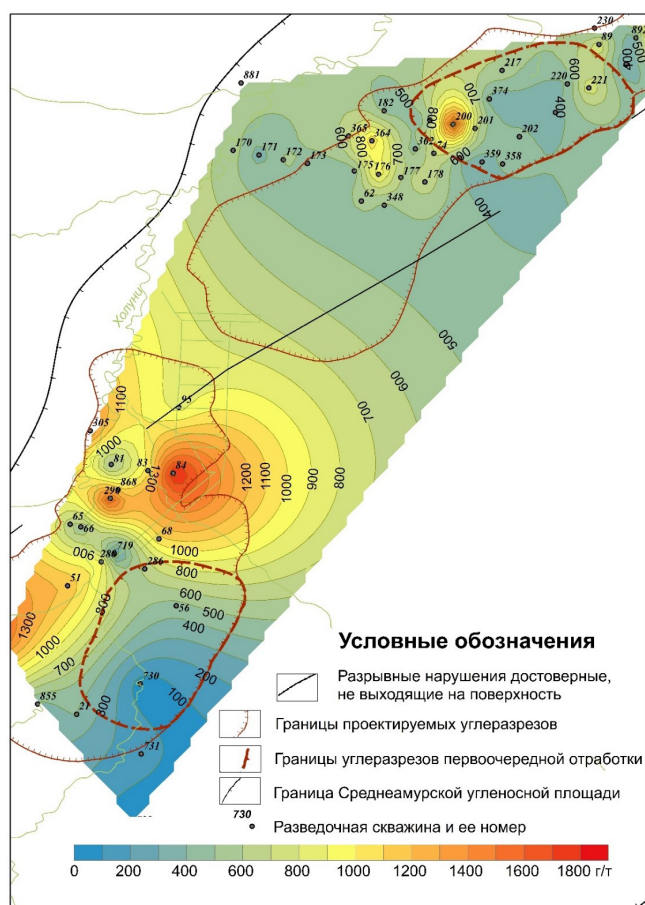


Рис. 12. Распределение по площади Лианского месторождения усредненных по скважинам концентраций РЗЭ (в золе углей)

Высокие концентрации РЗЭ в углях Лианского и Хурмулинского месторождений связывают со сносом из верхнеюрских пород фундамента и обрамления месторождений. Эти бурогольные месторождения находятся в границах Кур-Амгуньской минерагенической

зоны и граничат с Неткинским и Холуньским потенциальными рудными узлами, приуроченными к зонам дробления и окварцевания в песчаниках и алевролитах падалинской и силинской свит верхней юры. Они также граничат с Баджало-Мяочанской минерагенической зоной, с Комсомольским и Верхнечалбинским рудными узлами, приуроченными к меловым вулканогенно-терригенным и вулканогенным породам, прорванным интрузиями гранодиоритов и гранитов мяочанского комплекса (Государственная геологическая карта..., 2009; Прогнозно-минерагеническая карта..., 2019).

На Лианском месторождении олигоцен-миоценовые отложения угленосной толщи с размывом залегают на юрских образованиях, где развита кора выветривания каолинитового типа мощностью до 70 м (Угольная база..., 1997). Поскольку позднемеловая эпоха является основным временным этапом рудогенеза в районе, наличие аномальных концентраций РЗЭ в углях также следует связывать с геологическими образованиями этой эпохи, поскольку они находятся в обрамлении месторождений (Мяо-Чанская вулcano-тектоническая структура). В гранодиоритах и гранодиорит-порфирах мяочанского комплекса из РЗЭ в повышенных концентрациях отмечаются Sc, Y, Ce, Yb. (Государственная геологическая карта..., 2002). Проявления РЗЭ в районе также связаны с монацитом (до 8 г/м³), фергусонитом (до 10 знаков на шлик) и торитом (до 50 знаков на шлик), образующими шликерной ореол рассеяния в районе Чалбинского массива гранитоидов.

Угленосная лианская свита представляет собой единый крупный ритм осадконакопления, характер которого постоянен в Хурмулинской и Лианской впадинах. Начиная с позднего палеогена при характерном для района разрастании области аккумуляции описываемая территория являла собой широкую аллювиальную равнину, дренировавшуюся палеореками, с осадконакоплением, происходившим в спокойной тектонической обстановке. В конце олигоцена – миоцене в условиях теплого влажного

климата и небольших скоростей прогибания и осадконакопления формировались мощные угольные пласты. Территория расширялась до раннего миоцена, когда произошел максимум аккумуляции вследствие контрастных тектонических движений и повышения базиса эрозии. Близость расположения горных хребтов, сложенных кислыми и средними породами (позднемиоценовые вулканы мяочанского и амутского комплексов), расчлененный рельеф горного обрамления, густая речная сеть, способствовавшая развитию процессов химического и физического выветривания, явились благоприятными факторами для мобилизации РЗЭ в составе терригенного материала и в ионной форме, а широкое развитие проточных речных и озерно-болотных фаций в период осадконакопления на Хурмулинском и Лианском месторождениях способствовало концентрированию металлов органическим веществом. Характерным для данных месторождений также является факт наличия тел изверженных пород, представленных базальтами плиоценового возраста и залегающих на размытой поверхности угленосных толщ, однако их влияние на угольные пласты в виде инъекций и замещений не прослеживается.

Ерковецкое бурогольное месторождение, приуроченное к Зее-Буреинскому бурогольному району (Государственная геологическая карта..., 2012), расположено в пределах Монголо-Охотской минерагенической провинции, а восточная часть самого Зее-Буреинского бурогольного района — в пределах Ханкай-Буреинской провинции и прилегает к Западно-Туранской целитово-редкоземельно-серебро-золоторудно-россыпной минерагенической зоне.

С учетом того, что в границах распространения угленосных отложений Ерковецкого месторождения не установлены породы, которые могли бы служить источником рудных концентраций РЗЭ, можно предположить, что источник был денудирован. В достаточно отдаленных к востоку от месторождения областях (западный склон Туранского поднятия) известны шлиховые ореолы монацита (Ce, La) и фергусонита (Y). Зафиксированы повышенные содержания РЗЭ в породах примыкающего к Туранскому поднятию (правый берег р. Амур) массива Цзямусы (Wang et al., 2016). Бурые угли формации Уюнь на правом берегу р. Амур имеют схожие с ерковецкими углями качество, состав и возраст. Они содержат РЗЭ, связанные с глинистыми минералами (каолинитом, монтмориллонитом), полевыми шпатами и прослоями туфов в угольных пластах (Vejahati et al., 2010). Для ерковецких углей характерной чертой является повышение содержания РЗЭ вверх по разрезу. Угли верхней части разреза в значительной степени более обогащены РЗЭ, вплоть до рудных концентраций в углях с зольностью 10–15% (в сумме 6–8 кг РЗЭ/т). Тенденция роста содержаний РЗЭ снизу вверх по угольным пластам отмечалась исследователями и ранее (Сорокин и др., 2019). Приводились сведения о локальных увеличениях концентраций РЗЭ между тонштейнами туфов. По мнению А.П. Сорокина с соавторами, преобладание в областях питания (Туранское поднятие) кислых магматических пород на начальных этапах осадконакопления в палеоторфяниках сменилось преобладанием в составе осадочного материала эффузивов на заключительном этапе, что фиксируется в толще

углей Ерковецкого бурогольного месторождения присутствием прослоев туфов.

Повышенные концентрации РЗЭ в углях *Эльгенского месторождения*, находящегося в границах Гай-Джедянского рудного района (Ag, Au), связываются прежде всего с влиянием петрофонда. К северо-западу от зоны распространения угленосных отложений верхнеэльгенской свиты олигоцена, к которым приурочено Эльгенское месторождение, расположен Туоннахский интрузивный массив, сложенный гранитами каньонского комплекса поздней юры, в которых повышены содержания Sc и Y. При этом породы эльгенской угленосной свиты в среднем более обогащены Y, чем вулканогенные и осадочные породы в окружении месторождения (Государственная геологическая карта..., 2015), что связывается прежде всего с концентрационной функцией органического вещества углей. Это согласуется с нашими данными, по которым выход Y в легкую фракцию угля Эльгенского месторождения составляет 45%.

Ушумунское угольное месторождение с юго-востока непосредственно примыкает к Помпеевской минерагенической зоне Ханкайско-Буреинской минерагенической провинции. К северо-западу от Ушумунского месторождения распространены магматические породы бибриджанского габбро-гранитового комплекса ордовика и набатовской толщи верхнего мела. Формирование угленосной чернореченской свиты в районе происходило при обильном сносе и отложении терригенного материала с северо-западных окраин Бирофельдского грабена в условиях их энергичного поднятия, в отличие от особенностей более позднего формирования угленосной ушумунской свиты, развитие которой происходило в условиях выровненной пенепленизированной поверхности (Варнавский, 1971). Угли чернореченской свиты более обогащены РЗЭ по сравнению с углями ушумунской свиты. Причиной таких высоких концентраций РЗЭ могут быть гипергенные процессы, мобилизовавшие РЗЭ из коренных пород, в т.ч. с привносом терригенного материала в бассейн торфообразования. Поскольку обломочный материал в осадочных угленосных отложениях Ушумунского месторождения представлен по большей части продуктами разрушения эффузивов среднего состава (дацитами, дацитовыми порфиритами, андезитами, их туфами) и в значительно меньшей степени гранитов и пегматитов¹, предполагается, что областями сноса служили северо-западная и восточная приподнятые окраины грабена. Образование аномальных концентраций РЗЭ также объясняется гипотетической разгрузкой гидрогенных металлоносных растворов, образовавшихся в корях выветривания на многофазном интрузивном массиве в верховьях ручьев Малый и Большой Ушумун (северо-западное обрамление Ушумунской впадины)². Известно проявление Се на левобережье р. Бира, приуроченное к порфириобластическим гранитам бибриджанского комплекса (в кварц-биотитовых метасоматитах содержание Се достигает 3%).

¹ Пивченко Н.П. Отчет по теме №50 «Составление сводки по германиеносности угленосных отложений территории деятельности ДВТГУ за 1967–1968 гг.». Дальневосточное территориальное геологическое управление. Хабаровск, 1968.

² Дригин Н.А. Промежуточный отчет о результатах разведочных работ на Центральном и Южном участках Ушумунского месторождения за 2009–2011 гг. с оперативным подсчетом запасов бурого угля к ТЭО кондиций по состоянию на 01.05.2011 г. (объект Ушумунский) в 3-х книгах. Хабаровск: ЗАО ГРК «Дальгеология», 2011.

Ранжирование буроугольных месторождений по РЗЭ

Для первичной оценки перспективности редкоземельных руд В.В. Серединым (Середин, 2010) предложен метод, базирующийся на соотношении спроса и предложения на индивидуальные РЗЭ. Выделены три группы элементов: дефицитные и потенциально дефицитные (Nd, Eu, Tb, Dy, Er, Y); недефицитные (La, Pr, Sm, Gd); избыточные (Ce, Ho, Tm, Yb, Lu). В качестве коэффициента перспективности ($K_{пер}$) индивидуального состава РЗЭ-сырья выбрано отношение доли дефицитных металлов в сумме всех РЗЭ к доле избыточных. Чем выше значение этого коэффициента, тем более перспективно РЗЭ-сырье с точки зрения его востребованности современной промышленностью.

Сравнительный анализ редкоземельных углей изученных месторождений с использованием коэффициента перспективности (табл. 7) показал, что дефицитные металлы в сумме РЗЭ (ДдефРЗЭ) по отдельным объектам составляют от 31% до 56%, а $K_{пер}$ варьирует от 0,76 до 2,25.

Наименьшую ценность в этой группе месторождений имеют угли Ушумунского месторождения, а наибольшую – угли Эчваямского.

По указанной градации угли изученных месторождений по составу РЗЭ относятся ко второму кластеру ($33 < \text{ДдефРЗЭ} < 50$ отн. %; $0,9 < K_{пер} < 3,1$) и могут рассматриваться как вполне перспективные для промышленного освоения. По составу РЗЭ они сопоставимы с рудами Кутессай-II (Киргизия), связанными с субщелочными гранитами, эти руды еще недавно активно отрабатывались.

В региональном плане ряд РЗЭ месторождений бурых углей по ценности РЗЭ представлен в следующем виде, от наиболее к менее (средний $K_{пер}$): Камчатский край (1,93) – Магаданская обл. (1,24) – Сахалинская обл., Хабаровский край, Амурская обл. (1,05) – Еврейская автономная обл. (0,76).

Месторождение (количество проб)	Доля дефицитных РЗЭ, %	Доля избыточных РЗЭ, %	$K_{пер}$
Ерковецкое, участок Западный (5)	38,98	34,68	1,12
Ерковецкое, участок Восточный (19)	38,26	36,21	1,07
Ерковецкое, участок Южный (17)	35,39	36,89	0,96
Хурмулинское (20)	36,20	33,53	1,08
Лианское (97)	38,40	35,50	1,08
Мухенское (22)	37,25	37,27	1,0
Ушумунское (59)	31,44	41,08	0,76
Новиковское, участок Восточный 1 (11)	40,59	34,51	1,18
Новиковское, участок Резервный (71)	36,36	39,49	0,92
Корфское (23)	47,62	29,58	1,61
Эчваямское (25)	56,31	24,98	2,25
Эльгенское (17)	44,41	31,16	1,43
Ланковское (4)	34,05	39,40	0,86
Вилигинское (18)	44,37	30,86	1,44

Табл. 7. Характеристика бурых углей месторождений Дальнего Востока по степени перспективности РЗЭ

Соотношение концентраций тяжелой (эрбиевой) группы лантаноидов

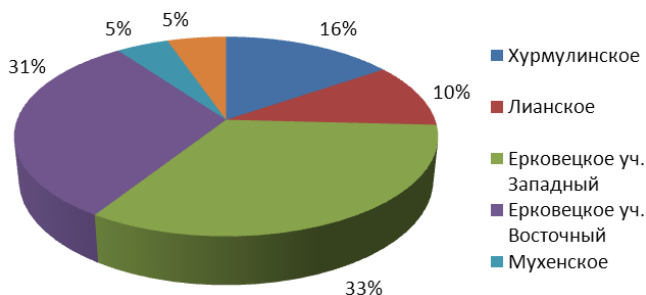


Рис. 13. Соотношение ресурсов тяжелой группы РЗЭ между буроугольными месторождениями Приамурья

Соотношение ресурсов тяжелой группы лантаноидов между буроугольными месторождениями показано на рис. 13 на примере буроугольных месторождений Приамурья (Шишов, Чернышев, 2017).

Заключение

В углях всех изученных месторождений Дальнего Востока на большом фактическом материале, по данным масс-спектрометрии, установлены высокие, на уровне потенциально промышленных по предложенному нами методу (Вялов, Наставкин, 2019), концентрации РЗЭ.

При общности ряда изученных месторождений углей по возрасту (кайнозой), степени углефикации (преимущественно бурые, либо каменные низкой степени углефикации – марок Д, Г) и вещественно-петрографическому составу (содержание мацералов группы витринита более 90%) результаты проведенных исследований показывают неоднородный характер распределения концентраций РЗЭ не только на разных месторождениях, но и в границах одного месторождения. Однако в изученных углях на месторождениях в целом выявлены определенные общие особенности состава и распределения РЗЭ.

Положительная корреляционная связь РЗЭ с зольностью углей имеется на всех представительно изученных месторождениях, т.е. проточность водной среды, наряду с другими факторами (такими как петрофонд, специализация области сноса, металлогения региона и др.), определила основное накопление РЗЭ в углях. Интересным фактом является наличие пика концентраций РЗЭ в золе углей в интервале зольности 10–20%. По-видимому, существовали оптимальные условия для привноса РЗЭ в растворах и минеральными примесями и для накопления РЗЭ при участии реакционноспособного ОВ (гуминовых кислот). При дальнейшем увеличении зольности концентрация РЗЭ в золе углей заметно снижается (в 2 раза и более) в золе углистых пород из-за уменьшения количества реакционноспособного к РЗЭ органического вещества. Смена состава минеральных носителей с ростом зольности в углях также вносит вклад в общую картину распределения РЗЭ. Мало- и средnezольные угли являются наиболее перспективными как потенциальное сырье на редкие земли.

По результатам масс-спектрометрического исследования выделенных из углей гуминовых кислот, легкой фракции и по данным площадного микрозондирования подтверждается роль концентрации РЗЭ органическим

веществом. При этом на торфяной стадии древнего торфо-накопления и в диагенезе происходил процесс дифференциации или фракционирования органическим веществом лантаноидов с некоторой тенденцией к накоплению более тяжелых (и более ценных) РЗЭ.

Формы нахождения РЗЭ в углях, по данным электронно-микроскопических исследований с анализатором, различны: преимущественно органическая, находящаяся, вероятно, в составе органических комплексов или минеральная – в частицах, содержащих РЗЭ площадью от 1,6 мкм² до 1,5 мм². Микроанализ показал принадлежность большей части из них к классу фосфатов с преобладанием монацита.

Генетические условия древнего торфо-накопления РЗЭ-содержащих углей – гидрогенные, привнос терригенный; ассоциация РЗЭ (включая Y) с CaO, MgO, Mo, MnO, Na₂O, Sr, Fe₂O₃, P₂O₅, очевидно, связана с фосфатами, карбонатами и цеолитами, а также с сингенетической минерализацией, щелочными условиями и возможным влиянием моря на приустьевые-дельтовые торфяники тех или иных будущих угольных месторождений Дальнего Востока. Не нашло подтверждения разнообразное обогащение РЗЭ в угольных месторождениях, а именно четырех генетических типов РЗЭ-оруденения: терригенного типа (поступление с поверхностными водами); туфогенного типа (связан с выпадением и выщелачиванием кислого и щелочного вулканического материала); инфильтрационного типа (контролируемого грунтовыми водами); гидротермального типа (связанного с восходящими потоками термальной воды и глубинных флюидов) (Seredin, Dai, 2012). В нашем случае речь может идти преимущественно о гидрогенном типе РЗЭ-оруденения. Он обусловлен поверхностным привносом РЗЭ в растворах и концентрированием их органическим веществом. Из-за повсеместной корреляционной связи РЗЭ с зольностью, они привносились также минеральным веществом, в составе отмеченных выше сингенетических минералов, или, реже, в туфогенном веществе, судя по наличию в толще углей, например, Ерковецкого бурогоугольного месторождения, прослоев туфов.

Концентрации РЗЭ в углях (и угольной золе) варьируют в зависимости от геотектонических и палеогеографических условий, удаленности от области сноса магматических пород, минерагении региона.

Изменения концентраций РЗЭ в углях и их золах в зависимости от степени углефикации (метаморфизма углей) не просматриваются, но содержания РЗЭ в бурых углях более изучены по десяткам и сотням проб, чем в каменных (марок Ж, К, А Зырянского и Галимовского бассейнов по единичным пробам).

Проведено ранжирование изученных угольных месторождений по степени перспективности возможного использования РЗЭ. Наиболее ценными являются Эчваямское, Корфское, Вилигинское месторождения. Наибольшее количество тяжелых РЗЭ в доле общего содержания РЗЭ отмечено на Павловском месторождении, участке Спецугли, на Эчваямском месторождении (45–46%). Наибольшими ресурсами тяжелых лантаноидов обладает Ерковецкое месторождение.

Таким образом, можно заключить, что угли с повышенными концентрациями РЗЭ являются уникальным

нетрадиционным источником РЗЭ и особенно наиболее ценных и дорогостоящих тяжелых лантаноидов, доля которых колеблется от 14% до 46% при среднем содержании 24% от общего количества. Поэтому угли являются более ценным сырьем по сравнению с существующими типами промышленных руд редких земель (в структуре которых иное соотношение групп лантаноидов, а именно доля наиболее ценных и дорогостоящих тяжелых составляет всего 7%). Это, а также наличие крупной нетрадиционной минерально-сырьевой базы РЗЭ в углях (только в изученных угольных объектах порядка нескольких сотен тыс. тонн) обуславливают их потенциальное промышленное использование после энерготехнологической переработки угольного топлива из угольной золы.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект № 23-27-00479, <https://rscf.ru/project/23-27-00479/>.

Литература

- Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев А.А., Рихванов Л.П., Советов В.М. (1997). Редкоземельные элементы и скандий в углях Кузбасса. *Литология и полезные ископаемые*, (3), с. 315–326.
- Арбузов С.И., Финкельман Р.Б., Ильенко С.С., Маслов С.Г., Межибор А.М., Блохин М.Г. (2019). Формы нахождения редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в углях Северной Азии (обзор). *Химия твердого топлива*, (1), с. 3–25. <https://doi.org/10.1134/S002311771901002X>
- Борбат В.Ф., Адеева Л.Н., Мухин В.А., Михайлов Ю.Л. (2000). Пат. RU 2170775C1. Способ извлечения редкоземельных и радиоактивных металлов из окисленного технологически упорного сырья. Заявка № 2000101939/02; заявл. 26.01.2000; опубл. 20.07.2001. 13 с.
- Варнавский В.Г. (1971). Палеогеновые и неогеновые отложения Средне-Амурской впадины. М.: Наука, 161 с.
- Волков А.И., Стулов П.Е., Леонтьев Л.И., Углов В.А. (2020). Анализ использования редкоземельных металлов в черной металлургии России и мира. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*, 63(6), с. 405–418. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-6-405-418>
- Вялов В.И., Богомолов А.Х., Шишов Е.П., Чернышев А.А. (2017). Угольные месторождения Дальнего Востока России и ресурсный потенциал содержащихся в них ценных металлов. *Георесурсы*, Спецвыпуск, с. 256–262.
- Вялов В.И., Кузеванова Е.В., Нелюбов П.А., Змиевский Ю.П., Ключарев Д.С. (2010). Редкометалльно-угольные месторождения Приморья. *Разведка и охрана недр*, (12), с. 53–57.
- Вялов В.И., Ларичев А.И., Кузеванова Е.В., Богомолов А.Х., Гамов М.И. (2012). Редкие металлы в бурогоугольных месторождениях Приморья и их ресурсный потенциал. *Региональная геология и металлогения*, (51), с. 96–105.
- Вялов В.И., Наставкин А.В. (2019). Уровни содержания промышленно ценных микроэлементов в углях. *Химия твердого топлива*, (5), с. 63–67. <https://doi.org/10.1134/S0023117719050116>
- Вялов В.И., Наставкин А.В., Шишов Е.П. (2021). Особенности распределения сопутствующих германию промышленно ценных микроэлементов в углях Павловского месторождения (участок “Спецугли”). *Химия твердого топлива*, (1), с. 17–28. <https://doi.org/10.31857/S0023117721010084>
- Гольдшмидт В.М., Петерс К. (1938). О накоплении редких элементов в каменных углях. *Сборник статей по геохимии редких элементов*. Пер. с нем. и англ. М.-Л.: Ред. горн.-топлив. и геол.-развед. лит., с. 41–53.
- Горький Ю.И. (1972). Основные закономерности распространения германия в ископаемых углях (на примере Минусинского бассейна): Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Минск, 184 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Изд. 2-е. Серия Комсомольская. Лист М-53-Х1 (Солнечный). Объяснительная записка (2002). СПб.: Изд-во СПб картфабрики ВСЕГЕИ, 176 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Дальневосточная. Лист М-53 – Хабаровск. Объяснительная записка (2009). СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ, 376 с.

- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Дальневосточная. Лист М-52 – Благовещенск. Объяснительная записка (2012). СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ, 496 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Издание второе. Серия Колымская. Лист Р-56-VIII (Эльген-Уголь). Объяснительная записка (2015). М.: МФ ВСЕГЕИ, 204 с.
- Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2021 году (2022). М.: Министерство природных ресурсов и экологии РФ, с. 371–388.
- Каширцев В.А., Зуева И.Н., Сукнев В.С., Митронов Д.В., Сюндюков Ш.А., Андреева Г.В., Капышева Г.И., Лившиц С.Х., Попов В.И. (1999). Парагенетические ассоциации редкоземельных элементов в мезозойских углях северной части Ленского бассейна. *Отечественная геология*, (4), с. 65–68.
- Костерин А.В., Королев Ф.Д., Кизюра В.Е. (1963). Редкие земли в Чихезском буроугольном месторождении. *Геохимия*, (7), с. 594–595.
- Крапивенцева В.В., Вялов В.И. (2017). Редкоземельные и другие редкие металлы буроугольных месторождений Среднеамурского бассейна как основа их комплексного освоения и инвестиционной привлекательности. *Природные ресурсы и экология Дальневосточного региона: Материалы II Междунар. науч.-практ. форума*. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, Вып. 2, с. 195–199.
- Кузьмин В.И., Пашков Г.Л., Карцева Н.В., Охлопков С.С., Кычкин В.Р., Сулейманов А.М. (2007). Пат. RU 2293134C1. Способ извлечения редкоземельных металлов и иттрия из углей и золошлаковых отходов от их сжигания. Заявка № 2005116100/02; заявл. 26.05.2005; опубл. 10.02.2007. *Бюл.*, (4), с. 1–6.
- Клер В.Р., Волкова Г.А., Гурвич Е.М. и др. (1987). Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР: Геохимия элементов. Отв. ред. Н.А. Созинов. М.: Наука, 239 с.
- Клер В.Р., Ненахова В.Ф., Сапрыкин Ф.Я. и др. (1988). Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР: Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. Отв. ред. Н.А. Созинов. М.: Наука, 256 с.
- Обзор рынка редкоземельных элементов (металлов) в СНГ и мире (2018). М.: ООО «ИГ «ИНФОМАЙН», 166 с.
- 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. <https://doi.org/10.7868/S0023117715020097>
- Прогнозно-минералогическая карта территории РФ масштаба 1:2 500 000, по материалам листов Госгеолкарты-1000/3, завершённой до 2019 года (Молчанов А.В. и др., ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2019 г.). <https://agssrv1.vsegei.ru/arcgis/rest/services/GK2500/MK2500/MapServer?f=sapi>
- Савицкий Е.М. (1960). Редкоземельные металлы и перспективы их использования в промышленности. *Вестник АН СССР*, (6), с. 81–88.
- Середин В.В., Шпирт М.Я., Чистов Л.Б. (1995). Редкометалльные угли Сибири и Дальнего Востока (геохимия, формы нахождения РЗМ и ниобия, схемы переработки). *Редкоземельные металлы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе: Тез. докл. Междунар. конф.* Красноярск: ИХХМП СО РАН, с. 47–50.
- Середин В.В. (2010). Новый метод первичной оценки перспективности редкоземельных руд. *Геология рудных месторождений*, 52(5), с. 475–480.
- Сорокин А.П., Конюшок А.А., Кузьминых В.М., Артеменко Т.В., Попов А.А. (2019). Распределение кайнозойских металлоносных угленосных месторождений в Зейско-Буреинском осадочном бассейне (Восточная Сибирь): тектоническая реконструкция и палеогеографический анализ. *Геотектоника*, (2), с. 33–45. <https://doi.org/10.31857/S0016-853X2019233-45>
- Сорокин А.П., Рождествина В.И., Кузьминых В.М. (2014). Благоприятно- и редкометалльное оруденение в кайнозойских угленосных отложениях юга Дальнего Востока. *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*, (S3-2), с. 58–61.
- Степанов С.И., Ильенок А.А., Ключников М.И., Мусаев В.В., Чижевская С.В. (1997). Пат. 2094374 РФ. Способ извлечения скандия из кремнийсодержащих материалов. Заявка № 96111651/25; заявл. 11.06.96; опубл. 27.10.97.
- Угольная база России. Том V. Книга 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская АО) (1997). М.: ЗАО «Геоинформмарк», 371 с.
- Угольная база России. Том VI (Сводный, заключительный). Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России (2004). М.: ООО «Геоинформмарк», 779 с.
- Филютин И.С., Доброхотова М.В., Куршов И.С., Ухина Ю.В. (2022). Тенденции и перспективы рынка редкоземельных металлов и материалов для систем аккумулирования электроэнергии. *Экономика промышленности*, 15(4), с. 421–432. <https://doi.org/10.17073/2072-1633-2022-4-421-432>
- Череповицын А.Е., Соловьева В.М. (2022). Концептуальные подходы к формированию промышленной политики развития отрасли редкоземельных металлов. *Известия Уральского государственного горного университета*, (2), с. 122–134. <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2022-2-122-134>
- Шишов Е.П., Чернышев А.А. (2017). Металлоносность бурых углей Средне-Амурской угленосной площади. *Региональная геология и металлогения*, (69), с. 96–106.
- Шпирт М.Я., Середин В.В., Горюнова Н.П. (1999). Формы соединений редкоземельных элементов в углях. *Химия твердого топлива*, (3), с. 91–99.
- Юдович Я.Э. (1978). Геохимия ископаемых углей: Неорганические компоненты. Л.: Наука, 264 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2002). Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: УрО РАН, 422 с.
- Юшина Т.И., Петров И.М., Гришаев С.И., Черный С.А. (2015). Обзор рынка РЗМ и технологий переработки редкоземельного сырья. *Горный информационно-аналитический бюллетень*, (S1), с. 577–608.
- Arbuzov S.I., Chekryzhov I.Yu., Finkelman R.B., Sun Y.Z., Zhao C.L., Il'enok S.S., Blokhin M.G., Zarubina N.V. (2019). Comments on the geochemistry of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) with examples from coals of north Asia (Siberia, Russian Far East, North China, Mongolia, and Kazakhstan). *International Journal of Coal Geology*, 206, pp. 106–120. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.10.013>
- Dai S., Finkelman R.B. (2018). Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*, 186, pp. 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005>
- Eskenazy G.M. (1999). Aspects of the geochemistry of rare earth elements in coal: an experimental approach. *International Journal of Coal Geology*, 38(3–4), pp. 285–295. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(98\)00027-5](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(98)00027-5)
- Finkelman R.B., Palmer C.A., Wang P. (2018). Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *International Journal of Coal Geology*, 185, pp. 138–160. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.09.005>
- Freeman T.C., Goldovsky L., Brosch M., van Dongen S., Mazière P., Grocock R.J., Freilich Sh., Thornton J., Enright A.J. (2007). Construction, visualisation, and clustering of transcription networks from microarray expression data. *PLoS Computational Biology*, 3(10), e206. <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.0030206>
- Seredin V.V., Dai S. (2012). Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*, 94, pp. 67–93. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.11.001>
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985). The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell, 327 p.
- Vejahati F., Xu Zh., Gupta R. (2010). Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – A review. *Fuel*, 89(4), pp. 904–911. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.06.013>
- Wang Y., Zeng Q., Zhou L., Chu S., Guo Y. (2016). The sources of ore-forming material in the low-sulfidation epithermal Wulaga gold deposit, NE China: Constraints from S, Pb isotopes and REE pattern. *Ore Geology Reviews*, 76, pp. 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.01.012>

Сведения об авторах

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

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

e-mail: vi_vialov@mail.ru

Алексей Валерьевич Наставкин – кандидат геол.-минерал. наук, заведующий кафедрой месторождений полезных ископаемых, Южный федеральный университет

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

e-mail: nastavkin@sfedu.ru

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@karpinskyinstitute.ru

Артём Артурович Чернышев – научный сотрудник,
Всероссийский научно-исследовательский геологический
институт им. А.П. Карпинского

Россия, 199106, Санкт-Петербург, Средний пр. В.О., д. 74
e-mail: Artem_Chernyshev@karpinskyinstitute.ru

Статья поступила в редакцию 07.11.2023;

Принята к публикации 10.04.2024; Опубликовано 30.06.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Features of Distribution of Rare-Earth Elements in Coals of the Far East

V.I. Vyalov^{1,2}, A.V. Nastavkin², E.P. Shishov^{1*}, A.A. Chernyshev¹

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

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

*Corresponding author: Evgeny P. Shishov, e-mail: evgeny_shishov@karpinskyinstitute.ru

Abstract. For the first time, the distribution of rare earth elements (REE) has been studied in detail for a number of coal facilities (30 deposits, 650 samples of coal and 210 samples of carbonaceous rocks). The ubiquitous presence of elevated concentrations of REE in coals has been noted. The REE mineral cluster in coals includes the association: ash content of coals – SiO₂ – K₂O – Al₂O₃ – TiO₂ – Sc – Y – Dy – Ho – Er – Tm – Yb – Lu, and the association La – Ce – Pr – Nd – Sm – Eu – Gd – Tb. The presence of these elements of the mineral part of the coals is preferably in the composition of phosphate minerals – monazite and apatite (according to electron microscopy with microanalysis, the correlation of REE with P₂O₅). The content of individual REE in humic acids isolated from coals and fractions of coals of different densities has been studied. The specific role of organic matter(s) in the concentration of REE, their presence in the humus component of S and in low-ash coals is shown. Selective accumulation (fractionation) of heavy REE by organic matter has been experimentally established for the first time. Two genetic types of REE mineralization have been identified in coals: mainly terrigenous (hydrogenic) and tufogenic. The increased concentrations of REE in coals are due to the influence of the petrofund. The deposits were ranked according to the degree of prospects for REE based on an assessment of the resource potential of associated REE in the coals of the studied brown coal deposits. REE raw materials (lanthanides in coal ash) differ significantly from traditional types of rare earths ores by an incomparably large relative amount of heavy REE (on average 3–4 times), sometimes reaching 46% of the total REE content. Thus, coal ash is a unique non-traditional source of heavy lanthanides – more rare, valuable and expensive. The coals of the studied deposits should be considered as associated raw materials for rare earths.

Keywords: brown coal, hard coal, rare-earth elements, metalliferous, Russian Far East, mass-spectrometry, electron microscopy, ash content, coal ash

Acknowledgements

This study was supported by the Russian Science Foundation project No. 23-27-00479, <https://rscf.ru/project/23-27-00479/>.

Recommended citation: Vyalov V.I., Nastavkin A.V., Shishov E.P., Chernyshev A.A. (2024). Features of Distribution of Rare-Earth Elements in Coals of the Far East. *Georesursy = Georesources*, 26(2), pp. 34–52. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.5>

References

- Arbuzov S.I., Chekryzhov I.Yu., Finkelman R.B., Sun Y.Z., Zhao C.L., Il'enok S.S., Blokhin M.G., Zarubina N.V. (2019). Comments on the geochemistry of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) with examples from coals of north Asia (Siberia, Russian Far East, North China, Mongolia, and Kazakhstan). *International Journal of Coal Geology*, 206, pp. 106–120. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.10.013>
- Arbuzov S.I., Ershov V.V., Potseluev A.A., Rikhvanov L.P. Sovetov V.M. (1997). Rare Earth Elements and Scandium in Kuznetsk Basin Coals. *Lithology and Mineral Resources*, (3), pp. 275. (In Russ.)
- Arbuzov S.I., Finkel'man R.B., Il'enok S.S., Maslov S.G., Mezhibor A.M., Blokhin M.G. (2019). Modes of Occurrence of Rare-Earth Elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) in Coals of Northern Asia (Review). *Solid Fuel Chem.*, 53, pp. 1–21. <https://doi.org/10.3103/S0361521919010026>
- Borbat V.F., Adeeva L.N., Mukhin V.A., Mikhaylov Yu.L. (2000). Patent RU 2170775C1. Method of recovery of rare-earth and radioactive metals from oxidized technologically rebellious raw materials. (In Russ.)
- Cherepovitsyn A.E., Solov'eva V.M. (2022). Conceptual approaches to create the industrial policy for rare-earth metal sector's development. *News of the Ural State Mining University*, 66(2), pp. 122–134. (In Russ.) <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2022-2-122-134>
- Coal base of Russia (1997). Vol. V. Book 1. Coal basins and deposits of the Far East (Khabarovsk Territory, Amur Region, Primorsky Territory). Moscow: Geoinformmark, 371 p. (In Russ.)
- Coal base of Russia (2004). Vol. VI. Main regularities of coal formation and placement of coal capacity at the territory of Russia. Moscow: Geoinformmark, pp. 200–256. (In Russ.)
- Dai S., Finkelman R.B. (2018). Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*, 186, pp. 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005>
- Decree of the Government of the Russian Federation No. 2473-r (2022). List of the main types of strategic mineral raw materials. Moscow. (In Russ.)
- Eskenazy G.M. (1999). Aspects of the geochemistry of rare earth elements in coal: an experimental approach. *International Journal of Coal Geology*, 38(3–4), pp. 285–295. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(98\)00027-5](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(98)00027-5)
- Filutich I.S., Dobrokhotova M.V., Kuroshev I.S., Ukhina Yu.V. (2022). Trends and prospects of the market of rare earth metals and materials for electric power storage systems. *Russian Journal of Industrial Economics*, 15(4), pp. 421–432. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/2072-1633-2022-4-421-432>
- Finkelman R.B., Palmer C.A., Wang P. (2018). Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *International Journal of Coal Geology*, 185, pp. 138–160. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.09.005>
- Forecast-mineragenic map of Russia (2019). Scale: 1:2500000, on materials of State Geological Map-1000/3, formed on the basis of (Molchanov

- A.V. et al., VSEGEI, 2019). <https://agssrv1.vsegei.ru/arcgis/rest/services/GK2500/MK2500/MapServer?f=jsapi>
- Freeman T.C., Goldovsky L., Brosch M., van Dongen S., Mazière P., Grocock R.J., Freilich Sh., Thornton J., Enright A.J. (2007). Construction, visualisation, and clustering of transcription networks from microarray expression data. *PLoS Computational Biology*, 3(10), e206. <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.0030206>
- Goldshmidt V.M., Peters K. (1938). On accumulation of trace elements in coals. *Coll. papers: Geochemistry of rare elements*. Moscow, pp. 41–53. (In Russ.)
- Gorkiy Yu.I. (1972). Basic laws of the distribution of germanium in fossil coals (on the example of the Minusinsk basin). *Cand. Geol. and Min. Sci. Diss.* Minsk. 184 p. (In Russ.)
- Kashirtsev V.A., Zueva I.N., Suknev V.S., Mitronov D.V., Syundyukov Sh.A., Andreeva G.V., Kapyseva G.I., Livshits S.Kh., Popov V.I. (1999). Paragenetic associations of rare-earth elements in the Mesozoic coals of the northern part of Lenskiy basin. *Otechestvennaya geologiya*, (4), pp. 65–68. (In Russ.)
- Kler V.R., Volkova G.A., Gurvich E.M. et al. (1987). Metallogeny and geochemistry of coal-bearing and shale-containing deposits of the USSR: Geochemistry of elements. Ed. N.A. Sozinov. Moscow: Nauka, 239 p. (In Russ.)
- Kler V.R., Nenakhova V.F., Saprykin F.Ya. et al. (1988). Metallogeny and geochemistry of coal and shale-bearing deposits of the USSR: Patterns of concentration of elements and methods of studying. Ed. N.A. Sozinov. Moscow: Nauka, 256 p. (In Russ.)
- Kosterin A.V., Korolev F.D., Kizyura V.E. (1963). Rare earths in the Chechez brown coal deposit. *Geokhimiya (Geochemistry)*, (7), pp. 694–695 (In Russ.)
- Krapiventseva V.V., Vyalov V.I. (2017). Rare earths and other rare metals from the brown coal deposits of the Sredneamursky basin as the basis for their comprehensive development and investment attractiveness. *Natural resources and ecology of the far eastern region: Proc. Sci. Conf.* Khabarovsk: Pacific National University, pp. 196–201. (In Russ.)
- Krapiventseva V.V., Vyalov V.I., Nastavkin A.V., Chernyshev A.A., Sharova T.V. (2016). Composition and distribution of rare earth elements in coals and carbonaceous clays of the Ushumunsky brown coal deposit in the Birofeld graben of the Middle Amur sedimentary basin and assessment of their industrial potential. *Proc. Conf.: Tectonics, Deep Structure, and Mineralogy of East Asia: IX Kosygin Readings*. Khabarovsk: ITiG DVO RAN. (In Russ.)
- Kuzmin V.I., Pashkov G.L., Kartseva N.V., Okhlopov S.S., Kychkin V.R., Suleymanov A.M. (2007). Patent RU 2293134 C1. Process for extracting rare-earth metals and yttrium from coals and ash-slag waste material of coal burning. (In Russ.)
- Oleynikova G.A., Kudryashov V.L., Vyalov V.I., Fadin Ya.Yu. (2015). Determination of trace elements in brown coals by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Solid Fuel Chem.*, (49), pp. 109–116. <https://doi.org/10.3103/S0361521915020093>
- Review of the Market of Rare-Earth Elements (Metals) in the CIS and the World (2018). Moscow: INFOMINE Research Group, S.L. (In Russ.)
- Savitskiy E.M. (1960). Rare-earth metals and the prospects for their use in industry. *Vestnik AN SSSR*, (6), pp. 81–88. (In Russ.)
- Seredin V.V. (2010). A new method for primary evaluation of the outlook for rare earth element ores. *Geology of Ore Deposits*, 52, pp. 428–433. <https://doi.org/10.1134/S1075701510050077>
- Seredin V.V., Dai S. (2012). Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*, 94, pp. 67–93. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.11.001>
- Seredin V.V., Shpirt M.Ya., Chistov L.B. (1995). Rare metal coals of Siberia and the Far East (geochemistry, forms of finding REM and niobium, processing schemes). *Proc. Conf.: Rare earth metals: processing of raw materials, production of compounds and materials based on them*. Krasnoyarsk, pp. 47–50. (In Russ.)
- Shishov E.P., Chernyshev A.A. (2017). Metal contents of brown coals of Middle-Amur coalfield. *Regional'naya geologiya i metallogeniya (Regional geology and metallogeny)*, (69), pp. 96–106. (In Russ.)
- Shpirt M.Ya., Seredin V.V., Goryunova N.P. (1999). Forms of compounds of rare earth elements in coals. *Solid Fuel Chemistry*, 3, pp. 91–99. (In Russ.)
- Sorokin A.P., Konyushok A.A., Kuz'minykh V.M., Artemenko T.V., Popov A.A. (2019). Distribution of Cenozoic metalliferous coal deposits in Zeya-Bureya Sedimentary Basin (Eastern Siberia): Tectonic reconstruction and paleogeographic analysis. *Geotectonika (Geotectonics)*, (2), pp. 33–45. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0016-853X2019233-45>
- Sorokin A.P., Rozhdestvina V.I., Kuz'minykh V.M. (2014). Noble- and rare-metal mineralization in cenozoic coaliferous deposits in the southern far east. *Geologiya i mineral'no-syr'evye resursy Sibiri (Geology and mineral resources of Siberia)*, 3(2), pp. 58–61. (In Russ.)
- State Geological Map of the the Russian Federation (2002). 1:200000. Komsomolskaya Ser. Sheet M-53-XI (Solnechnyy). Explanatory note. St. Petersburg: VSEGEI, 176 p. (In Russ.)
- State Geological Map of the the Russian Federation (2009). 1:1000000. Dalnevostochnaya Ser. Sheet M-53 – Khabarovsk. Explanatory note. St. Petersburg: VSEGEI, 376 p. (In Russ.)
- State Geological Map of the the Russian Federation (2012). 1:1000000. Dalnevostochnaya Ser.. Sheet M-52 – Blagoveshchensk. Explanatory note. St. Petersburg: VSEGEI, 496 p. (In Russ.)
- State Geological Map of the the Russian Federation (2015). 1:200000. Kolymskaya Ser. Sheet P-56-VIII (El'gen-Ugol'). Explanatory note. St. Petersburg: VSEGEI, 204 p. (In Russ.)
- State report on the and use of mineral resources of the Russian Federation in 2021 (2022). Moscow: Ministry of Natural Resources and Environment (Russia), pp. 371–388. (In Russ.)
- Stepanov S.I., Il'enok A.A., Klyushnikov M.I., Musaev V.V., Chizhevskaya S.V. (1997). Patent RU2094374C1. Method of extraction of scandium from silicon-containing materials. (In Russ.)
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell, 327 p.
- Varnavsky V.G. (1971). Paleogene and Neogene deposits of the Middle Amur depression. Moscow: Nauka, 160 p. (In Russ.)
- Vejahati F., Xu Zh., Gupta R. (2010). Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – A review. *Fuel*, 89(4), pp. 904–911. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.06.013>
- Volkov A.I., Stulov P.E., Leont'ev L.I., Uglov V.A. (2020). Analysis of the use of rare earth metals in ferrous metallurgy of Russia and world. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 63(6), pp. 405–418. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-6-405-418>
- Vyalov V.I., Bogomolov A.Kh., Shishov E.P., Chernyshev A.A. (2017). Coal deposits of the Far East Russia and resource potential of precious metals contained in them. *Georesursy = Georesources*. Special issue, pp. 256–262. (In Russ.) <http://doi.org/10.18599/grs.19.25>
- Vyalov V.I., Kuzevanova E.V., Nelyubov P.A., Zmievskiy Yu.P., Klyucharev D.S. (2010). Rare metal-coal deposits of Primorye. *Razvedka i okhrana neдр*, (12), pp. 53–57. (In Russ.)
- Vyalov V.I., Larichev A.I., Kuzevanova E.V., Bogomolov A.Kh., Gamov M.I. (2012). Rare metals in brown coal deposits of Primorye and their resource potential. *Regional'naya geologiya i metallogeniya (Regional geology and metallogeny)*, (51), pp. 96–105. (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., Nastavkin, A.V., Shishov, E.P. (2021) Distribution of Industrially Valuable Trace Elements Associated with Germanium in the Coals of the Pavlovsk Deposit (Spetsugli Section). *Solid Fuel Chem.*, (55), pp 14–25. <https://doi.org/10.3103/S0361521921010080>
- Wang Y., Zeng Q., Zhou L., Chu S., Guo Y. (2016). The sources of ore-forming material in the low-sulfidation epithermal Wulaga gold deposit, NE China: Constraints from S, Pb isotopes and REE pattern. *Ore Geology Reviews*, 76, pp. 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.01.012>
- Yudovich Ya. E., Ketris M. P. (2002). Inorganic matter of coal. Ekaterinburg: UrO RAN, 422 p. (In Russ.)
- Yudovich Ya. E. (1978). *Geochemistry of Fossil Coals (Inorganic Components)*. Leningrad: Nauka, 262 pp. (In Russ.)
- Yushina T.I., Petrov I.M., Grishaev S.I., Chernyy S.A. (2015). Review of the REM market and technologies of processing of rare-earth raw materials. *Mining informational and analytical bulletin*, (S1), pp. 577–608. (In Russ.)

About the Authors

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

74, Sredny pr., St. Petersburg, 199106, Russian Federation
e-mail: vi_vyalov@mail.ru

Alexey V. Nastavkin – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Head of the Mineral Deposits Department, Southern Federal University

105/42, Bolshaya Sadovaya st., Rostov-on-Don, 344006, Russian Federation
e-mail: nastavkin@sfdedu.ru

Evgeny P. Shishov – Leading Engineer, A.P. Karpinsky
Russian Geological Research Institute
74, Sredny pr., St. Petersburg, 199106, Russian Federation
e-mail: evgeny_shishov@karpinskyinstitute.ru

Artem A. Chernyshev – Researcher, A.P. Karpinsky
Russian Geological Research Institute
74, Sredny pr., St. Petersburg, 199106, Russian Federation
e-mail: Artem_Chernyshev@karpinskyinstitute.ru

*Manuscript received 7 November 2023;
Accepted 10 April 2024; Published 30 June 2024*

Вероятностный анализ геолого-структурных перспектив нефтегазоносности Западной Якутии с применением трехмерной эмпирической модовой декомпозиции потенциальных полей

Д.Ф. Калинин^{1*}, А.С. Долгаль², В.А. Ворошилов³

¹Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия

²Горный институт УрО РАН, Пермь, Россия

³АО «ВНИИ Галургии», Пермь, Россия

Современные формализованные методы извлечения геолого-структурной информации из данных гравиметрии и магнитометрии имеют большое практическое значение, чем вызвано их дальнейшее развитие и совершенствование. В работе рассмотрен пример использования алгоритма трехмерной управляемой эмпирической модовой декомпозиции (3D-GEMD) для расчета трансформант потенциальных полей, ассоциируемых с влиянием разноточных (разноранговых) геологических структур на сопредельных территориях Западной Якутии. На основе анализа известных месторождений углеводородов Лено-Вилуйской и Лено-Тунгусской нефтегазовых провинций определены два типа групповых эталонов. Оценена эффективность формализованных решений о наличии потенциально нефтегазоносных объектов по комплексам наблюдаемых полей, площадных трансформант полей (модифицированных функций эмпирического разложения), а также пространственно сопряженных комбинаций указанных признаков. В результате комплексирования признаков в пределах апробируемого полигона составлены прогнозно-геофизические схемы, фиксирующие зоны возможного наличия геолого-структурных предпосылок глубинной нефтегазоносности, подобных групповым эталонам. Представлена геологическая интерпретация прогнозно-геофизических построений. Показано, что ряд участков, характеризующихся высокими вероятностями прогноза, соотносится с впадинами рифтовых зон. В сочетании с мощными вулканогенно-осадочными толщами эти впадины являются перспективными геологическими структурами, связываемыми с вероятным наличием нефтегазоперспективных объектов.

Ключевые слова: нефтегазоносность, геопотенциальные поля, площадная эмпирическая модовая декомпозиция, аппроксимация, информационно-статистические методы, вероятностный анализ, альтернативный групповой эталон, геолого-структурные предпосылки; рифтовая зона, вулканотектоническая структура, выступ фундамента, барьерный риф

Для цитирования: Калинин Д.Ф., Долгаль А.С., Ворошилов В.А. (2024). Вероятностный анализ геолого-структурных перспектив нефтегазоносности Западной Якутии с применением трехмерной эмпирической модовой декомпозиции потенциальных полей. *Георесурсы*, 26(2), с. 53–68. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.6>

Введение

В настоящее время принято считать, что предпосылками нефтегазоносности, как правило, выступают глубинное строение недр (осадочных бассейнов) и наличие благоприятных структурно-тектонических особенностей земной коры в изучаемом регионе. Дистанционные методы выделения площадей с наличием предпосылок нефтегазоносности в сочетании с полевыми геолого-геофизическими исследованиями могут способствовать локализации месторождений углеводородов (УВ).

Цель настоящих исследований – выделение и очертывание зон наличия предпосылок нефтегазоносности в пределах нескольких площадей Западной Якутии. Для этого требуются разработка и апробация современной

технологии прогнозирования нефтегазоносности, основанной на использовании данных гравиметрической и аэромагнитной съемки. Предлагаемая технология включает в себя применение усовершенствованных алгоритмов декомпозиции геопотенциальных полей (как правило, нестационарных) для выявления наиболее значимых «геолого-структурных» компонент с дальнейшим вероятностным комплексированием этих компонент, учитывающим их информационную содержательность.

Процесс комплексирования геологических, геофизических, геохимических и других признаков часто сводится к электронному «световому столу». Контуры аномалий, независимо выделяемых по каждому признаку, накладываются друг на друга. В результате целевой объект прогноза («комплексная аномалия») пространственно локализуется без взвешивания информационных вкладов отдельных признаков.

При использовании информационно-статистических методов оптимальной мерой сходства искомого объекта с натурным эталоном по комплексу геоданных является

* Ответственный автор: Дмитрий Федорович Калинин
e-mail: kalinin_df@pers.spmi.ru

© 2024 Коллектив авторов

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

совместная апостериорная вероятность, рассчитываемая в апробируемых точках пространства (Гольцман, 1982; Калинин, 2011). Однако необходимо учитывать, что данная мера отражает наличие целевых объектов (например, участков с повышенной вероятностью обнаружения региональных и локальных проявлений нефтегазоносности) лишь при надежном геологическом обосновании натурных эталонов и достаточной представительности количественных эталонных выборок по каждому комплексируемому признаку. Ключевой особенностью информационно-статистического подхода является возможность формализованного анализа решений сразу по нескольким целевым объектам (альтернативам) с последующим представлением результатов в виде вероятностных карт прогноза. Прогнозируемые альтернативные объекты могут отличаться типом, вещественным составом, ожидаемыми размерами, глубинами залегания, геолого-структурным устройством, геоморфологической обстановкой и т.д. Как следствие, они по-разному проявляются в наблюдаемых полях. Процесс формализованного принятия решений об альтернативных объектах прогноза по комплексу признаков сопряжен с численным анализом эффективности решений в рамках поставленной задачи. Априорная оценка надежности и информационной значимости каждого отдельного признака позволяет сформировать наиболее эффективный комплекс данных еще до начала вероятностного прогноза целевых объектов, подобных эталонам.

На этапе «обучения» для выбора натурных эталонов (аналогов целевых предпосылок нефтегазоносности) требуется аргументированное геолого-структурное обоснование с учетом всей имеющейся априорной информации (Бугаец, Дуденко, 1976). При использовании количественных признаков требуется контролировать статистическую представительность эталонных выборок, при этом признаки должны иметь как можно меньшую статистическую взаимосвязь (корреляцию). Натурные эталонные выборки, составленные из значений количественных признаков, территориально сопрягаются с положением заведомо известных нефтегазоносных объектов. Возможен также вариант построения эталонных выборок путем решения прямых задач гравиразведки и магниторазведки с использованием физико-геологических моделей прогнозируемых объектов. Результатом «обучения» являются решающие правила, независимо формируемые по каждому признаку с применением статистических процедур обработки.

Вероятностное распознавание целевых объектов осуществляется в каждой точке апробируемой территории на основе совокупности решающих правил, по которым выполняется преобразование значений признаков в базовые апостериорные вероятности целевых объектов согласно критериям Байеса и Вальда (Чини, 1986). Указанные статистические критерии используются в условиях априорной неопределенности принимаемых решений. Комплексование базовых значений сводится к поточечному расчету совместных плотностей апостериорных вероятностей для каждого целевого объекта. При наращивании комплекса признаков прирост полезной информации и надежность распознавания целевых объектов в пределах анализируемой территории оцениваются с помощью специальной процедуры (Калинин, 2011).

Итоговые построения оформляются в виде карт максимально правдоподобных решений о целевых объектах прогноза, а также карт совместных апостериорных вероятностей прогнозных решений, составляемых отдельно по каждому объекту.

Методика выделения информативных составляющих геопотенциальных полей

Пространственная статистическая нестационарность многих измеряемых геофизических полей связана, как правило, со сложностью геолого-структурной организации среды и различиями в физических свойствах горных пород (Каждан, Гуськов, 1990). В практике обработки цифровых геофизических данных приобрел популярность метод эмпирической модовой декомпозиции (empirical mode decomposition, EMD), используемый в работах (Huang et al., 1998; Давыдов, Давыдов, 2010; Долгаль, Христенко, 2017; Калинин и др., 2021). Метод EMD предусматривает разложение нестационарных полей на разночастотные негармонические составляющие с применением адаптивного вычислительного базиса, что в большей степени соответствует реальной геофизической практике по сравнению с традиционными методами Фурье-анализа.

Анализируемое геофизическое поле рассматривается как сумма квазиортогональных разночастотных внутренних модовых функций (internal mode functions), или IMF-компонент, и наиболее низкочастотного остатка $r(x)$, не поддающегося дальнейшему разложению. Вычислительная процедура включает многократный расчет функций $p(x)$ и $q(x)$, огибающих экстремумы поля, а также их средних $\phi(x) = (p(x)+q(x))/2$ по соответствующему числу фиксируемых экстремумов. Алгоритм расчета IMF-компонент с постепенно увеличивающимися номерами содержит внешний итерационный цикл разложения, в котором из поля (сигнала) последовательно исключаются предшествующие IMF-компоненты, многократно уточняющиеся во внутренних циклах отсеивания. Остановка процесса декомпозиции происходит, когда остаток $r(x)$ содержит менее двух минимумов и двух максимумов.

Стандартная практика построения огибающих $p(x)$ и $q(x)$ предусматривает использование полиномиальных сплайнов. Как известно, число полиномов в кубическом сплайне равно количеству интервалов сплайн-интерполяции, поэтому в некоторых случаях возможны искажения поля в краевых частях профиля. Для уменьшения искажений вместо сплайн-интерполяции можно использовать процедуры аналитической (истокообразной) аппроксимации. Применение истокообразной аппроксимации в циклах отсеивания обеспечивает: а) практически полное подавление краевых эффектов; б) возможность управления процессом за счет изменения числа точек скользящего окна и масштабного коэффициента. Однако возникает другая проблема: в случае сильной вариации расстояний между экстремумами поля численное решение системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) приводит к существенному накоплению погрешностей за счет вычислений с плохо обусловленными матрицами коэффициентов (Долгаль и др., 2019).

В настоящее время нами успешно опробован (Долгаль, Ворошилов, 2020) усовершенствованный алгоритм

разложения наблюдаемых геопотенциальных полей, получивший название *модифицированная модовая декомпозиция* (modified mode decomposition, MMD). Вместо истокообразной аппроксимации всех исходных значений поля в MMD используются априорные ограничения на спектральный состав компонент $\psi(x)$, получивших название *модифицированные модовые функции* (modified mode functions, MMF-компоненты). В этом случае разложение исходного поля $U(x)$ осуществляется для серии последовательно расширяющихся скользящих окон. В результате расчетов реализуется кусочно-постоянное представление огибающих $p(x)$ и $q(x)$. Процесс декомпозиции становится более устойчивым и управляемым. Для высокочастотных компонент, сопряженных с окнами малых размеров, точность разложения поля незначительно уменьшается, однако числа обусловленности коэффициентов СЛАУ, отражающие влияние погрешностей исходных данных на результаты решения СЛАУ, оказываются на 2–3 порядка ниже (Дмитриев и др., 1990).

Одним из несомненных достоинств алгоритма MMD является его способность препятствовать смешиванию мод при разложении исходного поля на MMF-компоненты. Это достигается путем введения дополнительных ограничений на частоты квазиортогональных компонент разложения. Тем самым реализуется попытка объединения адаптивного базиса EMD с вейвлет-преобразованиями типа «масштаб – время» (fast wavelet transform, FWT).

Основные идеи алгоритмов EMD и MMD оказались применимыми для создания трехмерного варианта, получившего название *управляемая эмпирическая модовая декомпозиция* (guided empirical mode decomposition, 3D-GEMD). Отличительной особенностью алгоритма 3D-GEMD является возможность управления процессом разложения за счет изменения начального размера двумерного окна разложения и коэффициента увеличения размера окна. Еще одним отличием алгоритма 3D-GEMD

является одновременный поиск локальных экстремумов с последующей аппроксимацией и восстановлением поля сразу по всей площади исследований, а не по отдельным «профильным» линиям гридированной цифровой модели поля. Данный подход значительно ускоряет процесс обработки и позволяет выделить содержательные «геолого-структурные» MMF-компоненты в пределах анализируемой площади, что открывает путь к выделению компонент разложения интерпретируемого поля, обусловленных разноглубинными геоплотностными (геомагнитными) границами и объектами, а также к извлечению скрытой информации о геологическом строении недр из данных полевых измерений.

Технология 3D-GEMD использовалась при подготовке экспериментального материала с целью площадной оценки перспектив нефтегазоносности на апробируемых территориях Западной Якутии.

Выбор альтернативных групповых эталонов для прогнозирования месторождений углеводородов

В статье (Калинин и др., 2021) уже обсуждались результаты начального профильного варианта эмпирической модовой декомпозиции (2D) в пределах анализируемого полигона Западной Якутии. Полигон характеризуется сложным геологическим строением (рис. 1).

На его территории установлено, в частности, наличие вулкано-тектонических структур в рифтовых и палеорифтовых зонах, связанных с мантийными процессами. На основании анализа глубинных разрезов, отражающих распределения псевдоплотностных и псевдомагнитных параметров среды, сделано предположение о наличии элементов разломной тектоники, сопрягаемых с морфологическими особенностями полей и косвенно связываемых с предпосылками нефтегазоносности.

Апробируемый полигон соседствует с Лено-Вилуйской и Лено-Тунгусской нефтегазоносными провинциями

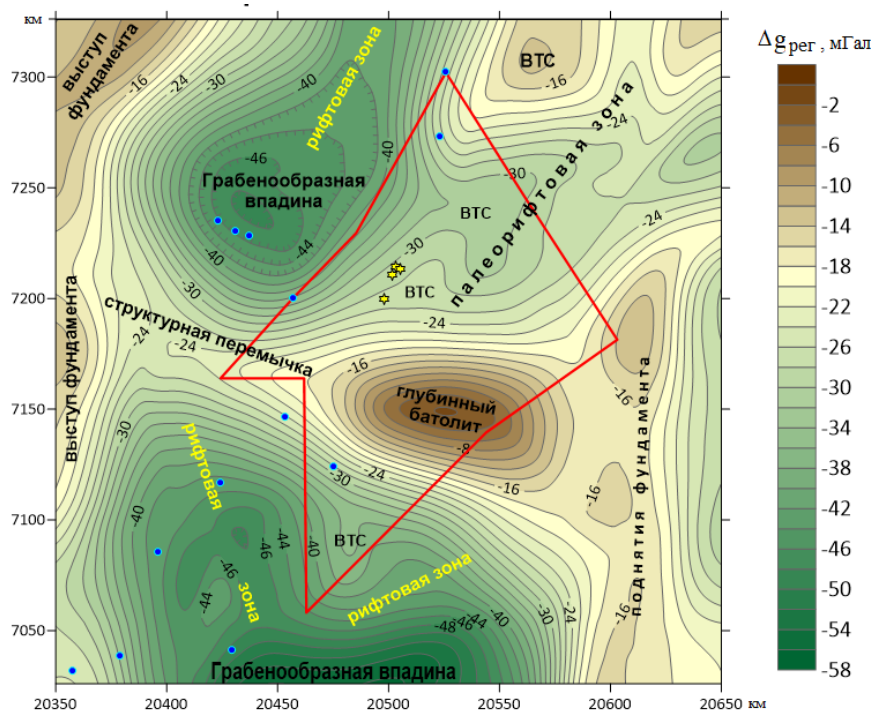


Рис. 1. Региональная компонента поля силы тяжести с геолого-структурными элементами в пределах анализируемого полигона Западной Якутии. ВТС – вулканотектонические структуры

(Клещев, Шеин, 2010). С учетом геолого-структурных особенностей, выделенных в геопотенциальных полях и приуроченных к заведомо известным месторождениям УВ в пределах нефтегазоносных провинций (НГП), можно осуществлять отбор и группирование соответствующих природных эталонов.

Первая эталонная группа месторождений УВ (Толон-Мастахское, Соболюх-Неджелинское, Средневилуйское), связываемая с площадной оценкой перспектив нефтегазоносности на апробируемом полигоне, относится к Лено-Вилуйской НГП в западной части Республики Саха. В тектоническом плане провинция приурочена к Вилуйской синеклизе (Сибирская платформа) и Предверхоанскому краевому прогибу. Фундамент в пределах провинции характеризуется архейско-протерозойским возрастом. Мощный осадочный чехол (10–12 км) представлен рифейскими, вендскими, палеозойскими и мезозойско-кайнозойскими образованиями (Нефтяные и газовые месторождения СССР..., 1987).

Вторая (альтернативная) эталонная группа месторождений УВ, используемая при оценке предполагаемой нефтегазоносности, находится в пределах Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции. Она частично расположена в западной части Республики Саха, а также на территориях Красноярского края и Иркутской области. Включает целую серию нефтегазоносных областей (НГО): Северо-Тунгусскую, Анабарскую, Южно-Тунгусскую, Катангскую, Непско-Ботуобинскую, Западно-Вилуйскую, Северо-Алданскую, Ангаро-Ленскую, Присаяно-Енисейскую и Байкитскую. Занимая существенную часть Сибирской платформы, Лено-Тунгусская НГП характеризуется гетерогенным фундаментом. Мощность платформенного осадочного чехла, образованного отложениями рифея, венда, палеозоя и мезозоя-кайнозоя, достигает здесь 9 км в наиболее прогнутых участках. В состав второй эталонной группы включены Чаяндинское, Талаканское, Алинское, Среднеботуобинское, Тас-Юряхское, Иреляхское, Нелбинское, Мирнинское и ряд других известных месторождений УВ (Нефтяные и газовые месторождения СССР..., 1987).

Следует отметить, что все месторождения, образующие первую и вторую эталонные группы, приурочены к локальным положительным структурам - антиклиналям и брахиантиклиналям. Разделение нефтегазоконденсатных месторождений на две группы обусловлено возрастом продуктивных отложений и различиями в глубинном строении Лено-Вилуйской и Лено-Тунгусской НГП.

Как показывают результаты анализа региональной компоненты поля силы тяжести, палеорифтовые и рифтовые зоны разбиты многочисленными разрывными нарушениями, проницаемыми для флюидов УВ (от глубинных структурообразующих разломов фундамента до зональных разломов на плечах рифтов и склонах грабенообразных впадин). Можно предположить, что на территории апробируемого полигона структурные перспективы нефтегазоносности характеризуются проявлением склонов в грабенообразных рифтовых впадинах и связаны с антиклинальными сводовыми поднятиями фундамента, в кровле которого не исключается наличие кор выветривания.

Результаты оценки перспектив нефтегазоносности Лено-Вилуйской и Лено-Тунгусской НГП

На рис. 2 и 3 показаны наблюдаемые геопотенциальные поля и комбинации MMF-компонент разложений этих полей (модифицированных модовых функций) в пределах апробируемого полигона.

Комбинированные MMF-компоненты $\Delta g_{\text{MMF0+MMF1}}$ и $\Delta T_{\text{MMF0+MMF1}}$ представляют собой поточечно рассчитываемые суммы наиболее высокочастотных (шумовых) IMF-компонент, выделяемых при разложении исходных аномальных гравитационного Δg и магнитного ΔT_a полей. Высокочастотные компоненты Δg_{MMF2} и ΔT_{MMF2} отражают влияние локальных (приповерхностных) плотностных и магнитных неоднородностей осадочного чехла. Комбинированные компоненты $\Delta g_{\text{MMF3+MMF4+MMF5}}$ и $\Delta T_{\text{MMF3+MMF4+MMF5}}$ представляют собой суммы среднечастотных компонент и отражают влияние более погруженных плотностных и магнитных неоднородностей чехла. Низкочастотные остаточные компоненты $\Delta g_{\text{остаток}}$ и $\Delta T_{\text{остаток}}$ разложений отражают влияние региональных, наиболее глубинных гравиактивных и магнитоактивных структур фундамента (возможно мантийного заложения).

На рис. 4 и 5 показаны наблюдаемые геопотенциальные поля и аналогично определяемые комбинации MMF-компонент разложений полей на фрагменте Лено-Вилуйской НГП (Вилуйская НГО), включающем месторождения УВ первой эталонной группы.

На рис. 6 и 7 показаны наблюдаемые геопотенциальные поля и соответствующие комбинации MMF-компонент разложений полей на фрагменте Лено-Тунгусской НГП (Непско-Ботуобинская НГО), включающем месторождения УВ второй эталонной группы.

На основании визуального анализа рис. 2–7 можно заключить, что разночастотные комбинированные компоненты эмпирического разложения 3D-GEMD геопотенциальных полей являются информативными структурными признаками. В пределах контуров месторождений УВ определены выборки значений наблюдаемых потенциальных полей и комбинированных компонент разложений. Для каждого признака указанные выборки объединялись в альтернативные групповые эталоны.

Выше уже отмечалось, что анализ геолого-структурных предпосылок нефтегазоносности предусматривает вероятностные построения на базе информационно-статистической теории. Необходимость объединения эталонных месторождений в две альтернативные группы обусловлена не только приуроченностью месторождений УВ к различным структурно-тектоническим и геоморфологическим обстановкам, но и разной удаленностью от апробируемого полигона, а также влиянием рельефа дневной поверхности.

Альтернативные групповые эталоны «Лено-Вилуйский» и «Лено-Тунгусский» (далее будем обозначать их как **A** и **B** соответственно) используются при вероятностном прогнозе целевых объектов – площадных зон, сходных с эталонами и связываемых с геолого-структурными перспективами нефтегазоносности. Прогноз осуществляется по комплексам, состоящим из отдельных MMF-компонент, образованных в результате декомпозиции исходных геопотенциальных полей, или же по комплексам, состоящим из комбинаций MMF-компонент, суммируемых в пределах изучаемой площади.

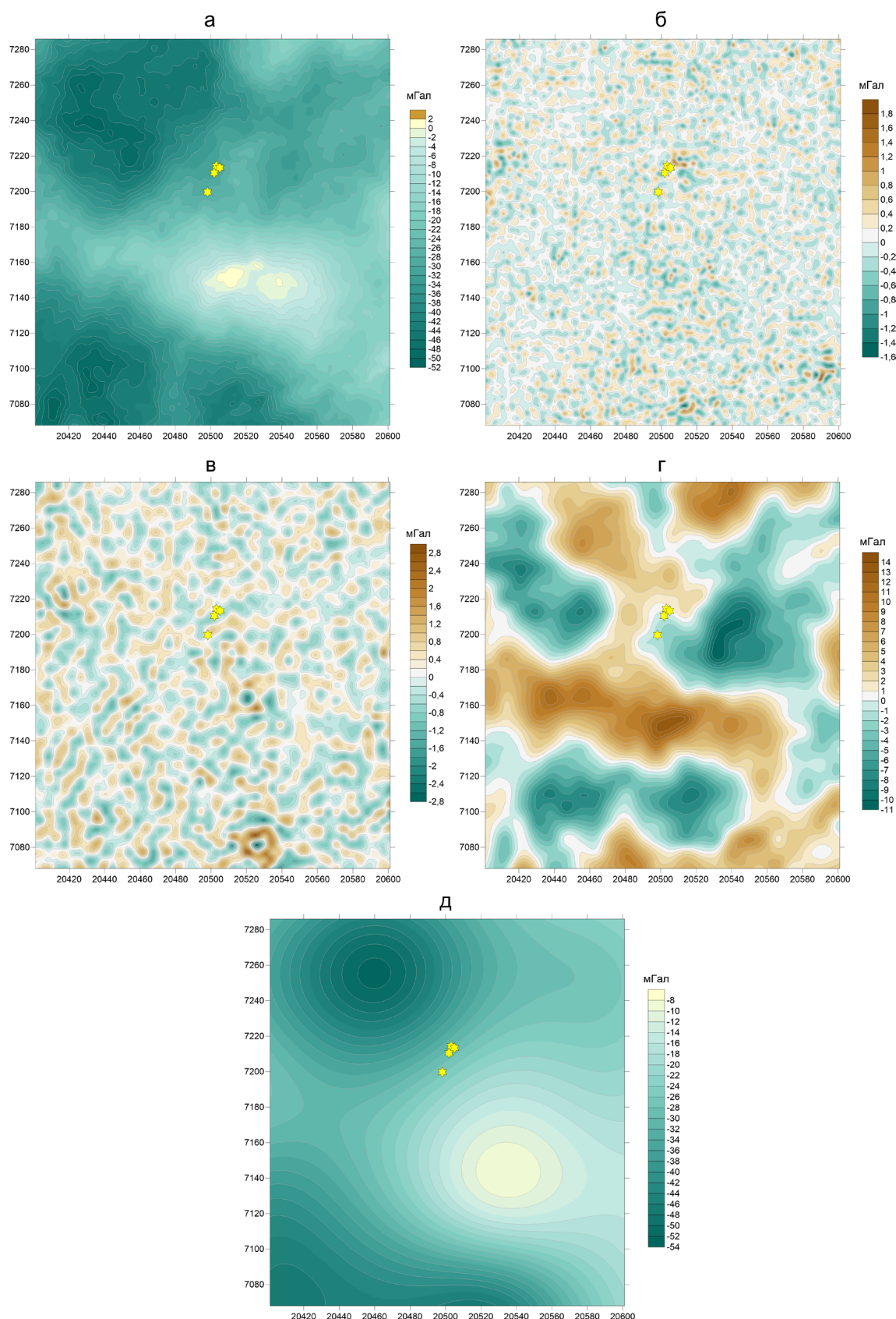


Рис. 2. Результаты разложения аномального гравитационного поля на MMF-компоненты в пределах апробируемого полигона: а – наблюдаемое поле Δg (редукция Буге, плотность промежуточного слоя $2,67 \text{ г/см}^3$); MMF-компоненты поля: б – комбинация шумовая компонента $\Delta g_{\text{MMF0+MMF1}}$; в – высокочастотная компонента Δg_{MMF2} ; г – комбинация среднечастотная компонента $\Delta g_{\text{MMF3+MMF4+MMF5}}$; д – низкочастотная остаточная компонента $\Delta g_{\text{остаток}}$ разложения. Желтыми звездочками отмечены известные трубы взрыва

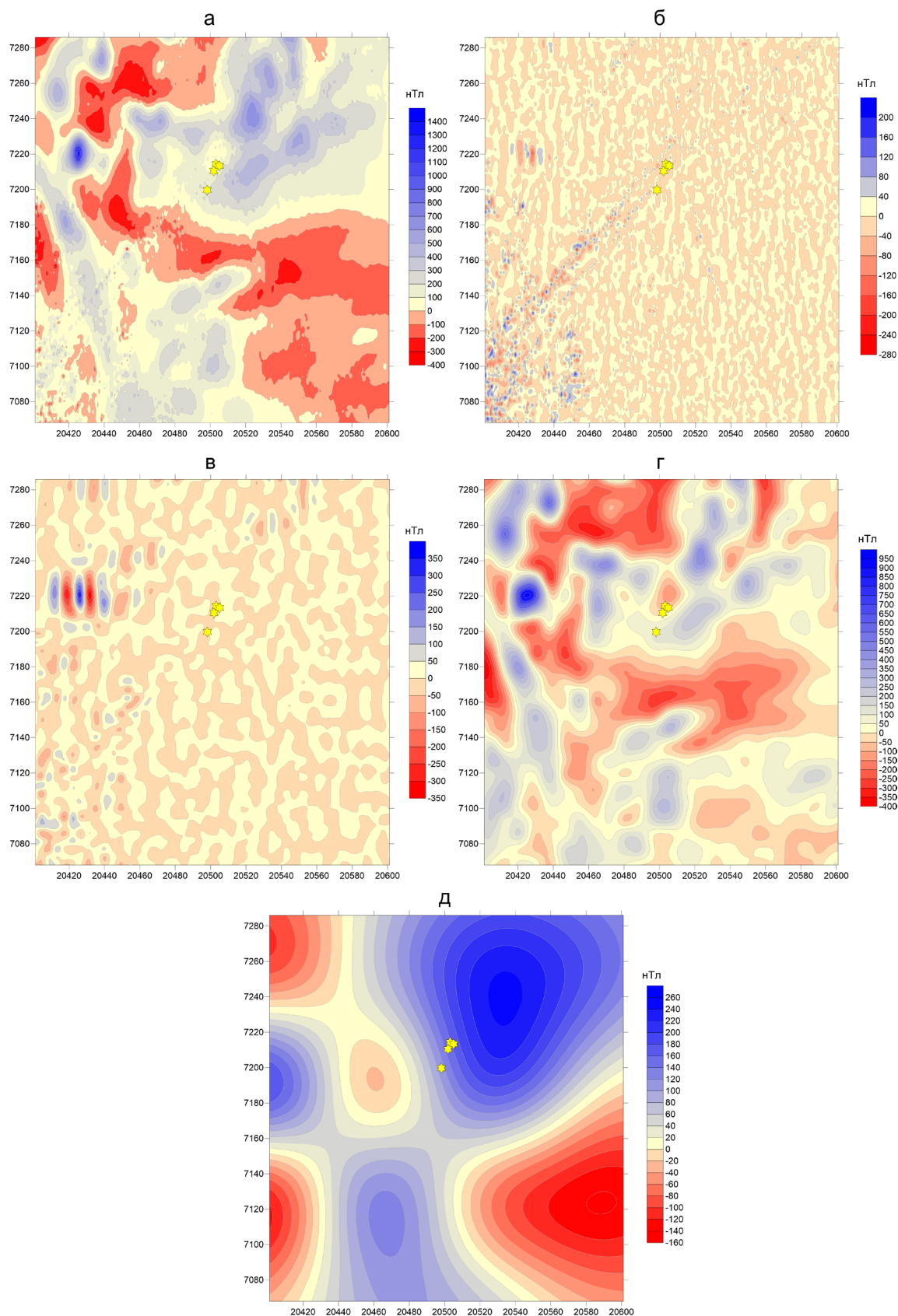


Рис. 3. Результаты разложения аномального магнитного поля на MMF-компоненты в пределах апробируемого полигона: а – наблюдаемое поле ΔT_a ; MMF-компоненты поля: б – комбинация шумовая компонента $\Delta T_{MMF0+MMF1}$; в – высокочастотная компонента ΔT_{MMF2} ; г – комбинация среднечастотная компонента $\Delta T_{MMF3+MMF4+MMF5}$; д – низкочастотная остаточная компонента $\Delta T_{остаток}$. Желтыми звездочками отмечены известные трубки взрыва

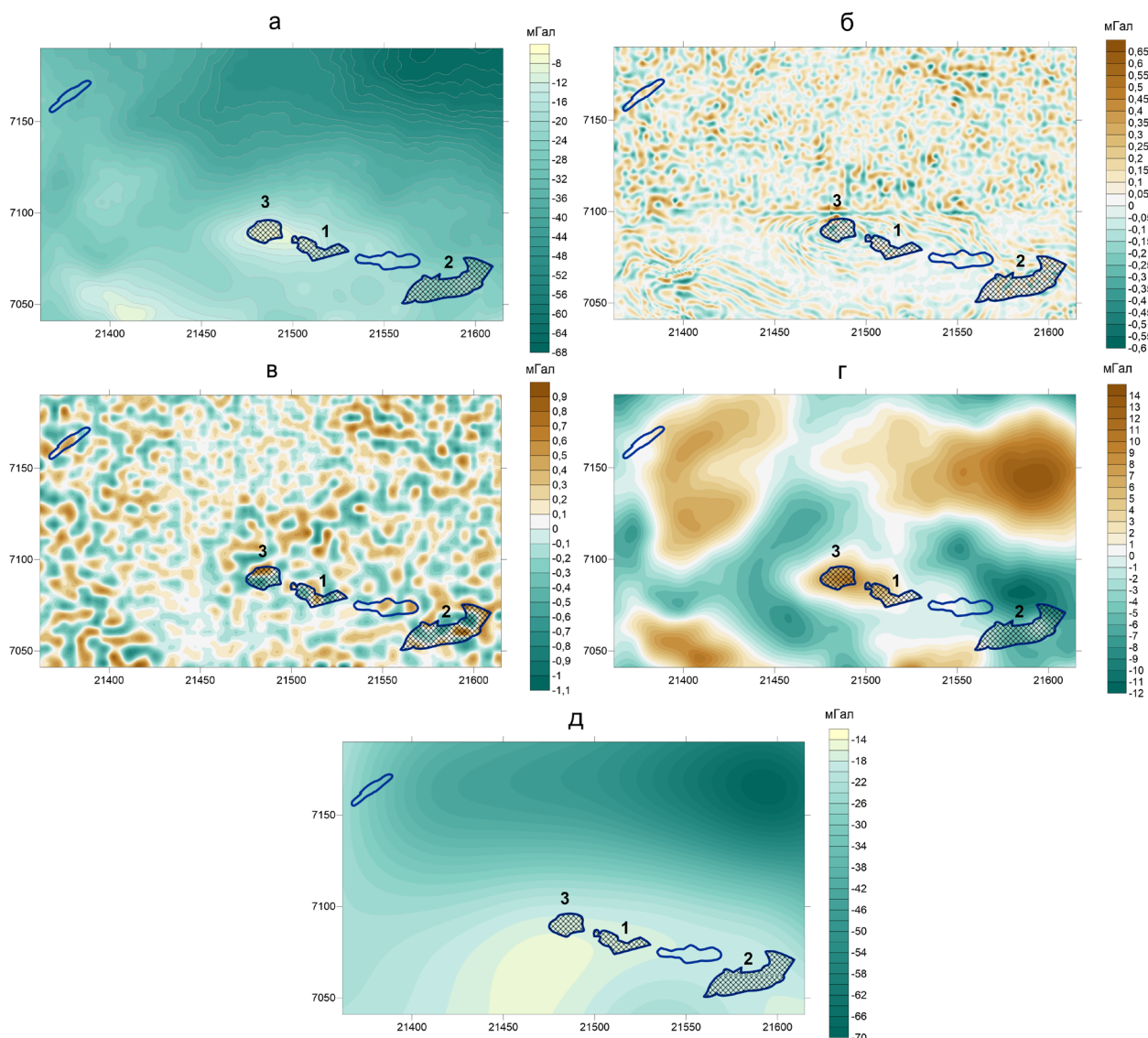


Рис. 4. Результаты разложения гравитационного поля на MMF-компоненты в пределах фрагмента Лено-Вилуйской НПП: а – наблюдаемое поле Δg (редукция Буге, плотность промежуточного слоя 2.67 г/см^3); MMF-компоненты поля: б – комбинированная шумовая компонента $\Delta g_{\text{MMF0+MMF1}}$; в – высокочастотная компонента Δg_{MMF2} ; г – комбинированная среднечастотная компонента $\Delta g_{\text{MMF3+MMF4+MMF5}}$; д – низкочастотная остаточная компонента $\Delta g_{\text{остаток}}$ разложения. Цифрами отмечены контуры месторождений углеводородов Вилуйской НГО (первая эталонная группа): 1 – Толон-Мастахское; 2 – Соболах-Неджелиинское; 3 – Средневилуйское

Высокая степень близости структурно-тектонических обстановок, отмечающихся в пределах апробируемого полигона и на эталонных участках, подчеркивается наличием крупных комплексов терригенных, карбонатных и карбонатно-галогенных отложений в осадочном чехле, наличием ряда крупных сводов, а также приуроченностью эталонных месторождений к локальным положительным структурам – антиклиналям и брахиантиклиналям.

Групповые эталоны представляют собой «образы» целевых объектов и используются на втором этапе прогнозных построений – при выявлении участков с перспективами нефтегазоносности в пределах осадочного чехла и более глубинных горизонтов. Отметим, что в каждом цикле распознавания итоговые вероятности прогноза рассчитываются по комплексам признаков, обладающим различными информативностью и надежностью (Калинин, 2011).

Оценка степени взаимосвязи (корреляции) между наблюдаемыми полями и комбинациями MMF-компонент

разложений полей, приведенными на рис. 2–7, проводилась в следующих пределах:

- а) апробируемый полигон Западной Якутии;
- б) групповой эталон А (Вилуйская НГО);
- в) групповой эталон В (Непско-Ботуобинская НГО).

В результате установлено, что наблюдаемые поля, комбинации модифицированных модовых функций, а также остатки MMF-разложений полей обладают незначительной взаимной корреляцией как в пределах апробируемого полигона, так и на соответствующих эталонных площадях. Для каждого комплексируемого признака коэффициенты корреляции не превышали по модулю 0,38, что позволило правомерно использовать информационно-статистические алгоритмы обработки геоданных (Калинин, 2011).

Статистические характеристики площадных эталонных выборок для признаков, участвующих в прогнозных построениях, приведены в табл. 1 и 2.

Из анализа табл. 1 и 2 следует, что для групповых эталонов А и В наблюдается определенное сходство

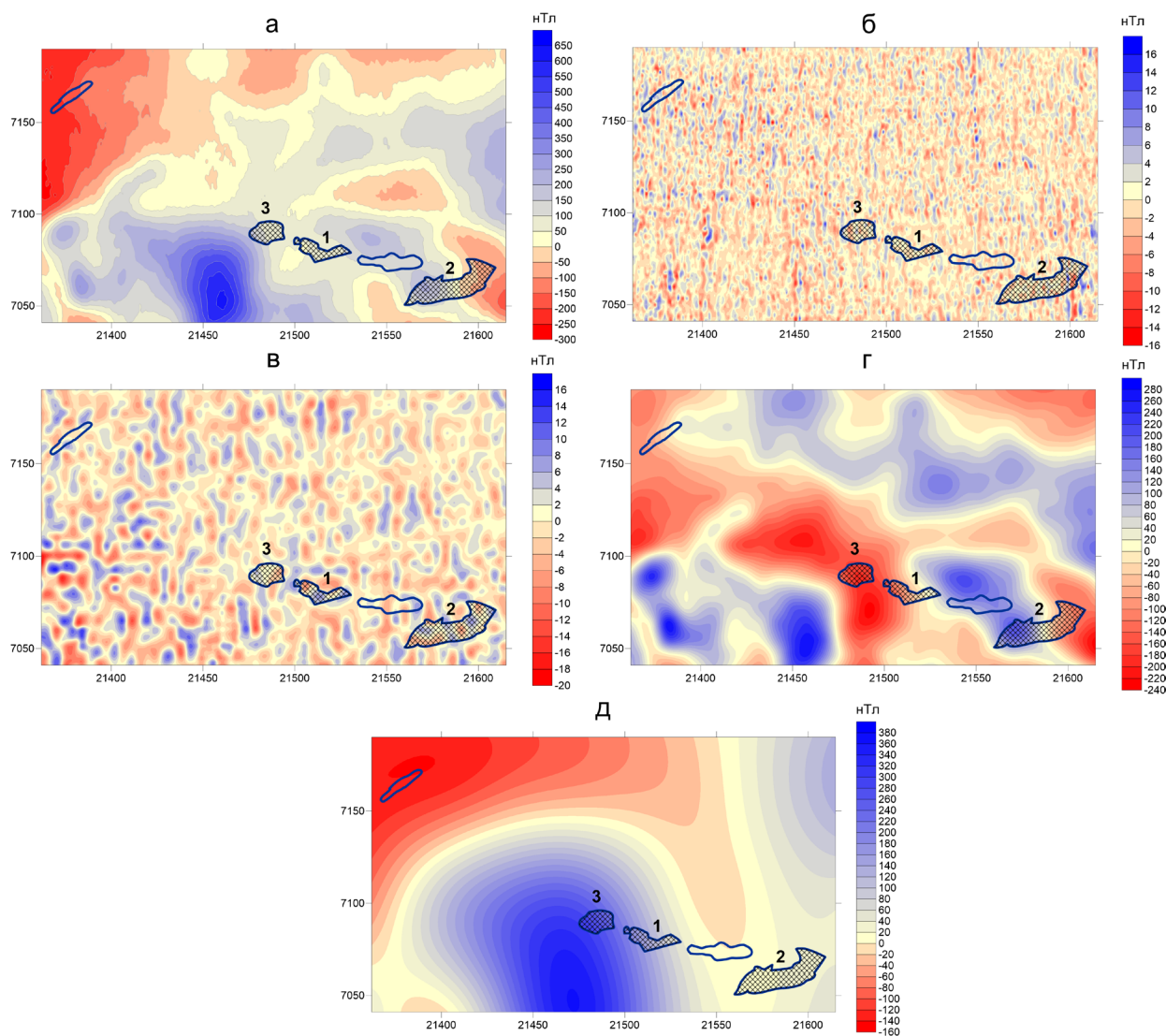


Рис. 5. Результаты разложения аномального магнитного поля на MMF-компоненты в пределах фрагмента Лено-Вилуйской НГП: а – наблюдаемое поле ΔT_a ; MMF-компоненты поля: б – комбинация шумовая компонента $\Delta T_{MMF0+MMF1}$; в – высокочастотная компонента ΔT_{MMF2} ; г – комбинация среднечастотная компонента $\Delta T_{MMF3+MMF4+MMF5}$; д – низкочастотная остаточная компонента $\Delta T_{остаток}$ разложения. Цифрами отмечены контуры месторождений углеводородов Вилуйской НГО (первая эталонная группа): 1 – Толон-Мастахское; 2 – Соболюх-Неджелилинское; 3 – Средневилуйское

статистических характеристик для исходных гравитационных полей, а также для соответствующих комбинаций их MMF-компонент. Для исходных магнитных полей и аналогичных комбинаций их MMF-компонент статистические характеристики варьируют значительно сильнее, что косвенно подтверждает структурно-геологические различия в зонах сосредоточения групповых эталонов.

Статистическая обработка геоданных проводилась с использованием компьютерной технологии MultAlt (Калинин, 2011). Для каждого признака построены решающие правила, использующие группированные эталонные выборки для целевых альтернатив А и В и-grid совокупных значений признака в пределах апробируемого полигона (фоновая альтернатива С). На рис. 8 в качестве примера приведено графическое представление одного из решающих правил в виде распределений относительных частот, характеризующих альтернативы А, В и С.

При оценке эффективности решающих правил для каждого из признаков, вовлекаемых в прогнозные исследования, установлено, что комбинированные

«шумовые» компоненты $\Delta g_{MMF0+MMF1}$ и $\Delta T_{MMF0+MMF1}$ разложения потенциальных полей обладают статистической информативностью менее 7%. Таким образом, использование «шумовых» компонент в рамках прогнозных исследований представляется нецелесообразным.

Эффективность остальных комплексов для выявления зон с разноглубинными геолого-структурными перспективами нефтегазоносности, подобных эталонам А и В, показана в табл. 3.

На заключительном этапе обработки в пределах апробируемого полигона осуществлялось вероятностное распознавание целевых объектов, подобных групповым альтернативным эталонам А и В. По каждому из комплексов, указанных в табл. 3, независимо построены прогнозно-геофизические схемы и проведена оценка параметров эффективности (качества) формализованных решений об объектах прогноза.

Одна из схем, построенная на основе комплекса остаточных MMF-компонент 3D-GEMD-разложения геопотенциальных полей, приведена на рис. 9.

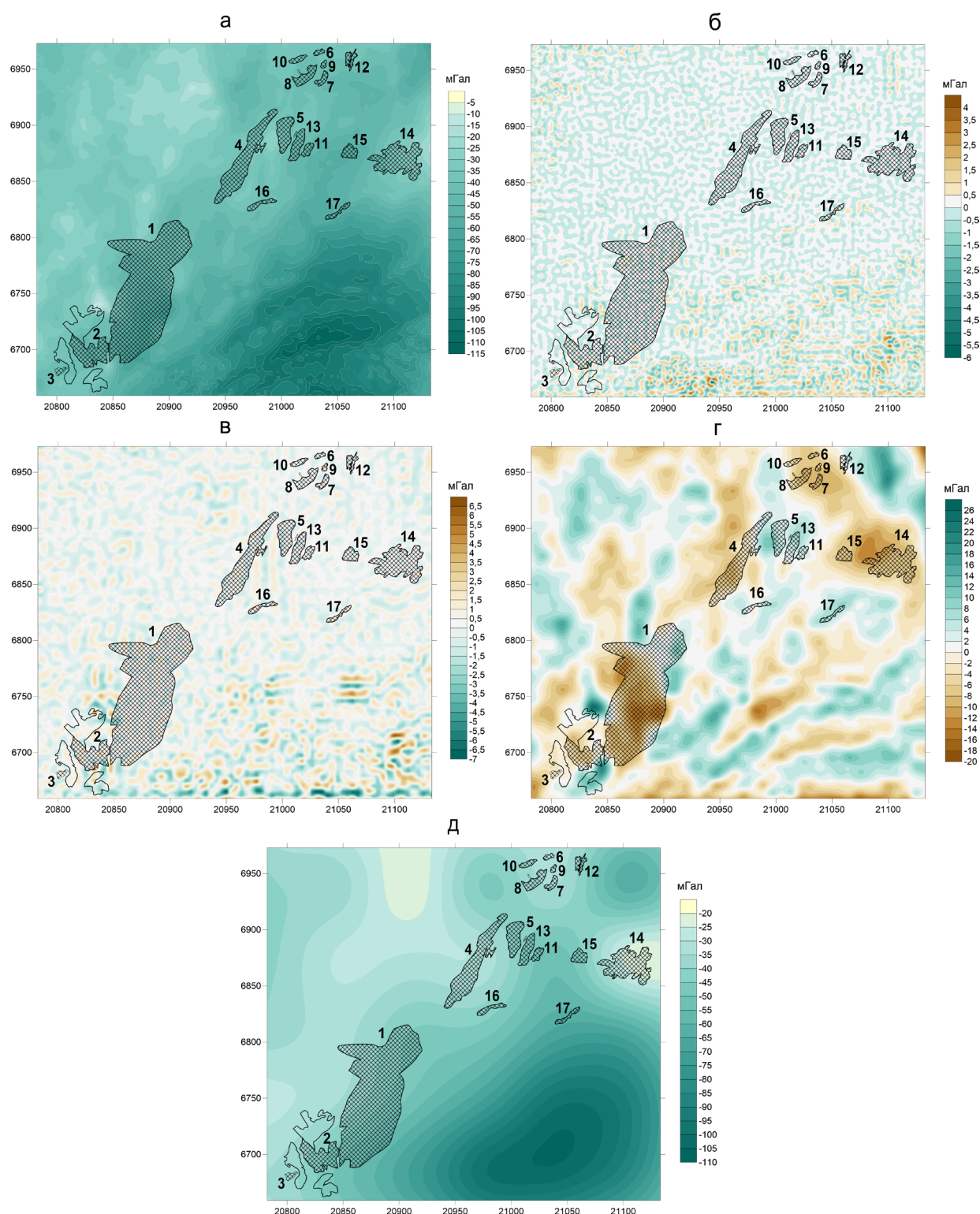


Рис. 6. Результаты разложения гравитационного поля на MMF-компоненты в пределах фрагмента Лено-Тунгусской НПП: а – наблюдаемое поле Δg (редукция Буге, плотность промежуточного слоя $2,67 \text{ г/см}^3$); MMF-компоненты поля: б – комбинация шумовая компонента $\Delta g_{\text{MMFF0+MMFF1}}$; в – высокочастотная компонента Δg_{MMFF2} ; г – комбинация среднечастотная компонента $\Delta g_{\text{MMFF3+MMFF4+MMFF5}}$; д – низкочастотная остаточная компонента $\Delta g_{\text{остаток}}$ разложения. Цифрами отмечены контуры месторождений углеводородов Непско-Ботуобинской НГО (вторая эталонная группа): 1 – Чаяндынское; 2 – Талаканское; 3 – Алинское; 4 – Среднеботуобинское; 5 – Тас-Юряхское; 6 – Иреляхское; 7 – Нелбинское; 8 – Мирнинское; 9 – Северо-Нелбинское; 10 – Маччобинское; 11 – Бес-Юряхское; 12 – Станяхское; 13 – Вилуйско-Джербинское; 14 – Верхневилуйчанское; 15 – Иктыхское; 16 – Хото-Мурбайское; 17 – Отрадинское

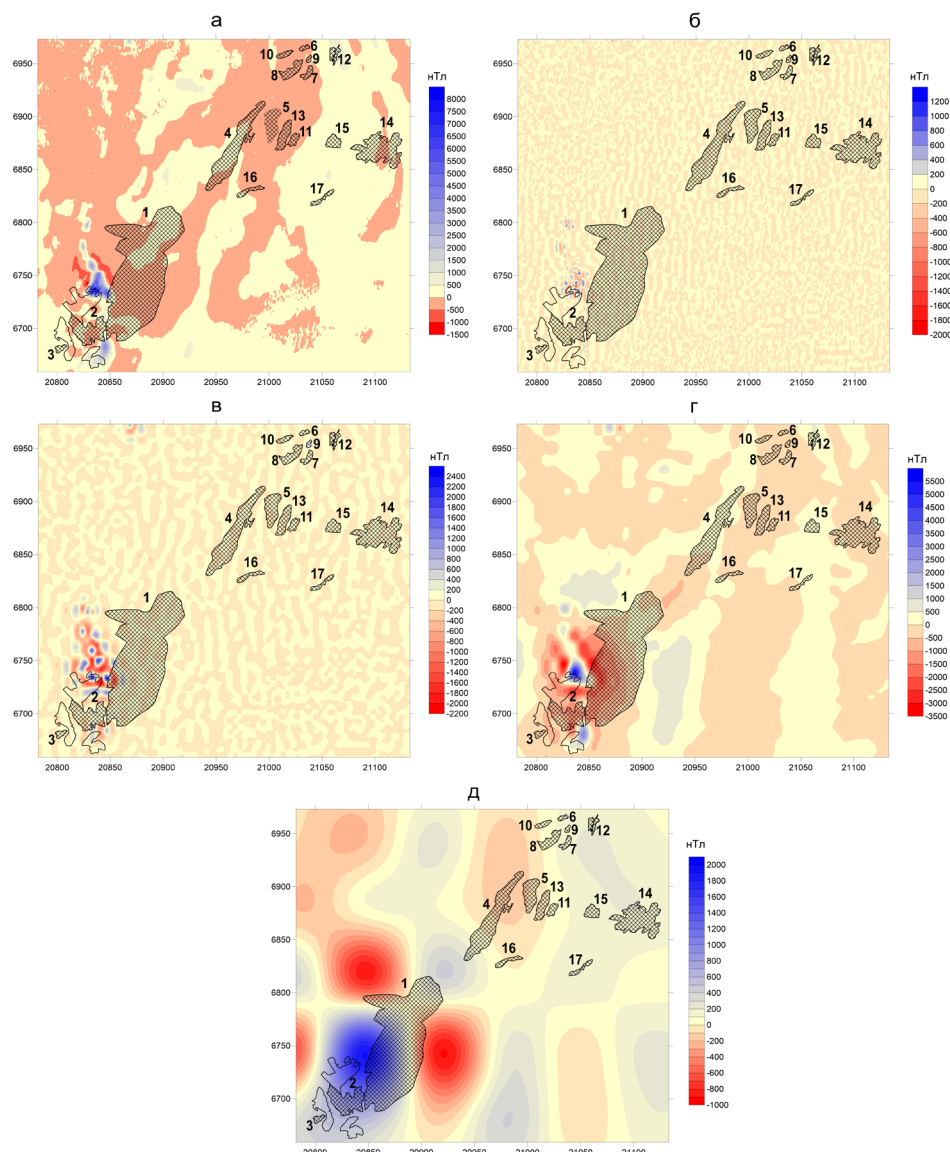


Рис. 7. Результаты разложения аномального магнитного поля на MMF-компоненты в пределах фрагмента Лено-Тунгусской НГП: а – наблюдаемое поле ΔT ; MMF-компоненты поля: б – комбинация шумовая компонента $\Delta T_{MMF0+MMF1}$; в – высокочастотная компонента ΔT_{MMF2} ; г – комбинация среднечастотная компонента $\Delta T_{MMF3+MMF4+MMF5}$; д – низкочастотная остаточная компонента $\Delta T_{остаток}$ разложения. Цифрами отмечены контуры месторождений углеводородов Непско-Ботуобинской НГО (вторая эталонная группа): 1 – Чаяндинское; 2 – Талаканское; 3 – Алинское; 4 – Среднеботуобинское; 5 – Тас-Юряхское; 6 – Иреляхское; 7 – Нелбинское; 8 – Мирнинское; 9 – Северо-Нелбинское; 10 – Маччобинское; 11 – Бес-Юряхское; 12 – Станахское; 13 – Вилюйско-Джербинское; 14 – Верхневилучанское; 15 – Иктехское; 16 – Хото-Мурбайское; 17 – Отраднинское

Признак	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Стандарт
Δg^A , мГал	-31,42	-8,16	-20,81	6,08
$\Delta g^A_{MMF0+MMF1}$, мГал	-0,35	0,40	0,001	0,01
Δg^A_{MMF2} , мГал	-0,69	0,66	0,05	0,31
$\Delta g^A_{MMF3+MMF4+MMF5}$, мГал	-9,67	8,93	-1,05	4,42
$\Delta g^A_{остаток}$, мГал	-35,05	-15,85	-19,82	4,31
ΔT^A , нТл	-226,8	201,6	41,9	110,5
$\Delta T^A_{MMF0+MMF1}$, нТл	-9,33	11,30	0,17	2,40
ΔT^A_{MMF2} , нТл	-5,98	7,39	0,74	3,09
$\Delta T^A_{MMF3+MMF4+MMF5}$, нТл	-179,6	190,4	0,82	108,9
$\Delta T^A_{остаток}$, нТл	-137,5	303,1	40,45	104,0

Табл. 1. Статистические характеристики выборок, характеризующих групповой целевой эталон А (объем выборки – 2316 значений)

Признак	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Стандарт
Δg^B , мГал	−65,19	−9,66	−39,58	8,07
$\Delta g^B_{MMF0+MMF1}$, мГал	−10,32	1,15	−0,09	1,10
Δg^B_{MMF2} , мГал	−3,73	4,41	0,03	0,81
$\Delta g^B_{MMF3+MMF4+MMF5}$, мГал	−13,12	22,96	−0,57	6,0
$\Delta g^B_{остаток}$, мГал	−64,58	−21,13	−39,07	8,45
ΔT^B , нТл	−600,9	1548,1	150,37	374,5
$\Delta T^B_{MMF0+MMF1}$, нТл	−836,1	770,7	−3,43	82,84
ΔT^B_{MMF2} , нТл	−423,9	550,5	−2,38	137,7
$\Delta T^B_{MMF3+MMF4+MMF5}$, нТл	−2354,7	2631,9	−69,5	489,7
$\Delta T^B_{остаток}$, нТл	−519,4	1246,3	285,7	385,7

Табл. 2. Статистические характеристики выборок, характеризующих групповой целевой эталон В (объем выборки – 10428 значений)

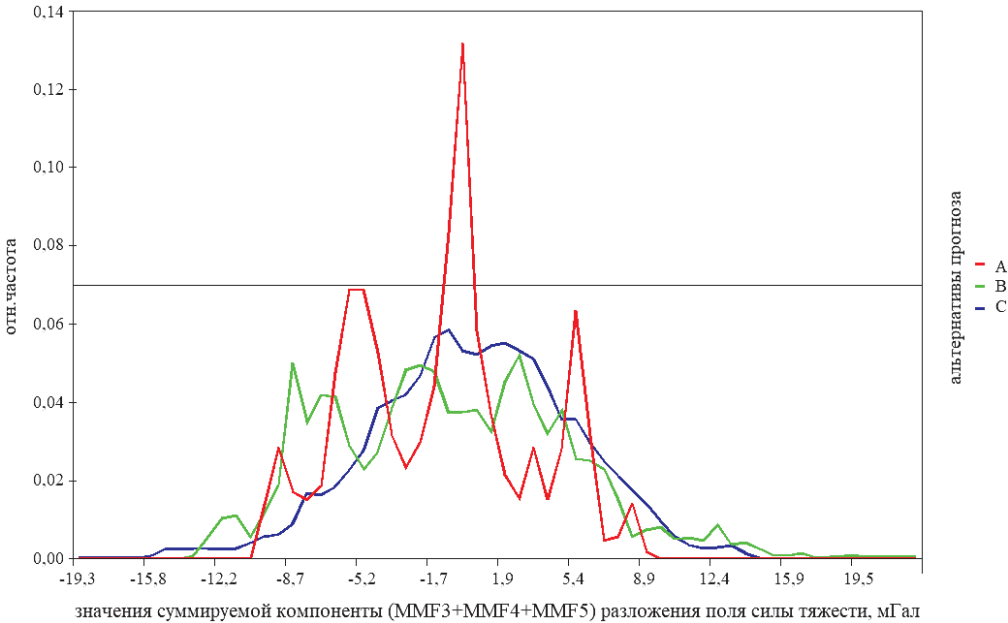


Рис. 8. Решающее правило для одной из комбинированных компонент разложения поля силы тяжести посредством алгоритма 3D-GEMD: А и В – кривые распределений относительных частот для целевых альтернатив прогноза, соотносимых с групповыми эталонными выборками $\Delta g^A_{MMF3+MMF4+MMF5}$ и $\Delta g^B_{MMF3+MMF4+MMF5}$; С – кривая распределения частот для фоновой альтернативы, соотносимой с компонентой $\Delta g_{MMF3+MMF4+MMF5}$ в пределах всего апробируемого полигона

Как видно из табл. 3, указанный комплекс обладает наиболее высокой информативностью. Прогнозно-геофизическая схема отражает площадное распределение зон с перспективами нефтегазоносности, обусловленными влиянием региональных, наиболее глубинных структур (возможно – мантийного заложения). Зеленым и розовым цветами отмечены зоны, прогнозируемые с высокими апостериорными вероятностями (0,8 и выше). Вторая схема, представленная на рис. 10, построена по комплексу высокочастотных компонент 3D-GEMD-разложения полей. Она иллюстрирует размещение зон с перспективами нефтегазоносности, определяемыми влиянием локальных структур в осадочном чехле (в том числе наследуемых от фундамента).

Обсуждение результатов

Прогнозно-геофизические схемы, представленные на рис. 9 и 10, содержат результаты площадного информационно-статистического анализа по комплексам признаков, рассчитанных посредством 3D-GEMD-декомпозиции

Состав двухпризнаковых комплексов	Информативность комплекса Inf, %	Надежность комплекса True
$\Delta g, \Delta T$	44,32	0,71
$\Delta g_{(MMF2)}, \Delta T_{MMF2}$	24,75	0,59
$\Delta g_{MMF3+MMF4+MMF5}, \Delta T_{MMF3+MMF4+MMF5}$	22,45	0,59
$\Delta g_{остаток}, \Delta T_{остаток}$	59,08	0,80

Табл. 3. Статистическая эффективность прогнозных комплексов для выявления геолого-структурных перспектив нефтегазоносности на апробируемом полигоне

геопотенциальных полей. Соответствующие MMF-компоненты и их суммируемые комбинации ассоциируются с влиянием элементов структурно-тектонического строения, расположенных в определенных интервалах глубин. Например, известно, что в пределах апробируемой территории осадочный чехол складывается преимущественно вулканогенно-осадочными породами и осложнён

трапповыми включениями (Мигурский, 2017). Скопления трапповых «приповерхностных» тел четко просматриваются в суммируемой компоненте $\Delta T_{\text{MMF0+MMF1}}$, представляющей собой комбинацию наиболее высокочастотных (шумовых) компонент разложения аномального магнитного поля (рис. 3б). Однако в сложных геолого-структурных условиях реальную глубину объектов, связываемых с прогнозируемыми предпосылками, можно оценить лишь условно.

На схемах, приводимых на рис. 9 и 10, отмечены положения скважин, вскрывших кристаллический фундамент; положения трубок взрыва в районе Накынского кимберлитового поля; примерное положение Западно-Якутского барьерного рифа; изогипсы структурного плана фундамента по данным сейсморазведки. Следует отметить сосредоточения предполагаемых глубинных структурообразующих разломов земной коры (возможно, флюидопроницаемых) в рифтовых и палеорифтовой зонах, частично прослеживаемых на исследуемой территории и распространяющихся за ее пределы. Указанные разломы выделены посредством трассирования осей региональных аномалий поля силы тяжести (Петров, Трусов, 2000).

Западно-Якутский барьерный риф, показанный на схемах, приурочен, по всей видимости, к тектонически

активной зоне, которая контролируется системой конседиментационных глубинных разломов северо-западного простирания. В чехле эта зона проявляется многочисленными вертикальными разрывными нарушениями и зонами трещиноватости северо-западного направления, фиксируемыми на сейсмических разрезах (Асташкин и др., 1984).

Из рис. 9 видно, что предпосылки глубинной нефтегазоносности в пределах исследуемого полигона, подобные групповому эталону А (Лено-Вилуйская НГП), сопряжены как с зоной палеорифта, так и с прогибом фундамента. По данным плотностной томографии зона палеорифта выделяется в виде обширного разуплотнения с центром залегания на глубине порядка 50 км (Калинин и др., 2021). По всей видимости, она связана с проявлениями кимберлитового магматизма. Прогнозируемые региональные предпосылки нефтегазоносности, подобные групповому эталону В (Лено-Тунгусская НГП), пространственно тяготеют к более молодым рифтовым зонам и их грабенообразным впадинам, характеризующимся интенсивным щелевым вулканизмом и внедрением интрузий по глубинным разломам фундамента, а также вулканизмом центрального типа (Малыкайская и Верхне-Тюкянская инверсионные вулканотектонические структуры).

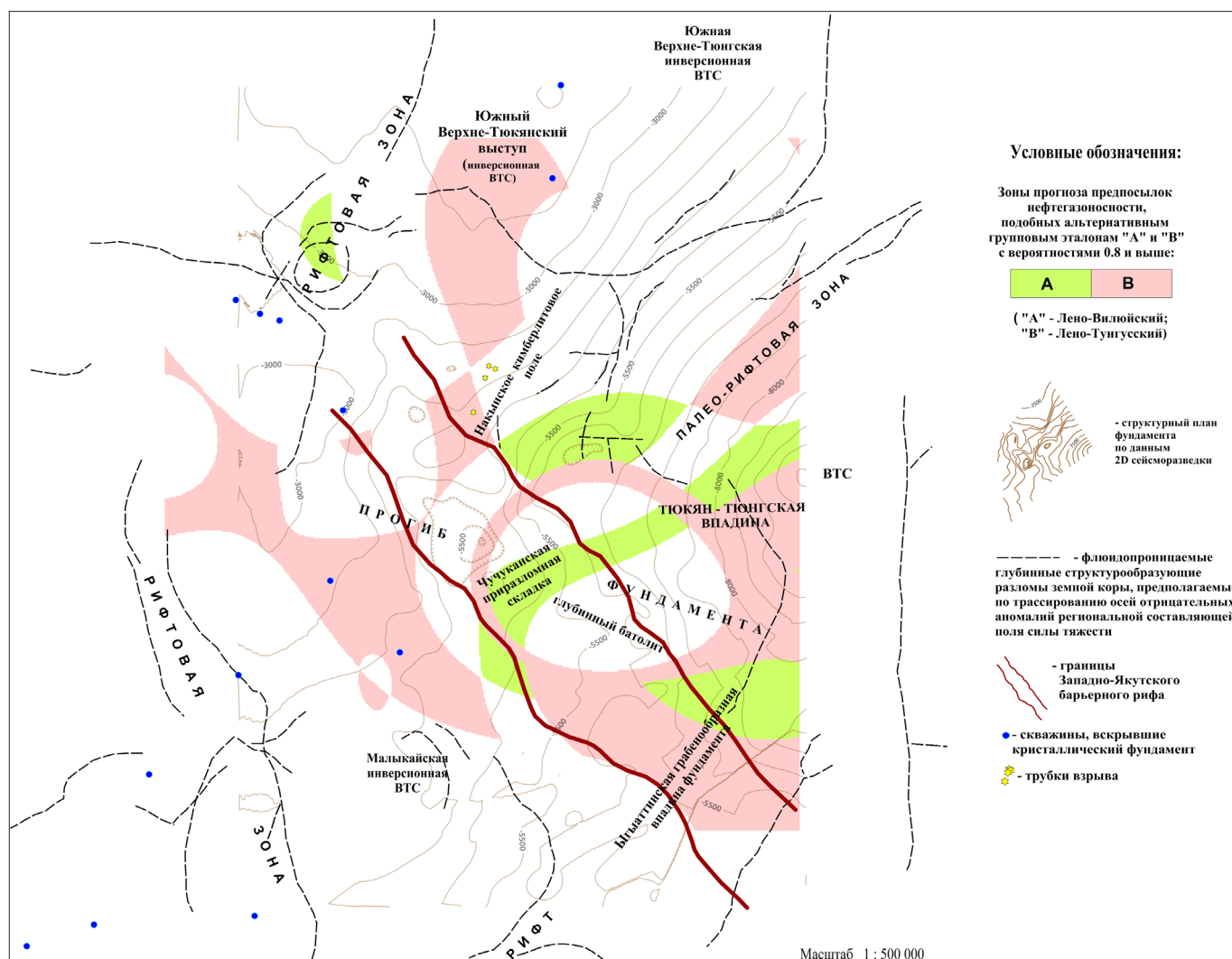


Рис. 9. Прогнозно-геофизическая схема размещения нефтегазо-перспективных участков, связываемых с влиянием региональных, наиболее глубинных структур (в том числе мантийного заложения). Прогноз осуществлен по комплексу остаточных компонент $\{\Delta g_{\text{остаток}}, \Delta T_{\text{остаток}}\}$, рассчитываемых в результате 3D-GEMD-разложений потенциальных полей

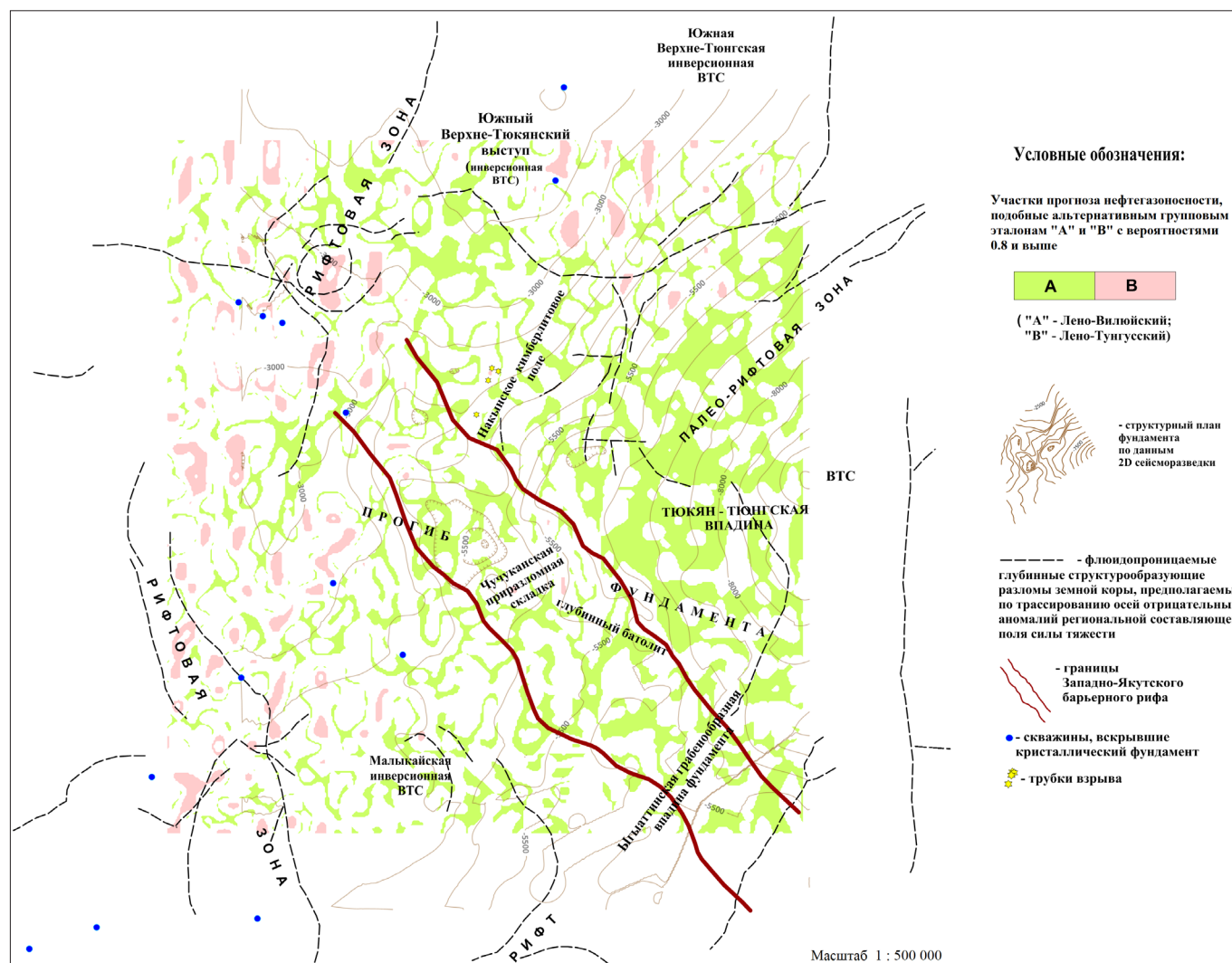


Рис. 10. Прогнозно-геофизическая схема размещения нефтегазо-перспективных участков, связываемых с влиянием локальных структур в верхней части осадочного чехла (в том числе наследуемых от фундамента). Прогноз осуществлен по комплексу высокочастотных компонент $\{\Delta g_{MMF2}, \Delta T_{MMF2}\}$, рассчитываемых в результате 3D-GEMD-разложений потенциальных полей

Таким образом, можно заключить, что площадное распределение зон, связываемых с геолого-структурными предпосылками глубинной нефтегазоносности, не противоречит априорным данным о геологическом строении и этапах формирования региональных структур в пределах анализируемого полигона (в первую очередь расположенных в верхней части кристаллического фундамента).

В целом построенные прогнозно-геофизические схемы свидетельствуют о корреляции региональных перспектив нефтегазоносности обоих типов А и В с многочисленными тектоническими нарушениями рифтовой и вулканогенной природы. По результатам вероятностного прогноза наиболее перспективными представляются Тюкан-Тюнгская и Ыгыаттинская грабенообразные впадины фундамента, сопряженные с соответствующими рифтовыми зонами (рис. 9). На дне впадин предполагаются погребенные древние палеовулканические структуры. Вулканическая деятельность в пределах рифтовых зон может являться источником мантийных флюидов УВ, причем по сейсмическим данным большая мощность осадочного чехла в районе Тюкан-Тюнгской впадины может способствовать накоплению флюидов.

Кроме того, привлекает внимание изометричная кольцевая зона региональных предпосылок нефтегазоносности, подобных групповому эталону В. В работе (Калинин и др., 2021) отмечалось предполагаемое внедрение в этом районе батолита – преимущественно сложенного интрузивными породами кислого или среднего состава. Известно, что батолиты, связываемые с воздействиями мантийных диапиров, могут распространяться вплоть до глубин 15 км (Пустозеров, 2006; Ярмолук и др., 2019). Данная кольцевая зона (вокруг батолита) сопряжена, по всей видимости, с прогибом фундамента, который в разные геологические эпохи подвергался переработке в результате нескольких стадий вулканизма. В районе Чучуканской приразломной складки прогнозируется также зона предпосылок нефтегазоносности, подобных групповому эталону А, вытянутая в направлении Тюкан-Тюнгской впадины фундамента.

Повышенные вероятности прогноза зон локальных предпосылок нефтегазоносности, сопряженных с выступами фундамента, фиксируются в юго-восточной, северной и северо-западной части исследуемого полигона (рис. 10). Выявленные зоны, вероятнее всего, имеют рифтовую природу. Внутри исследуемого полигона

выделяются участки в районе Накынского поднятия, относимого к кимберлитовому полю, и Малыкайского поднятия, а также ряд участков, приуроченных к выступам фундамента. Предположительно, данные выступы являются инверсионными вулкано-тектоническими структурами (Калинин и др., 2021).

Важным потенциальным коллектором УВ может являться Западно-Якутский барьерный рифовый комплекс, сформировавшийся на крутом юго-западном склоне впадины фундамента и протягивающийся по сейсмическим данным в направлении с юго-востока на северо-запад (рис. 9, 10). Участки с повышенными вероятностями прогноза региональных и локальных предпосылок нефтегазоносности, подобных групповым эталонам **A** и **B**, фиксируются в районе барьерного рифа. Наиболее перспективный участок выделяется в районе Чучуканской приразломной складки, ограниченной разломами фундамента.

Заключение

Использование модифицированного алгоритма 3D-GEMD позволяет выявить ряд площадных MMF-компонент разложения геопотенциальных полей, ассоциируемых как с глубинными геологическими образованиями, так и с наиболее поднятыми блоками фундамента (структурами, наследуемыми в осадочном чехле). Алгоритмы информационно-статистического анализа позволяют локализовать участки с повышенной вероятностью обнаружения региональных и локальных проявлений нефтегазоносности по комплексам комбинируемых MMF-компонент.

Перспективные участки, прогнозируемые с высокими вероятностями, корреспондируют с зонами повышенной и длительной магматической активности, характерными для глубинного строения Западной Якутии. Они сопряжены с пересечениями глубинных разломов разных порядков и отражают наиболее благоприятные ситуации для проникновения восходящих флюидов УВ в венд-кембрийский комплекс пород осадочного чехла. Ряд участков, связываемых с перспективами нефтегазоносности, корреспондирует с грабенообразными впадинами внутри рифтовых образований, сочетающихся с мощными вулканогенно-осадочными толщами. К бортам впадин могут быть приурочены месторождения УВ, обусловленные локальными структурными поднятиями и крупными зонами выклинивания.

Благодарности

Авторы выражают благодарность редакции и рецензентам за ценные замечания и предложения, способствующие улучшению качества статьи.

Литература

- Асташкин В.А., Варламов А.И., Губина Н.К. и др. (1984). Геология и перспективы нефтегазоносности рифовых систем кембрия Сибирской платформы. Отв. ред. В.А. Асташкин. М.: Недра, 181 с.
- Бугаец А.Н., Дуденко Л.Н. (1976). Математические методы при прогнозировании месторождений полезных ископаемых. Л.: Недра, 270 с.
- Гольцман Ф.М. (1982). Физический эксперимент и статистические выводы. Л.: Изд-во ЛГУ, 191 с.
- Давыдов В.А., Давыдов А.В. (2010). Управление эмпирической модовой декомпозицией сигналов при анализе и обработке геофизических данных. *Каротажник*, (5), с. 98–114.
- Дмитриев В.И., Морозов В.А., Жданов М.С., Никитин А.А., Брусенцов Н.П. (1990). Вычислительная математика и техника в разведочной геофизике: Справочник геофизика. Под ред. В.И. Дмитриева. М.: Недра, 498 с.
- Долгаль А.С., Ворошилов В.А. (2020). Адаптивный алгоритм разложения геофизических полей на составляющие. *Геология и полезные ископаемые Западного Урала*, (3), с. 173–180.
- Долгаль А.С., Муравина О.М., Ворошилов В.А. (2019). Анализ геофизических полей методом эмпирической модовой декомпозиции (EMD). *Геология и полезные ископаемые Западного Урала*, (2), с. 212–222.
- Долгаль А.С., Христенко Л.А. (2017). Применение эмпирической модовой декомпозиции при обработке геофизических данных. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 328(1), с. 100–108.
- Каждан А.Б., Гуськов О.И. (1990). Математические методы в геологии. М.: Недра, 251 с.
- Калинин Д.Ф. (2011). Информационно-статистический прогноз полезных ископаемых. СПб.: ФГУНПП «Геологоразведка», 164 с.
- Калинин Д.Ф., Яновская Ю.А., Долгаль А.С. (2021). Использование статистических методов интерпретации потенциальных полей для изучения структурно-тектонического строения нефтегазоперспективных территорий. *Геология нефти и газа*, (2), с. 27–36. <https://doi.org/10.31087/0016-7894-2021-2-27-36>
- Клещев К.А., Шеин В.С. (2010). Нефтяные и газовые месторождения России. Справочник: в 2 кн. М.: ВНИГНИ.
- Мигурский А.В. (2017). Крупные останцовые поднятия фундамента на Ненско-Ботубинской антеклизе (Сибирская платформа) и нефтегазоносность осадочного чехла над ними. *Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2017. Междунар. науч. конф. «Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых»: Сб. материалов*. Новосибирск: СГУГиТ, Т. 1, с. 136–139.
- Нефтяные и газовые месторождения СССР. (1987). Справочник: в 2 кн. Под ред. С.П. Максимова. Кн. 2: Азиатская часть СССР. М.: Недра, 303 с.
- Петров А.В., Трусов А.Н. (2000). Компьютерная технология статистического и спектрально-корреляционного анализа трехмерной геоинформации – КОСКАД 3D. *Геофизика*, (4), с. 29–33.
- Пустозеров М.Г. (2006). Элементы глубинного геологического строения и их связь с полезными ископаемыми на юго-западе Сибирской платформы. *Георесурсы*, (1), с. 37–39.
- Чини Р.Ф. (1986). Статистические методы в геологии. М.: Мир, 189 с.
- Ярмолюк В.В., Никифоров А.В., Козловский А.М., Кудряшова Е.А. (2019). Позднемезозойская магматическая провинция Востока Азии: строение, магматизм и условия формирования. *Геотектоника*, (4), с. 60–77. <https://doi.org/10.31857/S0016-853X2019360-77>
- Huang N. E., Shen Z., Long S. R., Wu M. C., Shih H. N., Zheng Q., Yen N.-C., Tung C. C., Liu H. H. (1998). The empirical mode decomposition and the Hilbert spectrum for nonlinear and non-stationary time series analysis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*. 454, pp. 903–995. <https://doi.org/10.1098/rspa.1998.0193>

Сведения об авторах

Дмитрий Федорович Калинин – доктор техн. наук, профессор кафедры геофизики, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II

Россия, 199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, д. 2

e-mail: kalinin_df@pers.spmi.ru

Александр Сергеевич Долгаль – доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник лаборатории геопотенциальных полей, Горный институт УрО РАН

Россия, 614007, Пермь, Сибирская, д. 78а

e-mail: dolgal@mi-perm.ru

Владислав Алексеевич Ворошилов – кандидат техн. наук, ведущий инженер АО «ВНИИ Галургии», старший преподаватель, Пермский государственный национальный исследовательский университет

Россия, 614002, Пермь, ул. Сибирская, д. 94

e-mail: vlad13a@gmail.com

Статья поступила в редакцию 23.01.2024;

Принята к публикации 03.05.2024; Опубликовано 30.06.2024

Probabilistic Analysis of Geological and Structural Prospects for Oil and Gas Potential in Western Yakutia Using Three-Dimensional Empirical Mode Decomposition of Potential Fields

D.F. Kalinin^{1*}, A.S. Dolgal², V.A. Voroshilov³

¹St. Petersburg Mining University of Empress Catherine II, St. Petersburg, Russian Federation

²Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation

³All-Russian Scientific Research Institute of Geology JSC, Perm, Russian Federation

*Corresponding author: Dmitry F. Kalinin, e-mail: kalinin_df@pers.spmi.ru

Abstract. Further development of modern formal approaches to extracting geo-structural information from gravimetric and magnetometric data is herein discussed. A practical example of using 3D GEMD (three-dimensional controlled empirical mode decomposition) algorithm to calculate potential fields transforms associated with the impact of deep and medium (of different ranks) geological structures on the adjacent territories of Western Yakutia was considered. Two types of reference groups were determined based on analysis of the known hydrocarbon fields in the Lena-Vilyuy and Lena-Tunguska oil and gas provinces. Statistical efficiency of the observed fields, fields' area transforms (modified functions of empirical decomposition), and also spatially-linked combinations of the said attributes, aiming to solve the forecasting tasks, was determined. As a result of integration within the testing area, layout diagrams of deep geological and structural prerequisites for oil and gas potential, similar to group standards, were drawn up. A geological interpretation of forecasting and geophysical constructions is presented. It is shown that a number of identified areas predicted with high probabilities correlate with depressions of rift zones. Combined with thick volcanogenic-sedimentary formations, the latter forms most prospective oil and gas content pre-requisites.

Keywords: oil and gas potential, geo-potential fields, areal empirical mode decomposition, approximation, information and statistical methods, probabilistic analysis, alternative group standard, geological and structural prerequisites, rift zone, volcano-tectonic structure, basement high, barrier reef

Acknowledgements

The authors thanks editorial staff and reviewers for valuable comments and suggestions that contribute to improving the quality of the article.

Recommended citation: Kalinin D.F., Dolgal A.S., Voroshilov V.A. (2024). Probabilistic Analysis of Geological and Structural Prospects for Oil and Gas Potential in Western Yakutia Using Three-Dimensional Empirical Mode Decomposition of Potential Fields. *Georesursy = Georesources*, 26(2), pp. 53–68. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.6>

References

Astashkin V.A., Varlamov A.I., Gubina N.K. et al. (1984). Geology and prospects for oil and gas potential of Cambrian reef systems of the Siberian Platform. Ed. V.A. Astashkin. Moscow: Nedra, 181 p. (In Russ.)

Bugaets A.N., Dudenko L.N. (1976). Mathematical methods for forecasting mineral deposits. Moscow: Nedra, 270 p. (In Russ.)

Cheaney R.F. (1986). Statistical methods in geology. Moscow: Mir, 189 p. (In Russ.)

Davydov V.A., Davydov A.V. (2010). Control of empirical mode decomposition of signals in the analysis and processing of geophysical data. *Karotazhnik*, 5, pp. 98–114. (In Russ.)

Dmitriev V.I., Morozov V.A., Zhdanov M.S., Nikitin A.A., Brusentsov N.P. (1990). Computational Mathematics and Engineering in Exploration Geophysics: Geophysics Handbook.. Ed. V.I. Dmitriev. Moscow: Nedra, 498 p. (In Russ.)

Dolgal A.S., Khristenko L.A. (2017). Application of empirical mode decomposition in geophysical data processing. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 328(1), pp. 100–108. (In Russ.)

Dolgal A.S., Muravina O.M., Voroshilov V.A. (2019). Analysis of geophysical fields using the empirical mode decomposition (EMD) method. *Geologiya i poleznye iskopaemye Zapadnogo Urala (Geology and minerals of the Western Urals)*, 2, pp. 212–222. (In Russ.)

Dolgal A.S., Voroshilov V.A. (2020). Adaptive algorithm for decomposing geophysical fields into components. *Geologiya i poleznye iskopaemye Zapadnogo Urala (Geology and minerals of the Western Urals)*, 3, pp. 173–180. (In Russ.)

Goltsman F.M. (1982). Physical experiment and statistical conclusions: textbook. Leningrad, 191 p. (In Russ.)

Huang N. E., Shen Z., Long S. R., Wu M. C., Shih H. H., Zheng Q., Yen N.-C., Tung C. C., Liu H. H. (1998). The empirical mode decomposition and the Hilbert spectrum for nonlinear and non-stationary time series analysis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 454, pp. 903–995. <https://doi.org/10.1098/rspa.1998.0193>

Kalinin D.F. (2011). Information and statistical forecast of mineral resources. St.Petersburg: Geologorazvedka, 164 p. (In Russ.)

Kalinin D.F., Yanovskaya Yu.A., Dolgal A.S. (2021). Statistical methods for potential fields interpretation: studies of structural and tectonic architecture of oil and gas promising territories. *Geologiya Nefti i Gaza (Russian Oil And Gas Geology)*, 2, pp. 27–36. (In Russ.) <https://doi.org/10.31087/0016-7894-2021-2-27-36>

Kleshchev K.A., Shein V.S. (2010). Oil and gas fields of Russia. Moscow: VNIGNI, 1554 p. (In Russ.)

Migursky A.V. (2017). Large remnant uplifts of the basement on the Nepa-Botuobinskaya antecline (Siberian platform) and the oil and gas potential of the sedimentary cover above them. *Proc. Int. Sci. Conf.: Subsoil use. Mining engineering. Directions and technologies for searching, exploration and development of mineral deposits. Interexpo Geo-Siberia*. Novosibirsk: SGUGiT, vol.1. (In Russ.)

Oil and gas fields of the USSR. (1987). Handbook. Ed. S.P. Maksimov. Moscow: Nedra, 2, 303 p. (In Russ.)

Petrov A.V., Trusov A.N. (2000). Computer technology for statistical and spectral-correlation analysis of three-dimensional geoinformation “COSCAD-3D”. *Geofizika*, (4), pp. 29–33. (In Russ.)

Pustozero M.G. (2006). Elements of deep geological structure and their connection with minerals in the southwest of the Siberian Platform. *Georesursy = Georesources*, 1(18), pp. 37–39. (In Russ.)

Yarmolyuk V.V., Nikiforov A.V., Kozlovsky A.M., Kudryashova E.A. (2019). Late Mesozoic magmatic province of East Asia: structure, magmatism and formation conditions. *Geotektonika (Geotectonics)*, 4, p. 60–77. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0016-853X2019360-77>

About the Authors

Dmitry F. Kalinin – Dr. Sci. (Engineering), Professor of the Department of Geophysics, St. Petersburg Mining University of Empress Catherine II

2, Line 21, Vasilevsky ostrov, St. Petersburg, 199106, Russian Federation
e-mail: kalinin_df@pers.spmi.ru

Aleksander S. Dolgal – Chief Researcher of the Laboratory of Geopotential Fields, Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

78a, Sibirskaya st., Perm, 614007, Russian Federation
e-mail: dolgal@mi-perm.ru

Vladislav V. Voroshilov – Cand. Sci. (Engineering), Leading Engineer, All-Russian Scientific Research Institute of Galurgy JSC; Senior Lecturer, Perm State National Research University

94, Sibirskaya st., Perm, 614002, Russian Federation
e-mail: vlad13a@gmail.com

Manuscript received 23 January 2024;

Accepted 3 May 2024;

Published 30 June 2024

О связи коэффициента Пуассона с геофизическими характеристиками горных пород

Д.В. Шустов, Ю.А. Кашников, А.Э. Кухтинский*, А.А. Ефимов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

В настоящее время отсутствуют надежные универсальные зависимости коэффициента Пуассона от геомеханических и геофизических характеристик продуктивных объектов. В работе исследовано влияние геофизических параметров на коэффициент Пуассона для продуктивных объектов нефтяных месторождений с применением методов машинного обучения. Анализ проводился на основе данных нескольких нефтяных и газовых месторождений, для которых получены зависимости коэффициента Пуассона от естественной радиоактивности пород и скорости продольной волны. Эти зависимости установлены на основе данных трехосных испытаний образцов в пластовых условиях, проведенных на установке ПИК-УИДК/ПЛ в Пермском национальном исследовательском политехническом университете. Кроме того, дан краткий обзор существующих стандартов по проведению трехосных испытаний. В работе отмечена важность стандартизации методов определения коэффициента Пуассона и других упругих параметров пород для обеспечения сравнимости результатов исследований различных месторождений и их применимости в различных геологических условиях. Предложенный метод анализа данных основан на использовании линейной регрессии и методов машинного обучения для установления стабильных уравнений связи между коэффициентом Пуассона и геофизическими параметрами, полученными с помощью различных геофизических исследований скважин. Эти зависимости позволяют более точно оценивать коэффициент Пуассона для различных типов пород и месторождений, что является важным шагом в развитии методов оценки упругих свойств пород на нефтяных месторождениях. Полученные результаты могут быть использованы для более точного моделирования и прогнозирования процессов разработки нефтяных месторождений, что способствует повышению эффективности добычи углеводородов и оптимизации производственных процессов в нефтяной промышленности.

Ключевые слова: коэффициент Пуассона, геомеханика, трехосные испытания, машинное обучение

Для цитирования: Шустов Д.В., Кашников Ю.А., Кухтинский А.Э., Ефимов А.А. (2024). О связи коэффициента Пуассона с геофизическими характеристиками горных пород. *Георесурсы*, 26(2), с. 69–75. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.7>

Введение

Статический коэффициент Пуассона (ν) является одним из наиболее значимых и вместе с тем наименее определенным параметром в расчете напряженного состояния. Исследование статического коэффициента Пуассона проводится повсеместно при выполнении практически любого проекта по геомеханике, однако на сегодняшний день не существует отработанной методики распространения данного параметра по геологическому разрезу с опорой на скважинные исследования и сейсмические 3D-исследования. Поэтому, несмотря на проводимые эксперименты, в большинстве случаев исследователи используют динамический коэффициент Пуассона, который практически не меняется в пределах одного литотипа и используется, как правило, геофизиками в качестве характеристики, определяющей литолого-фациальный состав толщи. В то же время практически все специалисты указывают на неоспоримую значимость именно статического коэффициента Пуассона в геомеханических расчетах,

в частности в вопросах дизайна гидравлического разрыва пласта (Кашников, Ашихмин, 2019; Zoback, 2007).

Цель настоящего исследования – установить взаимосвязи между геофизическими параметрами и статическим коэффициентом Пуассона. Для этого были проведены: повторная обработка результатов выполненных ранее в лаборатории исследования геомеханических свойств керна Центра Геомеханики и геодинамики недр (Пермский национальный исследовательский политехнический университет) трехосных испытаний по единой методике; выбор параметров для обучения и приведение их к необходимому виду; поиск взаимосвязи с применением методов машинного обучения.

В настоящее время как в отечественной, так и в зарубежной литературе не встречаются надежные универсальные зависимости между коэффициентом Пуассона и параметрами, наиболее часто используемыми в геомеханике, такими как модуль упругости, пределы прочности на сжатие и растяжение, сцепление, угол внутреннего трения, скорости продольной и поперечной волн (Jizba, Nur, 1990; King, 1969; Martin, Haupt, 1994). Имеются зависимости для отдельных месторождений, которые нельзя распространить даже на соседние месторождения в силу невысоких показателей тесноты связи полученных зависимостей. Одна из причин отсутствия надежных

* Ответственный автор: Артем Эдуардович Кухтинский
e-mail: artyom@pstu.ru

© 2024 Коллектив авторов

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

зависимостей состоит в особенностях определения данного параметра, регламентируемых различными отечественными и зарубежными стандартами.

В настоящее время нет единого стандарта на определение механических свойств горных пород. Имеется российский ГОСТ 28985-91 (ГОСТ 28985-91, 2004), часто применяются рекомендации, разработанные Международным обществом по механике горных пород (International Society for Rock Mechanics – ISRM) (Ulusay, 2015; Ulusay, Hudson, 2007) и американской организацией по разработке стандартов ASTM International (ASTM D7012-14e1, 2023; ASTM D3967-16, 2023). Можно также отметить и другие подобные стандарты, например Японского геотехнического общества (Japanese Geotechnical Society), Американского армейского инженерного корпуса (RTH) и др. Требования, содержащиеся в этих документах, могут различаться в отношении размеров и точности изготовления образцов, скорости нагружения и т.д.

Как видно из названия «Породы горные. Метод определения деформационных характеристик при одноосном сжатии», ГОСТ 28985-91 рассматривает определение деформационных характеристик горных пород только при испытаниях в одноосном режиме. Стандарты ASTM содержат описание как одноосных, так и трехосных испытаний, а ГОСТы и рекомендации ISRM имеют отдельные документы по определению прочности при трехосном нагружении. ГОСТ 21153.8-88 (ГОСТ 21153.8-88, 1988) при этом не содержит информации по определению деформационных характеристик. Вопрос разницы в определении упругих параметров при одноосном и трехосном нагружении в данных методиках не рассматривается.

Согласно ГОСТу 28985-91, испытания проводятся для определения модуля упругости, коэффициента Пуассона, модуля деформации и коэффициента поперечной деформации. Указывается, что эти характеристики следует определять в диапазоне требуемых напряжений от 5% до 50% от предела прочности при одноосном сжатии.

В документах ISRM и ASTM отмечено, что модуль упругости может быть определен любым методом, применяемым в инженерной практике, и дается описание нескольких наиболее часто используемых методов. Первый вариант представляет собой тангенциальный модуль упругости, определяемый на фиксированном уровне от предела прочности (обычно он составляет 50% от предела прочности на одноосное сжатие). Второй означает средний модуль упругости на линейной части диаграммы «напряжение – деформация». Третий вариант представляет собой секущий модуль, определенный на фиксированном уровне от предела прочности (также обычно 50%). Коэффициент Пуассона рассчитывается по отношению осевых деформаций к радиальным на участке определения модуля упругости. В стандартах ASTM указано, что расчет упругих модулей возможен как напрямую, так и путем наилучшей аппроксимации рассматриваемого участка диаграммы «напряжение – деформация» прямой линией методом наименьших квадратов.

Таким образом, разброс методов определения участка нагружения образца, на котором находятся модуль упругости и коэффициент Пуассона, может привести к существенной разнице в устанавливаемых параметрах. И если для модуля упругости это не столь существенно

в силу его больших границ – от единиц до сотни ГПа, то для коэффициента Пуассона разница в 0,1 приводит к невозможности получить надежные корреляционные зависимости.

Обзор ранее полученных авторами зависимостей

Отметим, что в ряде случаев удается получить относительно устойчивые зависимости от отдельных геофизических параметров, прежде всего от скорости продольной волны и параметра, характеризующего природную радиоактивность разреза. На рис. 1 представлена зависимость статического коэффициента Пуассона песчаников и алевролитов нефтяных месторождений Пермского края от интенсивности гамма-излучения (Кашников и др., 2017). Как видим, по интенсивности гамма-излучения терригенных пород можно построить распределение коэффициента Пуассона по продуктивному разрезу объекта.

Аналогичная зависимость коэффициента Пуассона продуктивных объектов Сарматского нефтяного месторождения от показателя, характеризующего естественную радиоактивность пород, представлена на рис. 2. Образцы для испытаний представлены различными литотипами (аргиллитами, доломитами, глинистыми известняками и др.). При обработке результатов испытаний выявлена определенная закономерность: коэффициент Пуассона для аргиллита в пластовых условиях достигает значения 0,35, для известняков не превышает 0,25, при этом чем меньше их глинистость, тем меньше значение коэффициента Пуассона, на основании чего была предпринята попытка определить связь статического коэффициента Пуассона с данными гамма-каротажа (ГК) скважин. В результате для всех испытанных образцов по трем скважинам построена зависимость между статическим коэффициентом Пуассона и данными ГК с достаточно высоким показателем тесноты связи. Отметим, что в более ранних наших исследованиях выявлена связь коэффициента Пуассона с объемным содержанием глин для месторождения Адамташ (Средняя Азия), а также с интенсивностью гамма-излучения в песчаниках, алевролитах, аргиллитах, которая определяется содержанием глинистых минералов (Кашников, Ашихмин, 2019).

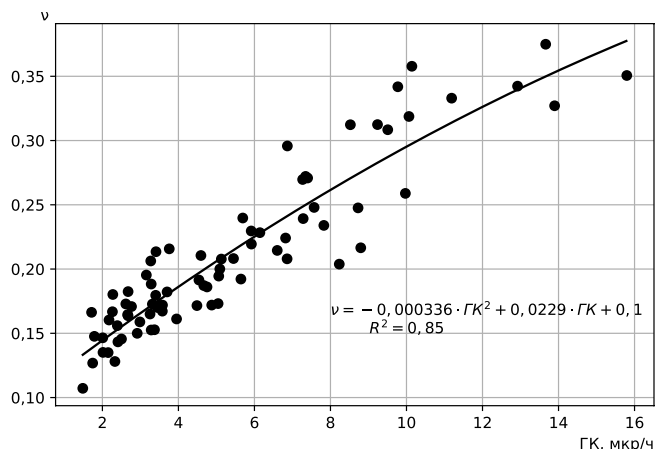


Рис. 1. Зависимость статического коэффициента Пуассона песчаников и алевролитов нефтяных месторождений Пермского края от интенсивности гамма-излучения

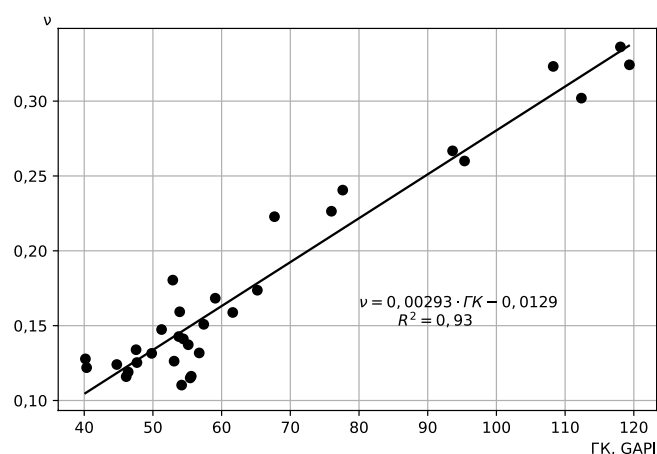


Рис. 2. Зависимость статического коэффициента Пуассона от показателя, характеризующего естественную радиоактивность пород

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента Пуассона от скорости продольной волны для образцов продуктивных объектов Салмановского (Утреннего) газоконденсатного месторождения. Образцы представлены объектами со средними глубинами залегания 900 м (ПК₁₋₉), 1600 м (ХМ₆₋₁₀) и 1600–2900 м (объекты ТП). Как видно из графика, зависимость характеризуется сравнительно низкой связью ($R^2 = 0,42$). Отметим, что данную зависимость можно использовать для ориентировочных расчетов бокового горного давления.

Аналогичная зависимость характерна и для образцов баженовских отложений Средне-Назымского месторождения, ориентированных перпендикулярно напластованию. Большая часть образцов имеет значения скорости продольной волны V_p в диапазоне 2500–4000 м/с. Для этого участка на рис. 4 показана зависимость коэффициента Пуассона от V_p .

Красным цветом на рис. 3–4 отмечены точки, исключенные из построения зависимостей. Они могут являться выбросами по следующим причинам: существенные неоднородности в образцах, влияние других факторов, не связанных со скоростью продольной волны и др.

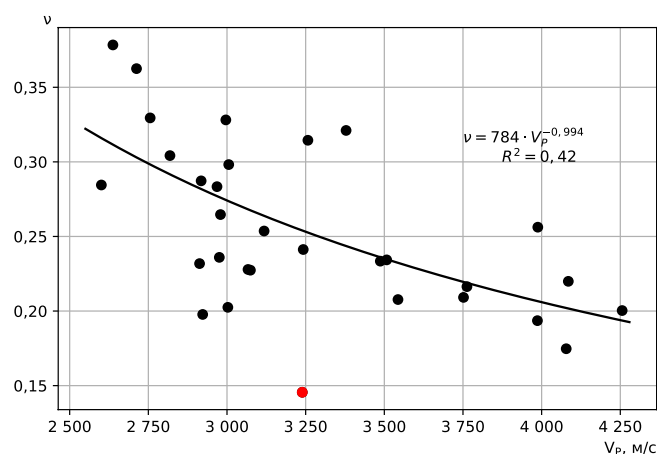


Рис. 3. Зависимость коэффициента Пуассона образцов объектов Салмановского (Утреннего) месторождения от скорости продольной волны. Точка, выделенная красным цветом, исключена при построении зависимости

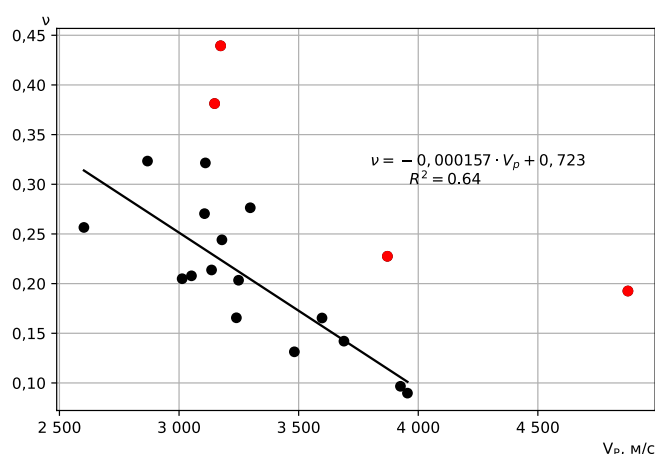


Рис. 4. Зависимость коэффициента Пуассона образцов баженовских отложений Средне-Назымского месторождения, ориентированных перпендикулярно напластованию, от скорости продольной волны. Точки, выделенные красным цветом, исключены при построении зависимости

Таким образом, для отдельных месторождений построены зависимости коэффициента Пуассона от скорости пробега продольной волны и параметра ГК. Однако получить достаточно надежные зависимости для группы месторождений обычными методами статистики не удастся.

С учетом отсутствия выраженных зависимостей данного параметра от геолого-геофизических и геомеханических характеристик разреза отдельными исследователями делаются попытки найти взаимосвязь между геофизическими параметрами и коэффициентом Пуассона на основе методов машинного обучения (Asoodeh, 2013; Gowida et al., 2020). В рамках настоящей работы представлены результаты аналогичных исследований по установлению зависимости коэффициента Пуассона от геофизических характеристик разреза.

Поиск зависимости с применением методов машинного обучения

В работе использованы результаты испытаний, проведенных Центром Геомеханики и геодинамики недр Пермского национального исследовательского политехнического университета на месторождениях ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ». Суммарно проведено 156 испытаний, но из-за неуверенного сигнала при определении скорости пробега продольной волны часть образцов не вошла в итоговую выборку. Окончательная выборка состояла из 145 образцов. В нее включены образцы как терригенных, так и карбонатных пород.

Эксперименты на трехосное сжатие выполняли на уникальной научной установке «ПИК-УИДК/ПЛ» (АО «Геология, Россия»). Испытания проводили при эффективном давлении, поровое давление в них не задавали. Эффективное давление, соответствующее пластовым условиям, рассчитывали с учетом зависимостей для коэффициента Био, полученных ранее в Пермском национальном исследовательском политехническом университете (Кашников, Ашихмин, 2019). Осевые нагрузка и разгрузка производились с постоянной скоростью осевых деформаций, одинаковой для всех экспериментов, которая

составляет 10^{-5} с^{-1} . Скорость изменения бокового давления не превышала 1 МПа/мин.

Общая программа трехосных испытаний образцов на упругие свойства в пластовых условиях состоит из следующих этапов.

Нагружение образца до заданного всестороннего давления равного пластовым условиям для конкретного образца.

Выдержка образца до стабилизации объемных деформаций

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_{vol}}{\partial t} = 0\right).$$

Измерение скоростей продольных и поперечных волн V_p, V_s .

Произведение двух циклов нагрузки/разгрузки образца путем создания осевой нагрузки без превышения предела упругости. Достаточный уровень нагрузки определяется из условия получения максимально прямой линии на графике «напряжения – деформации» на ветви нагрузки. За предел упругого деформирования принимается перегиб кривой в осях «осевая нагрузка» – «объемные деформации». Объемные деформации при этом рассчитываются как сумма осевых и радиальных деформаций.

Непрерывная запись осевого напряжения, осевых и поперечных деформаций, а также всех остальных параметров ведется на протяжении всего эксперимента.

Результаты всех испытаний были повторно обработаны по единой методике для того, чтобы исключить влияние некоторых особенностей обработки, например величину участка определения упругих параметров. Различия могут возникать в случае обработки результатов испытаний в разное время, разными людьми. Получены также дополнительные параметры, такие как уровень нагрузки при определении упругих параметров, для их использования при дальнейшем построении зависимости для коэффициента Пуассона.

Модуль упругости и коэффициент Пуассона рассчитывались на прямолинейных участках ветвей повторной нагрузки образца на диаграмме «осевые напряжения – деформации» в области упругих деформаций. Пример диаграммы деформирования образца с указанием участка определения упругих параметров представлен на рис. 5.

Динамические модули упругости и коэффициент Пуассона определялись по скоростям продольных и поперечных волн в пластовых условиях по известным соотношениям (Новик, Ржевский, 1978).

Следующим этапом подготовки данных к обучению является выбор параметров и приведение их к необходимому виду. В качестве параметров для обучения выбраны те данные геофизических исследований скважин (ГИС), которые представлены по всему стволу скважины и для которых имеется возможность их нормировки. Перед использованием данных ГИС необходимо было провести их совместную нормировку, но прежде их необходимо было скорректировать для более точного сопоставления с результатами точечных испытаний.

На рис. 6 представлена тепловая карта парных коэффициентов корреляции, на которой показаны все выбранные параметры, их взаимная корреляция и их корреляции с коэффициентом Пуассона. Видно, что при низких коэффициентах корреляции параметров с коэффициентом

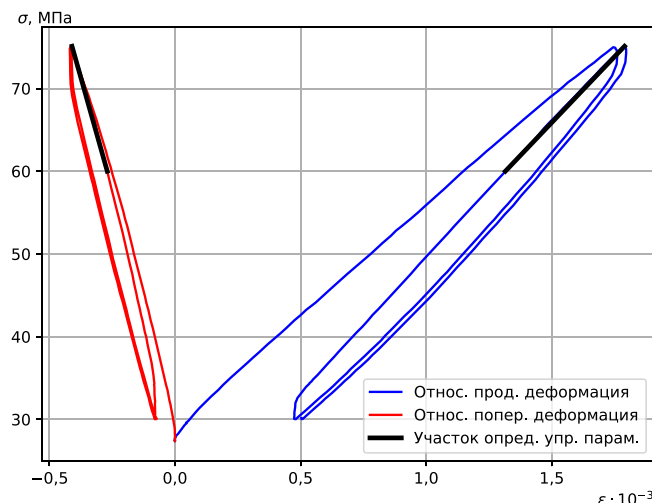


Рис. 5. Пример диаграммы деформирования образца с указанием участка определения упругих параметров

Пуассона (poisson) их взаимные парные корреляции довольно высоки в абсолютном выражении, что не всегда допустимо при применении методов машинного обучения. В регрессионном анализе наличие мультиколлинеарности критично, поскольку оно воздействует на способность модели различать уникальные значения коэффициентов регрессии, что может исказить их оценку. Небольшие изменения в данных, используемых для оценки, могут вызвать резкие колебания в оценочных коэффициентах. Это создает трудности с логическим выводом: если две переменные тесно коррелируют, изменение одной переменной может быть скомпенсировано изменением другой, приводя к аннулированию их влияния. В градиентных методах оптимизации также возможно неограниченное увеличение весов модели, что делает поиск оптимальных параметров оптимизационной функции невозможным. В данном случае было принято решение исключить водородосодержание (w), как наиболее скоррелированный с акустикой (v_p) параметр, при этом имеющий меньшее значение коэффициента корреляции с целевым параметром. В анализе также был использован ГК (gk), были учтены ошибки определения коэффициента Пуассона при аппроксимации участка кривой прямой линией ($error$) и нагрузка, при которой проводилось его определение ($load1$).

Поиск взаимосвязи осуществлялся с помощью линейной регрессии с функцией потерь Хьюбера, позволяющей исключать выбросы. В качестве входящих параметров использовались различные сочетания параметров, приведенных на рис. 6. Параметры в модель добавлялись по одному, после чего модель переобучалась и оценивалась ошибка на кросс-валидации. Параметры добавлялись до тех пор, пока ошибка значительно снижалась. Итоговый кросс-плот представлен на рис. 7. В полученное уравнение вошли скорость пробега продольной волны и данные ГК в различных вариациях.

Ошибка определения коэффициента Пуассона ($error$), имевшаяся в регрессионной модели, в полученном уравнении принята равной нулю. Коэффициент корреляции полученной регрессионной зависимости составил 0,74, что в данном случае (для столь неопределенного параметра) является хорошим результатом. На рис. 7

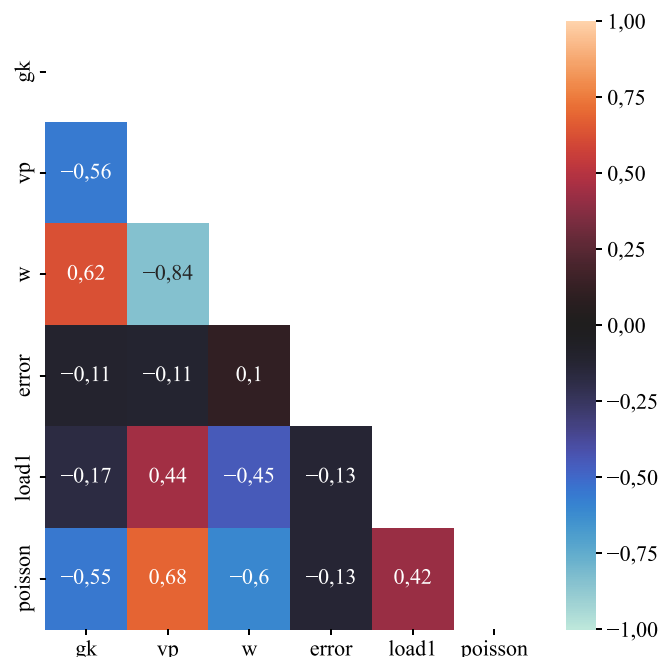


Рис. 6. Тепловая карта парных корреляций: gk – ГК, vp – скорость распространения продольной волны, w – водородосодержание, error – ошибка определения коэффициента Пуассона, load1 – нагрузка, при которой производилось его определение, poisson – коэффициент Пуассона

представлено облако полученных значений, по которому построены доверительные интервалы. В качестве итогового результата следует использовать нижнюю оценку доверительного интервала, т.к. она является наилучшим приближением к дренированным условиям проведения эксперимента. Такие условия подразумевают достаточно низкую скорость нагружения, при которой в образце не повышается поровое давление. При недренированных условиях жидкость не успевает отфильтровываться из образца из-за низкой проницаемости или большой скорости приложения нагрузки.

Уравнение для коэффициента Пуассона, полученное по нижней оценке доверительного интервала, имеет вид

$$\nu = 2,34 \cdot 10^{-5} \cdot V_p - 6,14 \cdot 10^{-2} \cdot \ln(GR + 1) + 3,29 \cdot 10^{-10} \cdot V_p^2 \cdot GR + 0,166,$$

где GR – естественная радиоактивность пород, определенная при помощи ГК, мкр/ч, V_p – скорость пробега продольной волны, определенная с использованием ГИС, м/с.

Таким образом, с помощью методов машинного обучения и обработки разнородных данных испытаний по единой методике можно получить достаточно устойчивые корреляционные связи коэффициента Пуассона с геофизическими характеристиками продуктивного разреза.

Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

В настоящее время отсутствуют надежные зависимости коэффициента Пуассона от геомеханических и геофизических характеристик продуктивных объектов. Одной из причин является отсутствие жесткой стандартизированной методики определения данного параметра.

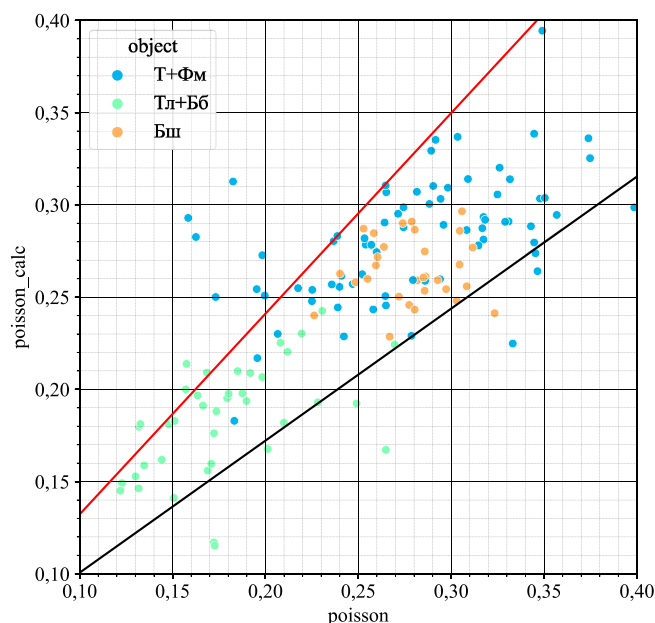


Рис. 7. Кросс-плот определенного из испытаний (poisson) и рассчитанного (poisson_calc) коэффициента Пуассона для терригенных и карбонатных продуктивных объектов месторождений Западного Урала: Т+Фм – турнейский ярус нижнего отдела каменноугольной системы совместно с фаменским ярусом верхнего отдела девонской системы, Тл+Бб – тульский и бобриковский горизонты визейского яруса нижнего отдела каменноугольной системы, Бш – бакирской ярус среднего отдела каменноугольной системы

Для отдельных продуктивных объектов месторождений установлены корреляционные зависимости, связывающие данный параметр со скоростью продольной волны, показателем естественной радиоактивности пород и глинистостью. Однако их нельзя использовать для других месторождений.

В рамках настоящей работы предложен метод установления зависимости коэффициента Пуассона от основных параметров геофизических параметров геологического разреза, основанный на использовании методов машинного обучения. С его помощью для терригенных и карбонатных продуктивных объектов месторождений Западного Урала получены корреляционные зависимости данного параметра от скорости продольной волны и значения ГК. Коэффициент корреляции полученной регрессионной зависимости составил 0,74, что является хорошим результатом.

Литература

- ГОСТ 21153.8-88. Породы горные. Метод определения предела прочности при объемном сжатии. (1988). М.: Изд-во стандартов, 17 с.
- ГОСТ 28985-91. Породы горные. Метод определения деформационных характеристик при одноосном сжатии. (2004). М.: ИПК Изд-во стандартов, 11 с.
- Кашников Ю.А., Ашихмин С.Г. (2019). Механика горных пород при разработке месторождений углеводородного сырья. М.: Горн. кн., 496 с.
- Кашников Ю.А., Шустов Д.В., Кухтинский А.Э. (2017). Геомеханические характеристики терригенных продуктивных объектов нефтяных месторождений Западного Урала. *Нефтяное хозяйство*, 4, с. 32–25. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-4-32-35>
- Новик Г.Я., Ржевский В.В. (1978). Основы физики горных пород. М.: Недра, 390 с.

Asoodeh M. (2013). Prediction of Poisson's Ratio from Conventional Well Log Data: A Committee Machine with Intelligent Systems Approach. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 35(10), pp. 962–975. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.557693>

ASTM D3967-16. Standard test method for splitting tensile strength of intact rock core specimens. (2023). ASTM, Vol. 04.08, 5 p. <https://doi.org/10.1520/D3967-16>

ASTM D7012-14e1. Standard test method for compressive strength and elastic moduli of intact rock core specimens under varying states of stress and temperatures. (2023). ASTM, Vol. 04.09, 9 p. <https://doi.org/10.1520/D7012-14E01>

Gowida A., Elkatatny S., Moussa T. (2020). Comparative Analysis Between Different Artificial Based Models for Predicting Static Poisson's Ratio of Sandstone Formations. *International Petroleum Technology Conference*, IPTC-20208-MS. <https://doi.org/10.2523/IPTC-20208-MS>

Jizba D., Nur A. (1990). Static and dynamic moduli of tight gas sandstones and their relation to formation properties. *SPWLA 31st Annual Logging Symposium*, SPWLA-1990-BB.

King M.S. (1969). Static and dynamic elastic moduli of rocks under pressure. *The 11th U.S. Symposium on Rock Mechanics (USRMS)*, ARMA-69-0329.

Martin R.J., Haupt R.W. (1994). Static and Dynamic Elastic Moduli in Granite: The Effect of Strain Amplitude. *1st North American Rock Mechanics Symposium*, ARMA-1994-0473.

Ulusay R. (Ed.) (2015). The ISRM Suggested Methods for Rock Characterization, Testing and Monitoring: 2007–2014. Springer Cham, XIII, 293 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-07713-0>

Ulusay R., Hudson J.A. (Eds.) (2007). The Complete ISRM Suggested Methods for Rock Characterization, Testing and Monitoring: 1974–2006. International Society of Rock Mechanics, Commission on Testing Methods, 628 p.

Zoback M.D. (2007). *Reservoir Geomechanics*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 452 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511586477>

Сведения об авторах

Денис Владимирович Шустов – кандидат тех. наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Россия, 614990, Пермь, Комсомольский пр., д. 29
e-mail: denispstu@mail.ru

Юрий Александрович Кашников – доктор тех. наук, профессор, зав. кафедрой МДГиГИС, Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Россия, 614990, Пермь, Комсомольский пр., д. 29
e-mail: geotech@pstu.ru

Артём Эдуардович Кухтинский – старший научный сотрудник, Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29
e-mail: artyom@pstu.ru

Артём Александрович Ефимов – кандидат геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник, Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Россия, 614990, Пермь, Комсомольский пр., д. 29
e-mail: efymart@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 01.03.2024;

Принята к публикации 15.05.2024; Опубликовано 30.06.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

On the Relationship of Poisson's Ratio with Geophysical Characteristics of Rocks

D.V. Shustov, Yu.A. Kashnikov, A.E. Kukhtinskii, A.A. Efimov*

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

**Corresponding author: Artyom E. Kukhtinskii, e-mail: artyom@pstu.ru*

Abstract. Currently, there are no reliable universal dependencies of the Poisson's ratio on the geomechanical and geophysical characteristics of productive objects. This study aims to investigate the influence of geophysical parameters on the Poisson's ratio for oilfield productive objects using machine learning methods. The analysis is based on data from several oil and gas fields, presenting results of dependencies between the Poisson's ratio and parameters such as natural radioactivity of rocks and P-wave velocity. The elastic parameters were identified through triaxial tests of rock samples under reservoir conditions conducted on the PIK-UIDK/PL triaxial system at Perm National Research Polytechnic University. A brief overview of existing standards for conducting triaxial tests is also provided. The importance of standardizing methods for determining the Poisson's ratio and other elastic parameters of rocks is emphasized to ensure comparability of research results from different fields and their applicability in various geological conditions. The proposed data analysis method relies on linear regression and machine learning methods to establish stable relationships between the Poisson's ratio and geophysical parameters obtained from various well logging studies. These dependencies allow for

more accurate estimation of the Poisson's ratio for different types of rocks and fields, representing a significant step in developing methods for assessing elastic properties of rocks in oil fields. The obtained results can be used for more precise modeling and forecasting of oil field development processes, contributing to increased efficiency in hydrocarbon extraction and optimization of production processes in the oil industry.

Keywords: Poisson's ratio, geomechanics, triaxial tests, machine learning

Recommended citation: Shustov D.V., Kashnikov Yu.A., Kukhtinskii A.E., Efimov A.A. (2024). On the Relationship of Poisson's Ratio with Geophysical Characteristics of Rocks. *Georesursy = Georesources*, 26(2), pp. 69–75. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.7>

References

Asoodeh M. (2013). Prediction of Poisson's Ratio from Conventional Well Log Data: A Committee Machine with Intelligent Systems Approach. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 35(10), pp. 962–975. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.557693>

ASTM D3967-16. Standard test method for splitting tensile strength of intact rock core specimens. (2023). ASTM, Vol. 04.08, 5 p. <https://doi.org/10.1520/D3967-16>

ASTM D7012-14e1. Standard test method for compressive strength and elastic moduli of intact rock core specimens under varying states of stress and temperatures. (2023). ASTM, Vol. 04.09, 9 p. <https://doi.org/10.1520/D7012-14E01>

Gowida A., Elkatatny S., Moussa T. (2020). Comparative Analysis Between Different Artificial Based Models for Predicting Static Poisson's Ratio of Sandstone Formations. *International Petroleum Technology Conference*, IPTC-20208-MS. <https://doi.org/10.2523/IPTC-20208-MS>

Jizba D., Nur A. (1990). Static and dynamic moduli of tight gas sandstones and their relation to formation properties. *SPWLA 31st Annual Logging Symposium*, SPWLA-1990-BB.

Kashnikov YU.A., Ashihmin S.G. (2019). Rock mechanics in petroleum industry. Moscow: Gornaya kniga, 496 p. (In Russ.)

Kashnikov Yu.A., Shustov D.V., Kukhtinskii A.E. (2017). Geomechanical properties of the terrigenous reservoirs in the oil fields of Western Ural. *Neftyanoe khozyaystvo = Oil Industry*, 4, pp. 32–25. (In Russ.) <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-4-32-35>

King M.S. (1969). Static and dynamic elastic moduli of rocks under pressure. *The 11th U.S. Symposium on Rock Mechanics (USRMS)*, ARMA-69-0329.

Martin R.J., Haupt R.W. (1994). Static and Dynamic Elastic Moduli in Granite: The Effect of Strain Amplitude. *1st North American Rock Mechanics Symposium*, ARMA-1994-0473.

Rzhevskiy V.V., Novik G.Ya. (1978). Basis of the rocks physics. Moscow: Nedra, 390 p. (In Russ.)

State Standard 21153.8-88 Rocks. Method for determination of triaxial compressive strength (1988). Moscow, 17 p. (In Russ.)

State Standard 28985-91. Rocks. Method of determination of deformation characteristics under uniaxial compression (1991). Moscow, 11 p. (In Russ.)

Ulusay R. (Ed.) (2015). The ISRM Suggested Methods for Rock Characterization, Testing and Monitoring: 2007–2014. Springer Cham, XIII, 293 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-07713-0>

Ulusay R., Hudson J.A. (Eds.) (2007). The Complete ISRM Suggested Methods for Rock Characterization, Testing and Monitoring: 1974–2006. International Society of Rock Mechanics, Commission on Testing Methods, 628 p.

Zoback M.D. (2007). Reservoir Geomechanics. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 452 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511586477>

About the Authors

Denis V. Shustov – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Leading Researcher, Perm National Research Polytechnic University

29, Komsomolsky pr., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: denispstu@mail.ru

Yurii A. Kashnikov – Dr. Sci. (Engineering), Professor, Head of Mine Surveying, Geodesy and Geographic Information Systems Department, Perm National Research Polytechnic University

29, Komsomolsky pr., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: geotech@pstu.ru

Artem E. Kukhtinskii – Senior Researcher, Perm National Research Polytechnic University

29, Komsomolsky pr., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: artyom@pstu.ru

Artyom A. Efimov – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Perm National Research Polytechnic University

29, Komsomolsky pr., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: efymart@yandex.ru

*Manuscript received 1 March 2024;
Accepted 15 May 2024;
Published 30 June 2024*

Влияние геолого-технологических параметров на эффективность кислотных обработок в карбонатных коллекторах: экспериментальное и статистическое исследование

В.А. Новиков, Д.А. Мартюшев*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

Технология кислотного воздействия получила широкое распространение при разработке карбонатных залежей нефтяных месторождений. Практически каждая скважина в период своей эксплуатации подвергается кислотной обработке призабойной зоны, что обеспечивает в мировом масштабе миллионы тонн дополнительно добытой нефти. Несмотря на множество теоретических и практических исследований, посвященных этой технологии, до сих пор актуальной остается проблематика управления эффективностью кислотных обработок. В работе исследовано влияние известных и фиксирующихся в промысловых условиях геолого-технологических параметров на эффективность кислотного воздействия в карбонатных коллекторах. Проведены лабораторные исследования (в свободном объеме, фильтрационные и рентгенотомографические эксперименты) с использованием двух солянокислотных составов и образцов карбонатной горной породы одного геологического возраста нефтяных месторождений Пермского края. Кислотные обработки моделировались с варьированием технологических параметров (таких как объем, скорость и давление закачки кислотных составов, продолжительность их выдержки на реакцию с горной породой) при термодинамических условиях, соответствующих пластовым. В результате статистической обработки эмпирически полученных данных установлена определяющая роль технологических параметров для достижения положительного результата кислотного воздействия. Разработаны многомерные статистические модели, описывающие процесс формирования эффективности кислотных обработок в карбонатных коллекторах. Установлено, что эффективность стимуляции меняется прямо пропорционально увеличению давления нагнетания кислотного состава и объема используемого агента за счет развития червоточин. Эффективность воздействия при наличии в горной породе доломита существенно ниже, что требует увеличения темпов закачки кислотного состава и продолжительности его выдержки на реакцию для достижения наибольшего результата стимуляции. Таким образом, полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего управления эффективностью кислотных обработок в карбонатных коллекторах нефтяных месторождений.

Ключевые слова: кислотная обработка, карбонатный коллектор, лабораторные эксперименты, червоточина, скорость закачки кислоты, корреляционный анализ, пошаговый регрессионный анализ

Для цитирования: Новиков В.А., Мартюшев Д.А. (2024). Влияние геолого-технологических параметров на эффективность кислотных обработок в карбонатных коллекторах: экспериментальное и статистическое исследование. *Георесурсы*, 26(2), с. 76–91. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.2>

1. Введение

Ежегодное ухудшение структуры запасов, связанное со значительной выработкой насыщенных легкой и подвижной нефтью терригенных продуктивных пластов, требует от нефтедобывающих предприятий оперативных решений для поддержания проектных уровней добычи углеводородов, что прежде всего связано с активным вовлечением в разработку низкопроницаемых и неоднородных карбонатных коллекторов (Guo et al., 2020). В таких условиях одной из ключевых задач является повышение эффективности проведения геолого-технологических мероприятий (ГТМ), так как именно от результатов их реализации зависят не только степень и темпы выработки

запасов углеводородного сырья, но и рентабельность процесса нефтедобычи в целом (Шаталова и др., 2022).

Наиболее известной и повсеместно применяемой технологией интенсификации добычи нефти из карбонатных коллекторов является солянокислотная обработка (Мордвинов, 2011; Yoo et al., 2021; Альмохаммад и др., 2023). Несмотря на значительный объем теоретических и практических исследований, направленных на изучение взаимодействия солянокислотных растворов с горной породой, недостаточно изученными остаются вопросы планирования мероприятий и оценки их прогнозной эффективности в различных геолого-физических и технологических условиях с целью управления косвенно или напрямую эффективностью стимуляции.

Во многих работах отечественных и зарубежных ученых, например (Давлетшина и др., 2016; Shirazi et al., 2019; Козихин и др., 2021; Aljawad et al., 2021; Martyushev, Vinogradov, 2021; Alarji et al., 2022; Kalhori et al., 2022; Mohammadi, Shahbazi, 2023), отмечено существенное

* Ответственный автор: Дмитрий Александрович Мартюшев
e-mail: martyushevdi@inbox.ru

© 2024 Коллектив авторов

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

влияние на химизм и кинетику процесса кислотного воздействия на продуктивный пласт таких геолого-физических параметров, как состав и свойства горных пород и пластовых флюидов, термодинамических условий залежи. От технологии или дизайна проведения кислотной обработки также зависит образование сети дополнительных фильтрационных каналов в призабойной зоне пласта. Ряд исследователей (Глушенко, 2008; Харисов и др., 2011; Лутфуллин и др., 2022; Хузин, Хижняк, 2019; Jia et al., 2021; Adewunmi et al., 2022; Martyushev et al., 2022; Solomon et al., 2022; Alkathim et al., 2023) выделяют следующие основные технологические параметры, оказывающие влияние на результат кислотного воздействия: объем, скорость и давление закачки кислотного состава (КС); химические особенности используемой рецептуры (концентрация действующего вещества, специальные добавки); продолжительность этапа выдержки кислотного раствора на реакцию с горной породой. Указанные работы, как правило, посвящены лишь одному из перечисленных выше геолого-технологических факторов. Однако необходимо одновременно учитывать влияние всех факторов, чтобы воспроизвести сложный процесс кислотного воздействия в карбонатных коллекторах с положительным результатом.

Существует множество методов, позволяющих планировать мероприятия с кислотным воздействием и прогнозировать их эффективность: использование специализированных программных продуктов и симуляторов, привлечение аналогов, машинное обучение, построение деревьев решений и ряд других, опыт применения которых подробно описан в работах (Garrouch, Jennings, 2017; Галкин, Колтырин, 2019; Putilov et al., 2020; Казанцев, 2021; Новиков, 2021; Al-Arji et al., 2021; Jamaloei, 2021; Jia et al., 2021; Furui et al., 2022). Тем не менее для решения отмеченных прикладных задач наибольшее распространение получили метод аналогий и геолого-гидродинамическое моделирование (ГГДМ). Метод аналогий характеризуется простотой и оперативностью выполнения необходимых расчетов. Его суть заключается в определении усредненного коэффициента изменения продуктивности и/или прироста удельного дебита скважины по нефти/жидкости после кислотной обработки на основе опыта ранее проведенных мероприятий на окружающих скважинах или в схожих геолого-физических условиях других месторождений (Галкин, Колтырин, 2019; Новиков, 2021). Прогностическая способность метода невысокая, что обусловлено недостаточным учетом влияющих на результат мероприятия факторов, в частности технологических параметров.

Другим распространенным методом прогнозирования эффективности ГТМ, в том числе и кислотных обработок, является использование гидродинамических симуляторов (Putilov et al., 2020; Казанцев, 2021; Jamaloei, 2021). Этот инструмент предоставляет исследователю возможность проводить оценку воздействия на пласт с визуализацией его геологического строения и учетом локализации остаточных запасов нефти и интерференции близлежащих скважин. Однако процесс моделирования кислотных обработок осложнен отсутствием специальных ключевых слов: включение мероприятия в модель выполняется посредством изменения скин-фактора. При этом

в низкопроницаемых карбонатных коллекторах из-за большой продолжительности проведения гидродинамических исследований скважин в условиях слабого притока нередко снимаются «недовосстановленные» кривые восстановления давления (уровня), интерпретация которых приводит к получению ложных значений скин-фактора (Новиков, 2021). Как следствие, результаты моделирования кислотного воздействия, выраженные в виде прироста добычи нефти, могут оказаться как завышенными, так и заниженными, что не позволяет принять решение о включении соответствующего мероприятия в адресную программу. Другим недостатком использования ГГДМ при оценке эффективности ГТМ является необходимость значительных трудозатрат на адаптацию скважин – объектов воздействия, в связи с чем применение симуляторов преимущественно ограничивается для оценки эффективности высокотратных и рискованных операций, например бурения боковых стволов.

Таким образом, анализ ранее выполненных теоретических исследований позволил отметить их основную направленность на изучение конкретных геолого-физических или технологических параметров, в той или иной степени оказывающих влияние на эффективность кислотных обработок, комплексное влияние геолого-технологических параметров на результат стимуляции не рассматривалось. Применяющийся инструментарий для планирования и прогнозирования эффективности кислотных обработок не позволяет принимать однозначные решения как при выборе скважин-кандидатов, так и при оценке потенциального результата мероприятий, что обусловлено либо упрощенностью метода (метод аналогий), либо «закрытостью» симуляторов и их высокой чувствительностью к исходным данным в условиях неопределенности (ГГДМ). Таким образом, целью настоящей работы является экспериментальное и статистическое исследование влияния известных и доступных в промысловых условиях геолого-технологических параметров (в том числе комплексного) на результат кислотных обработок.

2. Геолого-физическая характеристика продуктивных отложений

Исследование выполнено на примере карбонатных отложений башкирско-серпуховского геологического возраста (C2b–C1s), содержащих более 20% остаточных извлекаемых запасов нефти и распространенных более чем на 50 месторождениях Пермского края, с совершенствованием технологий разработки которых связаны перспективы развития нефтедобывающих предприятий региона. Геолого-физическая характеристика данных нефтяных пластов представлена в табл. 1.

Продуктивные пласты сложного геологического строения, неоднородные, что подтверждается их существенной расчлененностью (в среднем 9,3 ед.) и невысокими значениями коэффициента песчаности (0,30 д. ед.). По проницаемости коллектора слабо- и среднепроницаемые (в среднем $86 \cdot 10^{-3}$ мкм²), по пористости – среднепористые (13,7%). Пластовые нефти легкие (830 кг/м³), парафинистые (3,9%), маловязкие (8,7 мПа·с).

Горные породы сложены в различной степени доломитизированными известняками, в том числе локально плотными и заглинизированными, отмечаются включения

Параметр	Значение
Глубина залегания кровли пласта, м	(969–2056)/1336
Начальное пластовое давление, МПа	(9,9–22,0)/14,1
Пластовая температура, °С	(17,3–36,4)/23,7
Нефтенасыщенная толщина пласта, м	(0,8–16,8)/4,8
Проницаемость, $\times 10^{-3}$ мкм ²	(2–579)/86
Пористость, %	(9,0–19,0)/13,7
Коэффициент песчаности, д. ед.	(0,11–0,69)/0,30
Расчлененность, ед.	(1,0–29,0)/9,3
Плотность пластовой нефти, кг/м ³	(650–981)/830
Динамическая вязкость пластовой нефти, мПа·с	(0,7–34,7)/8,7
Давление насыщения нефти газом, МПа	(3,4–20,0)/9,6
Газосодержание, м ³ /т	(9,6–426,9)/64,9
Содержание парафина, %	(1,0–6,7)/3,9

Табл. 1. Геолого-физическая характеристика башкирско-серпуховских продуктивных пластов нефтяных месторождений Пермского края. Примечание: в числителе указан интервал изменения значений параметра, в знаменателе – среднее значение

железосодержащих и сульфатосодержащих минералов. На рис. 1 представлено схематичное расположение ряда нефтяных месторождений на карте Пермского края с визуализацией особенностей пустотного пространства горной породы башкирско-серпуховских отложений, изученных с помощью рентгеновской компьютерной томографии (Мартюшев, Новиков, 2020; Martyushev et al., 2022).

По типу пустотного пространства коллектора преимущественно поровые (Баклановское, Батырбайское, Сибирское месторождения и др.), при этом встречаются локальные участки с развитием естественной трещиноватости (Гагаринское месторождение), микротрещиноватости (Озерное и Юрчукское месторождения) и с неравномерным распределением пористости (месторождение им. Сухарева), что более характерно для нефтяных месторождений, приуроченных к северной части Пермского края (Лузина, Кривошеков, 2012).

3. Материалы и методы

3.1. Образцы керн и технологические жидкости

Для проведения фильтрационных исследований отобраны 35 стандартных цилиндрических образцов керн карбонатных отложений C2b-C1s из продуктивной части разреза 12 месторождений Пермского края: Баклановского (условное обозначение – Бак), Батырбайского (Бат), Гагаринского (Г), Ильичевского (И), им. Сухарева (Сух), Кокуйского (К), Маговского (М), Озерного (О), Сибирского (Сиб), Чураковского (Ч), Шумовского (Ш) и Юрчукского (Ю). Перед проведением экспериментов предварительно выполнена очистка образцов с помощью экстрактора Сокслета, определены абсолютная проницаемость и пористость, проведено насыщение керн пластовой водой в течение 24 ч, что соответствует подходам, описанным в исследованиях (Zhang et al., 2021; Martyushev, Vinogradov, 2021).

В нашей ранней работе (Мартюшев, Новиков, 2020) с помощью карбонатомера КМ-04М (ООО НПФ «Геосфера», Россия) определен минералогический состав горных пород карбонатных отложений C2b-C1s, причем



Рис. 1. Схематичное расположение нефтяных месторождений на карте Пермского края с отмеченными особенностями строения пустотного пространства коллекторов (карбонатные пласты C2b-C1s)

для каждого месторождения выполнялось не менее 12 определений, что обеспечило достоверное представление о среднем содержании кальцита, доломита и нерастворимых минералов (кварца, аргиллита, алевролита и др.). Результаты обобщены и представлены на рис. 2, отметим широкий диапазон изменения содержания каждого из компонентов горной породы рассматриваемых месторождений Пермского края: кальцит – 10,8–93,7%, доломит – 0,0–77,1%, нерастворимые минералы – 4,2–45,8%.

Для проведения лабораторных экспериментов использовали два кислотных состава КС₁ и КС₂ (реальные названия агентов и их производители не указаны в связи с конфиденциальностью данной информации), получившие наибольшее распространение на территории Пермского края и применяющиеся в промышленных объемах в настоящее время (Martyushev et al., 2022). Технические характеристики кислотных составов приведены в табл. 2. Содержание HCl в растворах КС₁ и КС₂, используемых в лабораторных экспериментах, составляло 12,7 и 12,5 мас. % соответственно. Заметим, что КС₂ содержит ряд высокоэффективных целевых добавок – понизители межфазного поверхностного натяжения на границе «кислотный состав – нефть», диспергаторы парафинов и глин, стабилизаторы ионов железа, конкретные марки и количественное содержание которых не разглашаются производителем.

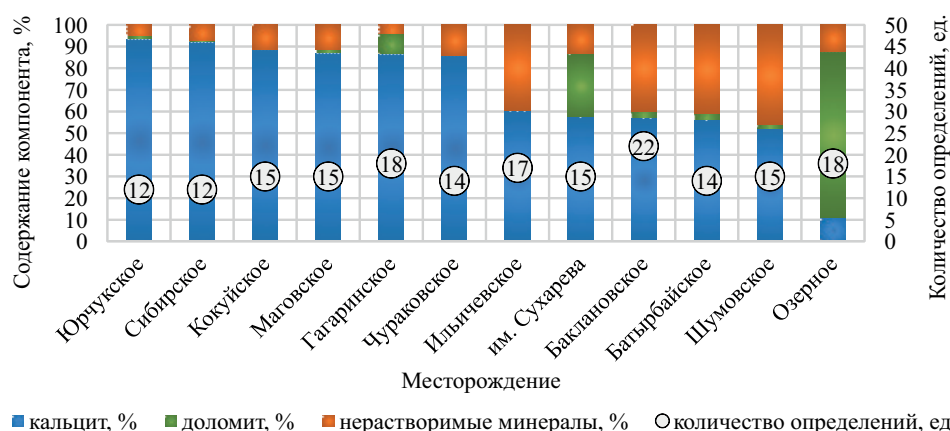


Рис. 2. Минералогический состав горной породы нефтяных месторождений Пермского края (карбонатные отложения C2b-C1s)

Показатель	КС ₁	КС ₂
Массовая доля хлористого водорода, мас. %	10,5–14,5	10,5–14,0
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1040–1090	1040–1080
Скорость растворения мрамора при 20 °С, г/(м ² ·мин)	455	220
Скорость растворения стали при 20 °С, г/(м ² ·ч)	0,20	0,20
Внешний вид	Прозрачная жидкость от бесцветной до темно-коричневого цвета	Прозрачная жидкость от бесцветной до коричневого цвета
Компонентный состав	Водный раствор соляной кислоты Ингибитор коррозии Поверхностно-активное вещество Стабилизатор железа	Водный раствор соляной кислоты Ингибитор коррозии Поверхностно-активное вещество Высокоэффективные целевые добавки

Табл. 2. Технические характеристики кислотных составов КС₁ и КС₂

В качестве моделей нефти и пластовой воды брались реальные флюиды с физико-химическими свойствами, соответствующими условиям башкирско-серпуховских отложений Пермского края (табл. 3 и 4). Используемая нефть является легкой, маловязкой, высокосмолистой и парафинистой, пластовая вода – слабокислая, хлоркальциевого типа, с общей минерализацией 234 г/л.

3.2. Лабораторные исследования

В работах (Давлетшина и др., 2016; Shirazi et al., 2019; Martyushev, Vinogradov, 2021; Kalhori et al., 2022; Mohammadi, Shahbazi, 2023) отмечено, что несовместимость кислотного состава и пластовых флюидов может привести к закупорке пустотного пространства коллектора. Для определения совместимости кислотных составов КС₁ и КС₂ с нефтью и пластовой водой нами проведены эксперименты в свободном объеме по методике, описанной в работе (Martyushev, Vinogradov, 2021). В ходе опытов с нефтью кислотные составы и флюид смешивали в объемных соотношениях 25:75, 50:50, 75:25 (общий объем пробы – 15 мл) лопастной мешалкой с числом оборотов 500–600 об./мин и помещали в термошкаф при температуре, соответствующей пластовой (30 °С). После часовой выдержки визуально оценивали состояние смеси на предмет расслоения фаз и наличия осадка, после чего смесь фильтровали через мелкодисперсное сито (100 меш) с фиксацией осадка или его отсутствия. По аналогии исследовали совместимость и с пластовой водой с той

лишь разницей, что смесь пропускали не через сито, а фильтровальную бумагу.

При изучении кислотных составов для определения технологии их эффективного применения распространение получили фильтрационные эксперименты на образцах керна (Хижняк и др., 2013; Martyushev et al., 2022). Использование современного оборудования позволяет проводить такие исследования в условиях, максимально приближенных к скважинным. В настоящей работе фильтрационные опыты выполнялись на установках высокого давления AFS-300 (Temco, Inc., США) и УИК-5ВГ (ООО «Гло-Бел Лаборатория», Россия) при термобарических условиях, соответствующих реальным в карбонатных отложениях C2b–C1s нефтяных месторождений Пермского края (принятое пластовое давление – 20 МПа, температура – 30 °С). Алгоритм проведения экспериментов детально описан в работе (Novikov et al., 2022), включает в себя следующие этапы:

- подготовленные образцы горной породы с 100%-ной водонасыщенностью закрепляются в кернодержателе, насыщаются моделью нефтью путем ее прокачки со скоростью 1 см³/мин в количестве не менее трех поровых объемов до момента полного прекращения выхода пластовой воды из образца;
- имитируется движение флюида в системе «пласт – скважина» (прямое направление фильтрации модели нефти), выполняется определение фазовой проницаемости по модели нефти до кислотного

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	810
Динамическая вязкость, мПа·с	2,8
Температура начала кипения, °С	49,0
Температура плавления парафина, °С	56,6
Сера, мас. %	1,2
Смолы, мас. %	12,2
Асфальтены, мас. %	2,8
Парафин, мас. %	3,2

Табл. 3. Свойства пластовой нефти

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	1161
Динамическая вязкость, мПа·с	1,5
Общая минерализация, г/л	234
Водородный показатель (рН)	5,7
Химический состав, мг/л:	
Na ⁺ +K ⁺	65475
Ca ²⁺	16339
Mg ²⁺	5571
Cl ⁻	143458
HCO ₃ ⁻	442
SO ₄ ²⁻	734
NH ₄ ⁺	402
Br ⁻	911
J ⁻	23
B ³⁺	144
Sr ²⁺	278

Табл. 4. Свойства пластовой воды

воздействия (k_1) в условиях наличия остаточной водонасыщенности в образце керна;

- прокачивается проектный объем кислотного состава в обратном направлении (имитация движения агента в системе «скважина – пласт»), при необходимости выполняется выдержка раствора в образце керна на реакцию;
- имитируется освоение скважины (прямая фильтрация модели нефти через образец до полного выхода кислотного состава и продуктов реакции), выполняется определение фазовой проницаемости по модели нефти после кислотного воздействия (k_2).

Кроме того, на протяжении всех фильтрационных исследований фиксируются перепады давления, расходы технологических жидкостей и время.

Оценка эффективности моделирования кислотной обработки производится на основании коэффициента изменения проницаемости образца горной породы β , который рассчитывается по следующей формуле:

$$\beta = \frac{k_2}{k_1} \quad (1)$$

Моделирование кислотных обработок проводилось на 35 стандартных образцах керна отложений С2b–С1s нефтяных месторождений Пермского края с прокачкой различных объемов агентов КС₁ и КС₂ (1; 2; 4 поровых объемов), продолжительностью выдержки на реакцию

(0; 2; 4; 6 ч), объемной скоростью (1–20 см³/мин) и максимальным давлением (0,05–14,96 МПа) закачки агентов.

Для визуализации и изучения микроструктуры образцов горной породы до и после кислотного воздействия использовалась технология рентгеновской компьютерной томографии – эффективного метода неразрушающего контроля при изучении пористых и трещинных сред, области применения которого описаны в работах (Machado et al., 2015; Ефимов и др., 2016).

3.3. Методы математической статистики

Для оценки влияния различных геолого-технологических параметров на результат кислотного воздействия в карбонатных коллекторах проведена интерпретация результатов лабораторных экспериментов на керне с помощью методов математической статистики. В работах (Галкин и др., 2019; Ponomareva et al., 2021) отмечена высокая степень успешности применения данных методов анализа при решении различных задач в области разработки месторождений углеводородов и эксплуатации скважин.

Анализ различий в выделяемых в ходе исследования группах данных выполнялся с применением t -критерия Стьюдента и U -критерия Манна – Уитни при заданном уровне статистической значимости $p = 0,05$ (Mann, Whitney, 1947; Ponomareva et al., 2021). Отметим главное достоинство U -критерия Манна – Уитни в качестве контрольного метода анализа: его использование не требует наличия нормального распределения наблюдений в сопоставляемых группах в отличие от t -критерия Стьюдента, что крайне важно при анализе эмпирических данных (Mann, Whitney, 1947).

Для установления связей между различными параметрами использовался корреляционный анализ, в ходе которого вычислялись значения коэффициента корреляции Пирсона r при заданном уровне значимости $p = 0,05$. Этот метод позволяет охарактеризовать тесноту связи между зависимой переменной (показателем эффективности кислотной обработки) и независимыми переменными (рядом геолого-технологических параметров), а также непосредственно между самими независимыми переменными (Галкин и др., 2019; Пономарева, Галкин, 2020; Ponomareva et al., 2021). В настоящей работе в качестве показателя эффективности воздействия брался коэффициент изменения проницаемости образца горной породы после обработки (β , ед.), геолого-технологических параметров – прокачанный объем кислотного состава (V_a , поровые объемы); продолжительность выдержки кислотного состава на реакцию с горной породой (T_p , ч); объемная скорость закачки кислотного состава (v_p , см³/мин); максимальное давление закачки кислотного состава (P_p , МПа); открытая пористость (m , %); фазовая проницаемость по модели нефти до кислотной обработки (k_1 , $\times 10^{-3}$ мкм²); среднее содержание в горной породе кальцита (C_c , %), доломита (C_d , %) и нерастворимых минералов (C_{im} , %) соответственно. За содержания компонентов горной породы для каждого образца керна в настоящей работе принимаются значения, определенные с помощью карбонатомера КМ-04М и представленные на рис. 2. Вычисленные коэффициенты r объединялись в единую корреляционную

матрицу, представляющую собой таблицу, где на пересечении соответствующих строк и столбцов отмечены связи (с указанием величины и направления влияния) между интересующими параметрами (Ropomareva et al., 2021).

Для описания процесса формирования эффективности кислотного воздействия применялся пошаговый регрессионный анализ, нашедший широкое применение при решении схожих прикладных задач (Галкин, Колтырин, 2019; Новиков, 2021). В настоящей работе применение метода сводилось к получению многомерной зависимости между показателем эффективности кислотной обработки и группой геолого-технологических параметров (их перечень соответствует используемому при корреляционном анализе). На первом шаге в статистическую модель заносится параметр, оказывающий наибольшее влияние на прогнозируемый показатель, на втором – оказывающий меньшее влияние, чем предыдущий, но большее, чем все остальные параметры в анализируемой выборке. Последовательное включение параметров позволяет сформировать полную многомерную зависимость, включающую в себя все геолого-технологические параметры, оказывающие влияние на величину показателя эффективности (Галкин, Колтырин, 2019; Галкин и др., 2019). Коэффициенты регрессии для каждого из параметров в многомерной модели определяются с помощью метода наименьших квадратов. По мере включения в модель новых параметров оценивается их общий вклад в показатель ее достоверности, а именно коэффициент множественной корреляции R при заданном уровне значимости $p = 0,05$. Статистические модели позволяют обосновать условия для эффективного воздействия на карбонатную горную породу: знак при каждом геолого-технологическом параметре в полученном многомерном выражении (плюс или минус) указывает направление влияния того или иного параметра (положительное или прямое, отрицательное или обратное) на показатель эффективности стимуляции.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Исследования в свободном объеме

Результаты исследований в свободном объеме, характеризующие совместимость кислотных составов KC_1

и KC_2 с пластовыми флюидами, представлены на рис. 3 и 4. В ходе опытов с пластовой нефтью (рис. 3) для всех объемных соотношений кислотных составов и флюида (25:75, 50:50, 75:25) произошло полное расслоение исследуемых проб без образования каких-либо высоковязких эмульсий, сгустков или прочих осадков, что фиксировалось как визуально, так и после прохождения полученных смесей через мелкодисперсное сито.

В экспериментах с пластовой водой (рис. 4) при взаимодействии с кислотными составами для всех объемных соотношений технологических жидкостей критических отклонений в виде образования хлопьев, помутнения растворов или выпадения твердого осадка не отмечено, что подтверждает анализ остатка на бумажных фильтрах.

4.2. Фильтрационные эксперименты на образцах керна

Результаты фильтрационных экспериментов на образцах керна карбонатных отложений C2b–C1s нефтяных месторождений Пермского края представлены в табл. 5. Коэффициент изменения проницаемости β меняется в широком диапазоне: от 0,4 до 56160,5 ед., в среднем составляя 5283 ед. Снижение фазовой проницаемости по нефти отмечено лишь для трех образцов керна (8,6% от всей выборки). Причиной этого стала закупорка пустотного пространства сульфатосодержащими продуктами реакции, что связано с особенностями минералогического состава отдельных образцов горной породы и описывалось ранее при проведении подобных исследований в работах (Мартюшев, Новиков, 2020; Martyushev et al., 2022).

Согласно полученным результатам, только часть экспериментов (20 опытов, или 57,1%) характеризуется образованием сквозного канала фильтрации (червоточины) с прорывом кислотного состава из обратного торца цилиндра, сопровождаемого существенным увеличением проницаемости (в среднем – более чем в 9000 раз). Развитие червоточин происходило после прокачки кислотного состава в поровых объемах от 0,4 до 1,7 д. ед. (в среднем 0,6 д. ед.), тем не менее через образцы прокачивался весь проектный объем (1–4 поровых объемов) с соответствующей выдержкой на реакцию (от 0 до 6 ч), что теоретически

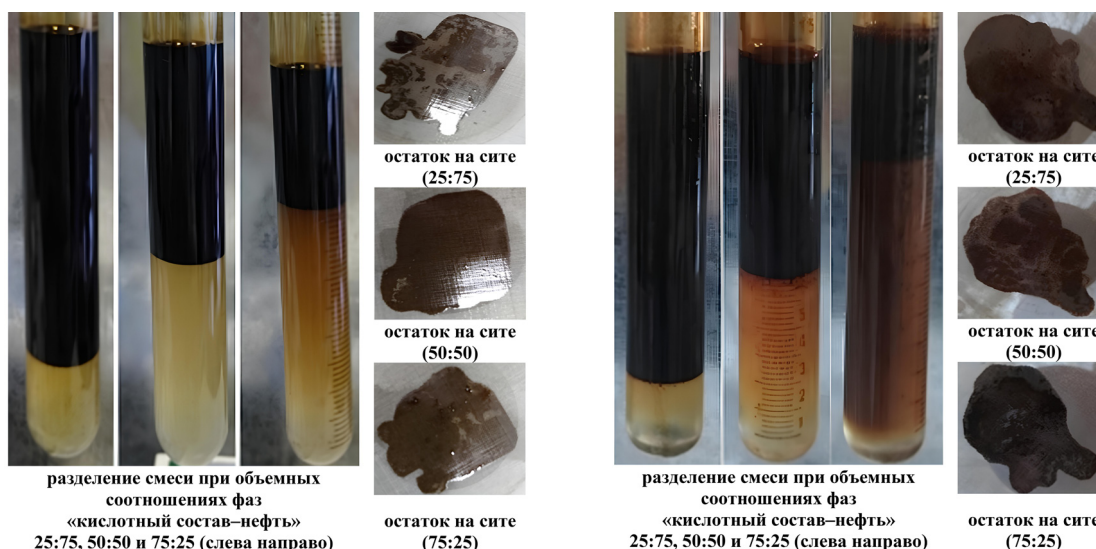


Рис. 3. Результаты экспериментов по определению совместимости кислотных составов с пластовой нефтью: а) KC_1 ; б) KC_2

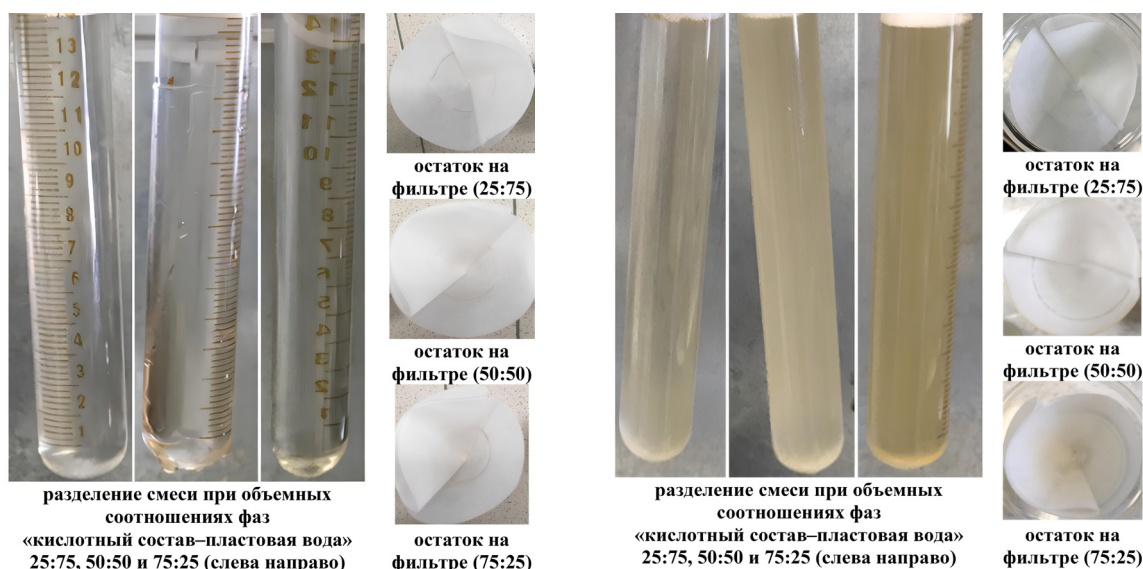


Рис. 4. Результаты экспериментов по определению совместимости кислотных составов с пластовой водой: а) KC_1 ; б) KC_2

должно способствовать расширению каналов фильтрации в поперечном сечении и имитировать условия кислотной обработки в промысловых условиях (на реальных скважинах выполняется закачка в пласт всего проектного объема кислотного раствора).

Типовая структура пустотного пространства образца керна после моделирования кислотной обработки с прорывом агента воздействия представлена на рис. 5 на примере цилиндра № 19М, для которого получено наибольшее значение β – более 56 000 ед. Образование выраженной червоточки произошло после прокачки 0,56 поровых объемов кислотного состава KC_1 , всего закачано два поровых объема агента при шестичасовой выдержке на реакцию.

Для второй группы образцов керна (15 опытов, или 42,9%) получены менее результативные данные: коэффициент изменения проницаемости β в среднем составил только 36,1 ед. Для этой группы цилиндров характерно поверхностное растворение входного торца горной породы без глубокого проникновения кислотного состава, не оказывающее существенного влияния на изменение проницаемости карбонатной горной породы.

На рис. 6 представлена томограмма цилиндра № 3Сух после прокачки одного порового объема кислотного состава KC_1 и двухчасовой выдержки на реакцию, на ней показано типовое строение пустотного пространства горной породы второй группы образцов. Образовавшийся канал фильтрации имеет незначительные длину и раскрытость, значение β составило всего 2,4 ед. Отметим, что 10 из 15 опытов (66,7%) выполнено с прокачкой только одного порового объема кислотного состава, увеличение порового объема может способствовать развитию червоточки (Козихин и др., 2021; Novikov et al., 2022).

В целом на основе полученных данных нельзя однозначно выделить геолого-технологические параметры, приводящие к высокой или низкой эффективности кислотного воздействия в карбонатных коллекторах нефтяных месторождений. Для изучения механизма формирования эффективности, получения конкретных выводов и управления процессом стимуляции необходимы обобщение и анализ результатов выполненных исследований

с применением математического аппарата, а именно статистических методов.

4.3. Обработка и анализ результатов фильтрационных экспериментов

4.3.1. Анализ результатов фильтрационных экспериментов с применением методов математической статистики (вся выборка)

На начальном этапе рассмотрена вся выборка результатов фильтрационных экспериментов, включающая в себя 35 наблюдений. Из работ (Глуценко, 2008; Харисов и др., 2011; Хузин, Хижняк, 2019) известно, что на эффективность кислотного воздействия существенное влияние может оказывать используемая рецептура раствора. Чтобы это подтвердить, проведен сравнительный анализ результатов экспериментов с определением t -критерия Стьюдента и U -критерия Манна – Уитни при заданном уровне значимости $p = 0,05$ (табл. 6). Полученные выборки для KC_1 и KC_2 приблизительно равного объема и включают 19 и 16 наблюдений (N_1 и N_2 соответственно). Расчеты, выполненные с помощью этих методов сравнительного анализа, показали, что средние значения показателя β , полученные после закачки кислотных составов KC_1 и KC_2 , не являются статистически различными ($p = 0,128–0,987$ при критическом значении, равном 0,05). Это позволяет в данном конкретном случае однозначно исключить фактор используемого состава (KC_1 или KC_2) как влияющий на результат применительно к рассматриваемым объектам и исследовать всю выборку полученных результатов целиком в составе единой группы.

Для выделения основных зависимостей между рассматриваемыми нами параметрами построена корреляционная матрица для всей выборки проведенных экспериментов на керне (табл. 7). Статистически значимые корреляции (при $p < 0,05$) между показателем эффективности кислотной обработки β и группой геолого-технологических параметров не выявлены, при этом установлены статистически значимые связи непосредственно между геолого-технологическими параметрами (всего восемь «пар» корреляций, их них прямые – три, обратные – пять). Прямые зависимости отмечены между

№ образца керна	L , мм	D , мм	m , %	$k_a, \times 10^{-3}$ мкм ²	Кислотный состав	V_a , поровые объемы	T_r , ч	v_i , см ³ /мин	P_i , МПа	$k_1, \times 10^{-3}$ мкм ²	$k_2, \times 10^{-3}$ мкм ²	Прорыв КС	β , ед.
1Ю	35,0	29,4	13,7	71,5	KC1	1	2	6	0,54	60,9	83536,7	да	1371,7
2Сух	30,0	30,0	21,9	1868,7	KC1	1	0	20	0,11	1587,0	6879,9	нет	4,3
3Сух	30,0	30,0	17,7	182,8	KC1	1	2	15	0,59	148,5	354,2	нет	2,4
4Ю	35,4	29,4	13,1	17,3	KC1	1	4	10	1,91	16,1	3585,9	нет	222,7
5Сух	30,0	30,0	19,0	372,5	KC1	2	0	20	0,33	340,4	10041,8	нет	29,5
6О	30,0	30,0	13,0	13,0	KC1	2	6	10	1,38	10,4	9,5	нет	0,9
7Г	33,8	29,3	5,1	26,4	KC1	4	0	5	4,38	19,2	7,2	нет	0,4
8Г	35,6	29,5	3,6	1,0	KC1	4	2	3	6,63	0,8	5,5	нет	7,1
9Ю	35,0	29,4	18,4	66,3	KC2	1	0	5	0,22	57,3	62529,7	да	1091,3
10Сух	30,0	30,0	19,9	608,8	KC2	1	0	15	0,15	541,1	9783,4	нет	18,1
11Г	35,1	29,5	4,3	0,1	KC2	1	2	2	14,96	0,0	0,3	нет	6,6
12Сух	30,0	30,0	18,0	212,8	KC2	1	2	15	0,32	188,0	460,3	нет	2,4
13Ю	35,4	29,4	12,5	7,7	KC2	1	6	5	0,39	5,7	27236,3	да	4795,1
14Сух	30,0	30,0	16,9	113,0	KC2	1	6	10	0,75	97,3	311,4	нет	3,2
15О	36,0	29,2	20,1	17,9	KC2	1	6	5	0,96	15,2	14217,7	да	935,4
16О	35,9	29,2	19,8	30,8	KC2	2	4	2	1,17	27,3	32631,7	да	1195,3
17О	30,0	30,0	12,3	8,7	KC2	2	6	2	1,95	8,2	18837,1	да	2297,2
18М	35,5	29,4	13,5	5,3	KC1	1	6	10	5,63	2,2	19095,1	да	8562,8
19М	35,0	29,4	11,5	1,4	KC1	2	6	8	9,53	0,6	30888,3	да	56160,5
20М	34,9	29,4	10,1	120,0	KC2	2	2	5	0,20	110,0	27885,6	да	253,5
21М	35,8	29,3	15,6	17,4	KC2	2	6	10	1,11	10,9	52004,3	да	4771,0
22Сиб	35,1	29,4	6,8	0,31	KC2	4	6	4	2,56	0,3	2174,6	да	7129,7
23Бат	26,0	24,9	27,9	557,7	KC2	2	2	5	0,05	517,1	129633,0	да	250,7
24Бак	25,5	25,1	24,3	136,4	KC1	4	2	5	0,20	79,4	76662,6	да	965,5
25Бак	25,6	25,1	24,9	132,9	KC2	2	2	5	0,28	73,5	24742,9	да	336,6
26Бак	25,5	25,1	14,4	79,2	KC2	4	4	5	0,29	49,5	24839,8	да	501,8
27Ш	25,8	25,2	10,1	21,7	KC1	4	6	2	0,40	10,1	13577,1	да	1344,3
28К	30,3	30,1	9,8	14,6	KC1	1	4	8	0,89	9,2	837,0	нет	91,0
29Ч	31,6	29,2	8,5	10,1	KC2	4	2	8	8,81	5,1	2,6	нет	0,5
30Ч	29,8	30,5	8,9	5,0	KC1	4	0	5	0,80	1,8	50786,0	да	28855,7
31И	29,5	29,7	12,0	119,9	KC1	1	2	15	0,12	76,2	11550,0	нет	151,7
32И	28,6	29,8	2,2	1,4	KC1	1	0	1	1,13	0,0	0,0	нет	0,4
33И	29,7	29,7	6,4	1,2	KC1	4	4	3	1,17	0,6	2748,0	да	4382,8
34И	28,1	29,8	9,3	0,7	KC1	4	2	2	1,99	0,4	19500,0	да	54621,8
35И	29,3	29,7	7,9	0,9	KC1	2	4	1	2,56	0,7	2987,0	да	4539,5

Табл. 5. Результаты фильтрационных экспериментов на образцах керна нефтяных месторождений Пермского края. Примечание: L – длина образца керна, мм; D – диаметр образца керна, мм; m – открытая пористость образца, %; k_a – абсолютная проницаемость образца, $\times 10^{-3}$ мкм²; V_a – прокачанный объем КС, поровые объемы; T_r – продолжительность выдержки КС на реакцию с горной породой, ч; v_i – объемная скорость закачки КС, см³/мин; P_i – максимальное давление закачки КС, МПа; k_1, k_2 – начальная фазовая проницаемость образца по модели нефти и после кислотного воздействия соответственно, $\times 10^{-3}$ мкм²; β – коэффициент изменения проницаемости образца после кислотной обработки, ед.

объемной скоростью закачки со значениями открытой пористости ($r = 0,42$) и начальной фазовой проницаемостью горной породы по модели нефти ($r = 0,59$), а также между значениями последних параметров друг с другом ($r = 0,47$). Обратные значимые корреляции выделены между прокачанным объемом кислотного состава и объемной скоростью его нагнетания ($r = -0,42$); открытой пористостью с давлением закачки раствора ($r = -0,49$) и содержанием кальцита в горной породе ($r = -0,37$); продолжительностью выдержки агента на реакцию и начальной фазовой проницаемостью горной породы по модели нефти ($r = -0,39$); содержанием в горной породе кальцита и доломита ($r = -0,84$).

Как можно видеть из полученных результатов, одна часть зависимостей не противоречит известным представлениям в области геологии и разработки нефтяных месторождений (например, прямая пропорциональность между значениями пористости и проницаемости), другая часть недостаточно очевидна (например, обратная пропорциональность продолжительности выдержки кислоты на реакцию от значения начальной фазовой проницаемости горной породы по нефти), что требует привлечения дополнительных методов анализа. Кроме того, корреляционный анализ позволяет выделять только отдельные прямые или обратные связи между исследуемыми параметрами без выделения их комплексного

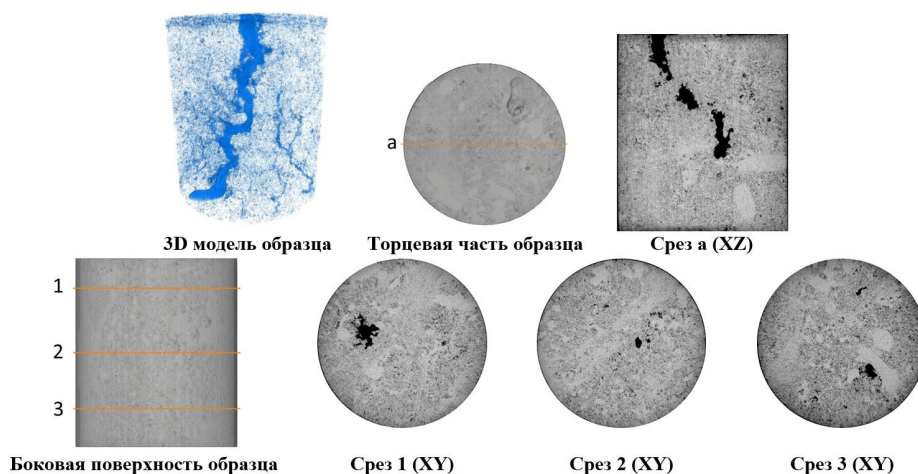


Рис. 5. Томограмма образца ядра № 19М после моделирования кислотной обработки

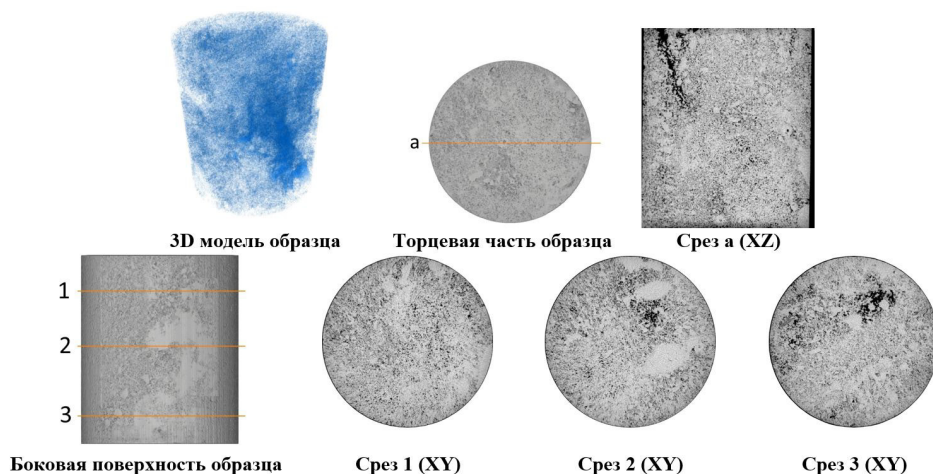


Рис. 6. Томограмма образца ядра № 3Сух после моделирования кислотной обработки

Параметр	N_1	N_2	Среднее значение (применение KC_1)	Среднее значение (применение KC_2)	$\frac{t}{p}$	$\frac{U}{p}$
β , ед.	19	16	$8490,268 \pm 17823,880$	$1474,281 \pm 2176,800$	$1,561/0,128$	$151,0/0,987$

Табл. 6. Сопоставление результатов фильтрационных экспериментов с использованием кислотных составов KC_1 и KC_2

Параметр	β	V_a	T_r	v_i	m	P_i	k_1	C_c	C_d	C_{im}
β	1,00	0,26	0,10	-0,16	-0,19	0,25	-0,16	0,16	-0,21	0,08
V_a		1,00	-0,01	-0,42	-0,32	0,11	-0,25	0,06	-0,25	0,32
T_r			1,00	-0,24	-0,07	0,08	-0,39	-0,21	0,24	-0,05
v_i				1,00	0,42	-0,22	0,59	0,00	0,14	-0,25
m					1,00	-0,49	0,47	-0,37	0,31	0,12
P_i						1,00	-0,24	0,32	-0,14	-0,31
k_1							1,00	-0,11	0,12	-0,02
C_c								1,00	-0,84	-0,30
C_d									1,00	-0,27
C_{im}										1,00

Табл. 7. Корреляционная матрица параметров (вся выборка экспериментов). Примечание: красным цветом выделены статистически значимые корреляции ($p < 0,05$)

(единовременного) влияния на зависимую переменную, в данном случае на коэффициент β . Поэтому для установления эффективности кислотного воздействия (показателя β) используется пошаговый регрессионный анализ, позволяющий получить многомерную модель, комплексно учитывающую весь спектр влияющих геолого-технологических параметров. Для полной выборки экспериментов на карбонатных цилиндрах ($N = 35$) многомерная модель для показателя эффективности β имеет следующий вид (при $R = 0,342$; $p = 0,136$):

$$\beta^{M1} = 2542,62 \cdot V_a + 918,00 \cdot P_i - 2118,58 \quad (2)$$

где V_a – прокачанный объем кислотного состава, P_i – максимальное давление закачки. Эти параметры оказывают положительное влияние на результат кислотной обработки. Величина коэффициента множественной корреляции по мере включения указанных геолого-технологических параметров изменялась следующим образом: $R = 0,262$; $0,342$. Известно, что любая статистическая модель имеет границы применимости, обусловленные диапазоном изменения параметров, используемых при ее разработке. Для модели (2) установлены следующие границы: по V_a – 1–4 поровых объемов; по P_i – 0,05–14,96 МПа.

Графическое представление прогностической способности модели (2) дано на рис. 7. Данная модель низкого качества, статистически незначима ($p > 0,05$), что исключает ее использование для описания показателя β применительно к рассматриваемой группе экспериментов на образцах керна.

В ходе исследования причин, обуславливающих низкую прогностическую способность выражения (2), выполнен сравнительный анализ групп экспериментов с прорывом кислотного состава, т. е. с образованием червоточин в карбонатных цилиндрических образцах горной

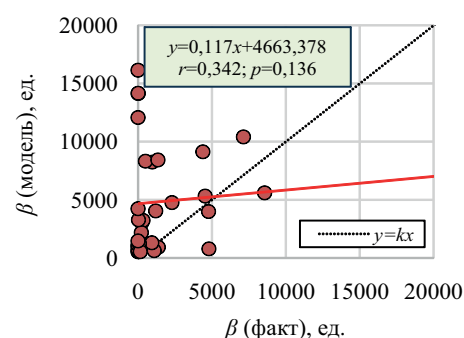


Рис. 7. Сопоставление фактических и модельных значений β (вся выборка экспериментов)

породы, и без прорыва. Результаты сравнительного анализа с применением t -критерия Стьюдента и U -критерия Манна – Уитни представлены в табл. 8. Значения показателя эффективности кислотной стимуляции β в близких по количеству наблюдений группах экспериментов по признаку прорыва агента (20 и 15 опытов) существенно отличаются, что подтверждается полученными статистическими оценками. Так, среднее значение β для группы с развитием червоточин составляет 9218,1 ед. против 36,1 ед. для группы с поверхностным растворением горной породы при уровне значимости $p = 0,045$ и менее 10^{-7} . Полученные результаты могут быть обусловлены различным диапазоном значений, которые принимают геолого-технологические параметры, например продолжительность выдержки кислотного состава на реакцию T_r и объемная скорость закачки агента v_i , средние значения которых также статистически различны ($p = 0,027$ – $0,037$ и $0,001$ – $0,006$ соответственно). Следует выделить и геолого-технологические параметры, не имеющие статистически значимых различий по результатам оценки

Параметр	N_1	N_2	Среднее значение для группы экспериментов с прорывом кислотного состава	Среднее значение для группы экспериментов без прорыва кислотного состава	$\frac{t}{p}$	$\frac{U}{p}$
β			9218,1	36,1	2,083 0,045	0,0 < 10^{-7}
V_a			2,5	1,7	1,707 0,097	92,5 0,057
T_r			3,8	2,1	2,312 0,027	87,0 0,037
v_i			4,8	10,5	-3,802 0,001	67,5 0,006
m			14,4	12,3	0,962 0,343	126,0 0,433
P_i	20	15	1,6	2,8	-1,104 0,278	141,0 0,777
k_1			51,6	202,6	-1,565 0,127	113,0 0,224
C_c			65,1	67,0	-0,219 0,828	149,5 1,000
C_d			12,7	18,8	-0,713 0,481	112,0 0,211
C_{im}			22,2	14,2	1,684 0,102	119,5 0,317

Табл. 8. Сравнение средних значений параметров в группах экспериментов с прорывом кислотного состава и без прорыва. Примечание: красным цветом выделены статистически значимые различия групп ($p < 0,05$)

с использованием t -критерия Стьюдента и U -критерия Манна – Уитни, но обладающие достаточно существенным отличием средних значений, что может физически оказать влияние на процесс растворения горной породы кислотными составами. Такими параметрами являются фазовая проницаемость горной породы по модели нефти до кислотного воздействия и содержание в ней доломита, средние значения которых в группе результатов с прорывом агента относительно группы без прорыва меньше в 3,9 раз ($51,6 \cdot 10^{-3}$ мкм² против $202,6 \cdot 10^{-3}$ мкм²) и 1,5 раза (12,7% против 18,8%) соответственно.

Для установления закономерностей, которые позволяют определить условия эффективного применения кислотных обработок, необходимо провести статистический анализ полученных эмпирических данных с дифференциацией результатов экспериментов в разрезе опытов с прорывом кислотного состава и без него, что было сделано далее.

4.3.2. Анализ результатов фильтрационных экспериментов с применением методов математической статистики (с дифференциацией выборки)

Корреляционная матрица параметров с учетом дифференциации выборки результатов фильтрационных экспериментов на керне с прорывом кислотного состава из образца и без него представлена в табл. 9. Корреляции по группе экспериментов с прорывом кислотного состава изучены на основе 20 наблюдений, без прорыва – на основе 15 наблюдений.

Для группы экспериментов с прорывом кислотного состава между показателем эффективности кислотной обработки и группой геолого-технологических параметров выделена лишь одна статистически значимая прямая связь – с максимальным давлением закачки агента

($r = 0,64$). Между геолого-технологическими параметрами выделено четыре «пары» статистически значимых корреляций (прямые – три, обратные – одна): для объема прокачанного кислотного состава с содержанием нерастворимых минералов ($r = 0,58$); для объемной скорости закачки с содержанием кальцита ($r = 0,53$); для открытой пористости с проницаемостью ($r = 0,62$); для содержания кальцита с содержанием доломита в горной породе ($r = -0,84$). Изучение корреляций между параметрами для выборки экспериментов без прорыва кислотного состава в отношении показателя β демонстрирует только одну статистически значимую обратную связь – с содержанием доломита ($r = -0,41$). Между геолого-технологическими параметрами отмечено семь «пар» значимых связей (прямых – четыре, обратных – три). Значимые корреляции наблюдаются для объемной скорости закачки кислотного раствора с открытой пористостью ($r = 0,93$), максимальным давлением закачки агента ($r = -0,62$) и проницаемостью ($r = 0,64$); для открытой пористости с максимальным давлением закачки ($r = -0,62$), проницаемостью ($r = 0,63$) и содержанием доломита ($r = 0,52$); для содержания кальцита с содержанием доломита в горной породе ($r = -0,87$). Представленные зависимости не противоречат известным положениям физики нефтяного пласта.

Имеющиеся эмпирические данные позволяют исследовать показатель эффективности кислотного воздействия β для образцов с прорывом агента (образование протяженных червоточин) и без него. Для этого посредством пошагового регрессионного анализа построены две многомерные статистические модели ($p = 0,05$):

$$\beta^{M2} = 6323,82 \cdot P_1 - 2963,82 \cdot T_r + 4275,62 \cdot V_a - 113,16 \quad (3)$$

$$\beta^{M3} = -2,599 \cdot C_d + 18,941 \cdot T_r + 5,765 \cdot v_i - 15,781 \quad (4)$$

Параметр	β	V_a	T_r	v_i	m	P_1	k_1	C_c	C_d	C_{im}
β	$\frac{1,00}{1,00}$	$\frac{0,24}{-0,30}$	$\frac{-0,04}{0,24}$	$\frac{0,09}{0,12}$	$\frac{-0,35}{0,03}$	$\frac{0,64}{-0,21}$	$\frac{-0,24}{-0,17}$	$\frac{0,22}{0,33}$	$\frac{-0,21}{-0,41}$	$\frac{-0,02}{0,13}$
V_a		$\frac{1,00}{1,00}$	$\frac{-0,12}{-0,15}$	$\frac{-0,38}{-0,35}$	$\frac{-0,32}{-0,47}$	$\frac{-0,14}{0,41}$	$\frac{-0,12}{-0,26}$	$\frac{-0,05}{0,30}$	$\frac{-0,28}{-0,13}$	$\frac{0,58}{-0,34}$
T_r			$\frac{1,00}{1,00}$	$\frac{0,15}{-0,15}$	$\frac{-0,26}{0,03}$	$\frac{0,44}{-0,03}$	$\frac{-0,34}{-0,41}$	$\frac{-0,21}{-0,22}$	$\frac{0,31}{0,33}$	$\frac{-0,17}{-0,19}$
v_i				$\frac{1,00}{1,00}$	$\frac{0,20}{0,93}$	$\frac{0,37}{-0,62}$	$\frac{0,05}{0,64}$	$\frac{0,53}{-0,42}$	$\frac{-0,30}{0,40}$	$\frac{-0,42}{0,07}$
m					$\frac{1,00}{1,00}$	$\frac{-0,30}{-0,62}$	$\frac{0,62}{0,63}$	$\frac{-0,32}{-0,47}$	$\frac{0,23}{0,52}$	$\frac{0,16}{-0,07}$
P_1						$\frac{1,00}{1,00}$	$\frac{-0,28}{-0,32}$	$\frac{0,18}{0,50}$	$\frac{-0,05}{-0,31}$	$\frac{0,23}{-0,39}$
k_1							$\frac{1,00}{1,00}$	$\frac{-0,05}{-0,22}$	$\frac{-0,11}{0,24}$	$\frac{0,28}{-0,02}$
C_c								$\frac{1,00}{1,00}$	$\frac{-0,84}{-0,87}$	$\frac{-0,30}{-0,32}$
C_d									$\frac{1,00}{1,00}$	$\frac{-0,27}{-0,20}$
C_{im}										$\frac{1,00}{1,00}$

Табл. 9. Корреляционная матрица параметров (дифференциация всей выборки экспериментов на группы: с прорывом кислотного состава и без прорыва). Примечание: числитель – корреляции для группы экспериментов с прорывом кислотного состава, знаменатель – без прорыва; красным цветом выделены статистически значимые корреляции ($p < 0,05$)

Соотношением (3) описывается β с прорывом кислотного состава (при $R = 0,794$ и $p = 0,00094$), а соотношением (4) – без прорыва (при $R = 0,728$ и $p = 0,034$).

В соотношение (3) входит три технологических параметра: максимальное давление закачки кислотного состава P_i (положительное влияние) продолжительность выдержки кислотного состава на реакцию T_r (отрицательное влияние) и прокачанный объем кислотного состава V_a (положительное влияние). Добавление приведенных параметров в статистическую модель выполнялось в соответствии с представленным порядком написания выражения (слева направо). Величина коэффициента множественной корреляции при этом изменялась в следующем порядке (по мере включения параметров в модель): $R = 0,640$; $0,733$; $0,794$. Границы применимости многомерной модели (3) следующие: по P_i – от $0,05$ до $9,53$ МПа, по T_r – от 0 до 6 ч, по V_a – от 1 до 4 поровых объемов.

Выражение (4) для показателя β в условиях поверхностного растворения горной породы содержит три геолого-технологических параметра: содержание доломита C_d (отрицательное влияние), продолжительность выдержки кислотного состава на реакцию T_r (положительное влияние) и объемную скорость закачки v_i (положительное влияние). Динамика изменения коэффициента множественной корреляции по мере добавления параметров в модель следующая: $R = 0,406$; $0,567$; $0,728$. Для модели (4) установлены следующие границы: по C_d – от 0% до $77,1\%$, по T_r – от 0 до 6 ч, по v_i – от 1 до 20 см³/мин.

Графическое представление прогностической способности выражений (3) и (4) приведено на рис. 8. Дифференциация всей выборки фильтрационных экспериментов на карбонатных образцах керна на группы с прорывом кислотного состава и без него позволила значительно улучшить качество прогностических моделей, подтверждаемое как полученными коэффициентами множественной корреляции (увеличение показателя с $0,342$ до $0,728$ – $0,794$) и статистической значимостью этих корреляций ($p = 0,00094$ – $0,034$, что ниже критического значения, равного $0,05$), так и существенным увеличением угловых коэффициентов в линейных уравнениях сопоставления фактических и модельных (расчетных) значений β (вся выборка экспериментов – $0,117$; дифференциация на группы – $0,519$ – $0,739$).

Сопоставительный анализ многомерных статистических моделей (3) и (4) позволил выявить ряд важных для теории и практики закономерностей, позволяющих

управлять процессом кислотного воздействия применительно к модели пласта – образцам карбонатной горной породы.

В результате анализа группы экспериментов с прорывом кислотного состава установлено, что процесс образования червоточин в карбонатных коллекторах нефтяных месторождений преимущественно зависит от технологии стимуляции при незначительном содержании доломита в продуктивном пласте. В условиях невысокой проницаемости горной породы (менее $61 \cdot 10^{-3}$ мкм²) увеличение давления закачки и прокачиваемого кислотного состава до четырех поровых объемов способствует увеличению эффективности мероприятия, при этом продолжительная выдержка на реакцию в продуктивной толще в данном случае нецелесообразна. Важно отметить, что в реальных промысловых условиях максимальное давление закачки кислоты не должно превышать давление разрыва пласта во избежание преждевременного обводнения продукции.

Статистическая обработка результатов группы экспериментов без прорыва кислотного состава позволила установить, что главенствующим фактором, обуславливающим невысокую эффективность стимуляции, является содержание доломита в горной породе, увеличение доли которого в продуктивном пласте до значения более 13% способствует существенному снижению β . В данных условиях направлением повышения эффективности воздействия является увеличение продолжительности выдержки кислотного состава в пласте на реакцию более 4 ч (учет более низкой скорости реакции доломита с растворами соляной кислоты относительно кальцита), в сочетании с увеличением объемной скорости закачки агента (до 8 – 20 см³/мин) для поддержания растворяющей способности кислот по мере их нейтрализации при движении в пустотном пространстве коллектора.

Таким образом, проведение лабораторных экспериментов на образцах керна с применением кислотных составов и последующая обработка результатов с помощью статистических методов позволило выделить основные закономерности влияния ряда геолого-технологических параметров на эффективность кислотного воздействия, позволяющие управлять процессом стимуляции. Использование полученных зависимостей на практике позволит более обоснованно выбирать скважины-кандидаты для реализации кислотных обработок, а также проектировать их дизайны с учетом известных петрографических и литологических особенностей горной породы.

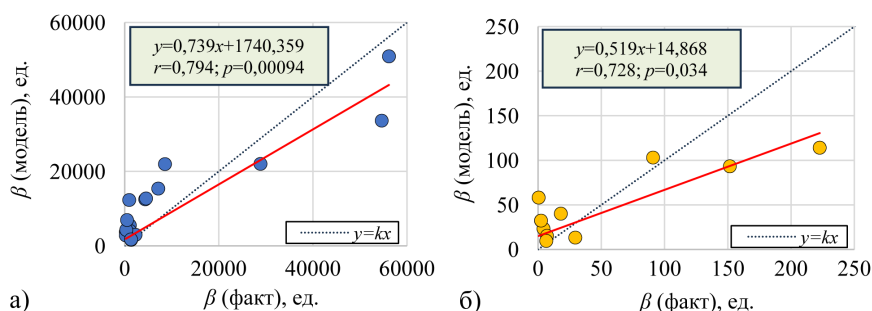


Рис. 8. Сопоставление фактических и модельных значений β по группам экспериментов: а) с прорывом кислотного состава; б) без прорыва

5. Заключение

На базе полученных результатов сделаны следующие основные выводы.

1. Технологические параметры при планировании кислотных обработок, варьируемые которыми позволяют управлять эффективностью стимуляции, имеют первостепенную важность.

2. Наиболее высокая эффективность кислотной обработки с развитием протяженных червоточин (β более 1000 ед.) наблюдается на образцах горной породы с проницаемостью менее $61 \cdot 10^{-3}$ мкм², чему способствует увеличение давления нагнетания кислотного состава и его количества до 4 поровых объемов.

3. Основным фактором, оказывающим негативное влияние на результат кислотной обработки образцов керн, является степень их доломитизации, что особенно проявляется при содержании доломита в горной породе более 13%. Одним из способов повышения эффективности мероприятий в отмеченных условиях является увеличение объемной скорости закачки кислотного состава до 8–20 см³/мин и продолжительности этапа выдержки агента на реакцию более 4 ч.

4. Проведенные эксперименты позволили не только создать основу для дальнейшего развития процесса управления эффективностью кислотных обработок в карбонатных коллекторах нефтяных месторождений, но и определить направления будущих исследований, включающие сопоставление лабораторных результатов с промысловыми, их перенос на условия скважин, сравнение разработанных многомерных моделей с известными эмпирическими и численными зависимостями, опубликованными в открытой печати.

Финансирование

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSNM-2024-0005).

Литература

- Альмохаммад А.М., Далфи З.А.А.К., Гнидан Е.В. (2023). Опыт применения кислотных обработок на нефтяном месторождении Суэдия (Сирия). *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 334(7), с. 50–58. <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/7/4015>
- Галкин В.И., Колтырин А.Н. (2019). Исследование и анализ методов определения эффективности применения технологии пропантного гидроразрыва пласта. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 330(11), с. 50–58. <https://doi.org/10.18799/24131830/2019/11/2347>
- Галкин В.И., Пономарева И.Н., Черных И.А., Филиппов Е.В., Чумаков Г.Н. (2019). Методика определения забойного давления с использованием многомерных моделей. *Нефтяное хозяйство*, (1), с. 40–43. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2019-1-40-43>
- Глушенко В.Н. (2008). Функциональная роль ПАВ в кислотных составах. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*, (2), с. 27–35.
- Давлетшина Л.Ф., Толстых Л.И., Михайлова П.С. (2016). О необходимости изучения особенностей поведения углеводородов для повышения эффективности кислотных обработок скважин. *Территория Нефтегаз*, (4), с. 90–96.
- Ефимов А.А., Савицкий Я.В., Галкин С.В., Соболева Е.В., Гурбанов В.Ш. (2016). Исследование смачиваемости коллекторов нефтяных месторождений методом рентгеновской томографии керн. *Научные труды НИПН Нефтегаз ГНКАР*, (4), с. 55–63.
- Казанцев А.С. (2021). Методика моделирования обработок призабойной зоны кислотными составами на основе гидродинамической модели в условиях слоисто неоднородных башкирских отложений месторождений Пермского края. *Нефтяное хозяйство*, (8), с. 58–62. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2021-8-58-62>
- Козихин Р.А., Даминов А.М., Фаттахов И.Г., Габбасов А.Х., Валиев Э.Ф., Кулешова Л.С., Сафиуллина А.Р., Кобица Д.И., Габзалилова А.Х., Ахметшина Д.И. (2021). Оценка характера воздействия на пласт кислотных обработок. *Нефтегазовое дело*, 19(5), с. 84–94. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2021-5-84-94>
- Лузина Д.В., Кривошеков С.Н. (2012). Анализ фациальных зон и коллекторских свойств турнейско-фаменских рифогенных построек Соликамской депрессии. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело*, (5), с. 7–15.
- Лутфуллин А.А., Абусалимов Э.М., Фоломеев А.Е., Хатмуллин А.Р., Шарифуллин А.Р., Ситдилов М.Р. (2022). Выбор и адаптация комплексных технологий обработки призабойной зоны для условий нагнетательных скважин месторождений Республики Татарстан. *Георесурсы*, 24(4), с. 91–101. <https://doi.org/10.18599/grs.2022.4.8>
- Мартышев Д.А., Новиков В.А. (2020). Совершенствование кислотных обработок в коллекторах, характеризующихся различной карбонатностью (на примере нефтяных месторождений Пермского края). *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 331(9), с. 7–17. <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/9/2800>
- Мордвинов В.А. (2011). Механизм воздействия солянокислотных растворов на карбонатный коллектор. *Нефтяное хозяйство*, (1), с. 44–46.
- Новиков В.А. (2021). Методика прогнозирования эффективности матричных кислотных обработок карбонатов. *Недропользование*, 21(3), с. 137–143. <https://doi.org/10.15593/2712-8008/2021.3.6>
- Пономарева И.Н., Галкин В.И. (2020). Применение многоуровневого статистического моделирования для оценки взаимодействия между нагнетательными и добывающими скважинами. *Нефтепромысловое дело*, (4), с. 6–9. [https://doi.org/10.30713/0207-2351-2020-4\(616\)-6-9](https://doi.org/10.30713/0207-2351-2020-4(616)-6-9)
- Харисов Р.Я., Фоломеев А.Е., Булгакова Г.Т., Телин А.Г. (2011). Комплексный подход к выбору оптимального кислотного состава для стимуляции скважин в карбонатных коллекторах. *Нефтяное хозяйство*, (2), с. 78–82.
- Хижняк Г.П., Пономарева И.Н., Амиров А.М., Илюшин П.Ю., Глушенко В.Н., Пташко О.А. (2013). Фильтрационные исследования новых кислотных составов для обработки карбонатных коллекторов. *Нефтяное хозяйство*, (11), с. 116–119.
- Хузин Р.А., Хижняк Г.П. (2019). Лабораторные исследования влияния концентрации и скорости закачки кислоты на развитие червоточин при пластовых условиях. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело*, 19(4), с. 356–372.
- Шаталова Н.В., Апасов Т.К., Шаталов А.В., Григорьев Б.В. (2022). Реновационный способ восстановления продуктивности скважин с использованием волновых полей. *Записки Горного института*, 258, с. 986–997. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.108>
- Adewunmi A.A., Solling Th., Sultan A.S., Saikia T. (2022). Emulsified acid systems for oil well stimulation: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, Part C, 109569. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109569>
- Al-Arji H., Al-Azman A., Le-Hussain, F. Regenauer-Lieb K. (2021). Acid stimulation in carbonates: A laboratory test of a wormhole model based on Damköhler and Péclet numbers. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 203, 108593. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108593>
- Alarji H., Alazman A., Regenauer-Lieb K. (2022). The impact of effective tortuosity on carbonate acidizing and the validation of Damköhler and Péclet dimensionless phase space. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 212, 110313. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110313>
- Aljawad M.S., Aboluhom H., Schwalbert M.P., Al-Mubarak A., Alafnan S., Mahmoud M. (2021). Temperature impact on linear and radial wormhole propagation in limestone, dolomite, and mixed mineralogy. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 93, 104031. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104031>
- Alkathim M., Aljawad M.S., Hassan A., Alarifi S.A., Mahmoud M. (2023). A data-driven model to estimate the pore volume to breakthrough for carbonate acidizing. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 13, pp. 1789–1806. <https://doi.org/10.1007/s13202-023-01642-1>
- Furui K., Abe T., Watanabe T., Yoshioka K. (2022). Phase-field modeling of wormhole formation and growth in carbonate matrix acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 209, 109866. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109866>
- Garrouch A.A., Jennings A.R. (2017). A contemporary approach to carbonate matrix acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 158, pp. 129–143. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.045>
- Guo J., Gou B., Qin N., Zhao J., Wu L., Wang K., Ren J. (2020). An innovative concept on deep carbonate reservoir stimulation: three-dimensional

acid fracturing technology. *Natural Gas Industry B*, 7(5), pp. 484–497. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2020.09.006>

Jamaloel B.Y. (2021). A critical review of common models in hydraulic fracturing simulation: a practical guide for practitioners. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 113, 102937. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2021.102937>

Jia C., Supehnoori K., Huang Z., Zhang H., Yao J. (2021). Numerical studies and analysis on reactive flow in carbonate matrix acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 201, 108487. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108487>

Kalhor P., Abbasi A., Malayeri M.R., Shirazi M.M. (2022). Impact of crude oil components on acid sludge formation during well acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 215, Part B, 110698. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110698>

Machado A.C., Oliveira T.J.L., Cruz F.B., Lopez R.T., Lima I. (2015). X-ray microtomography of hydrochloric acid propagation in carbonate rocks. *Applied Radiation and Isotopes*, 96, pp. 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.10.027>

Mann H.B., Whitney D.R. (1947). On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other. *The Annals of Mathematical Statistics*, 18(1), pp. 50–60. <https://doi.org/10.1214/aoms/1177730491>

Martyushev D.A., Govindarajan S.K., Li Y., Yang Y. (2022). Experimental study of the influence of the content of calcite and dolomite in the rock on the efficiency of acid treatment. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, Part E, 109770. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109770>

Martyushev D.A., Vinogradov J. (2021). Development and application of a double action acidic emulsion for improved oil well performance: laboratory tests and field trials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 612, 125998. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125998>

Mohammadi S., Shahbazi K. (2023). A comprehensive review on acid-induced sludge formation during matrix acidizing: nature, mechanism, and effective parameters. *Geoenergy Science and Engineering*, 229, 21250. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212150>

Novikov V.A., Martyushev D.A., Li Y., Yang Y. (2022). A new approach for the demonstration of acidizing parameters of carbonates: experimental and field studies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 213, 110363. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110363>

Ponomareva I.N., Galkin V.I., Martyushev D.A. (2021). Operational method for determining bottom hole pressure in mechanized oil producing wells, based on the application of multivariate regression analysis. *Petroleum Research*, 6(4), pp. 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2021.05.010>

Putilov I., Krivoshechekov S., Vyatkin K., Kochnev A., Ravelev K. (2020). Methods of predicting the effectiveness of hydrochloric acid treatment using hydrodynamic simulation. *Applied Sciences*, 10(14), 4828. <https://doi.org/10.3390/app10144828>

Shirazi M.M., Ayatollahi S., Ghotbi C. (2019). Damage evaluation of acid-oil emulsion and asphaltic sludge formation caused by acidizing of asphaltenic oil reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174, pp. 880–890. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.051>

Solomon M.M., Uzoma I.E., Olugbuyiro J.A.O., Ademosun O.T. (2022). A censorious appraisal of the oil well acidizing corrosion inhibitors. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 215, Part B, 110711. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110711>

Yoo H., Kim Y., Jang H., Lee J. (2021). Propagation characteristics of optimum wormhole in carbonate matrix acidizing using micro X-ray CT imaging. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 108010. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108010>

Zhang L., He J., Wang H., Li Zh., Zhou F., Mou J. (2021). Experimental investigation on wormhole propagation during foamed-VES acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 198, 108139. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108139>

Сведения об авторах

Владимир Андреевич Новиков – кандидат техн. наук, старший научный сотрудник кафедры Нефтегазовые технологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Россия, 614990, Пермь, пр-т Комсомольский, д. 29
e-mail: novikov.vladimir.andr@gmail.com

Дмитрий Александрович Мартюшев – доктор техн. наук, доцент кафедры Нефтегазовые технологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Россия, 614990, Пермь, пр-т Комсомольский, д. 29
e-mail: martyushevdm@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 08.11.2023;

Принята к публикации 10.04.2024; Опубликована 30.06.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Influence of Geological and Technological Parameters on the Efficiency of Acid Treatments in Carbonate Reservoirs: Experimental and Statistical Study

V.A. Novikov, D.A. Martyushev*

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

*Corresponding author: Dmitriy A. Martyushev, e-mail: martyushevdm@inbox.ru

Abstract. Acid treatment technology has become widespread in the development of carbonate layers in oil fields. Virtually every well in the history of its production has been acid treated downhole, ultimately providing millions of tons of incremental oil production globally. Despite the considerable amount of theoretical and practical research devoted to this technology, the problem of controlling the efficiency of acid treatments remains topical. In this connection, the purpose of this paper is to study the influence of known and available in field conditions geological and technological parameters on the efficiency of acid stimulation in carbonate reservoirs. Laboratory studies (in free volume, filtration and X-ray tomography tests) using two hydrochloric acid compositions and carbonate rock samples of the same geologic age from

oil fields of Perm krai to determine the dependencies were performed. Acid treatments were modeled by varying technological parameters (volume, rate and pressure of injection of acid compositions, reaction time of acid with rock) under thermodynamic conditions corresponding to reservoir properties. Statistical processing of empirically obtained data allowed us to note the predominant role of technological parameters to achieve a successful result of acid stimulation. Multivariate statistical models describing the process of formation of acid treatment efficiency in carbonate reservoirs have been developed. It was found that the reservoir stimulation efficiency varies in direct proportion to the increase in the injection pressure of the acid composition and the volume of agent used due to the development of

wormholes. The efficiency of acid treatment at dolomite content in the rock is significantly lower, which requires increasing the rate of composition injection and reaction time to achieve the highest stimulation result. Thus, the paper provides a basis for further development of the process of controlling the effectiveness of acid treatments in carbonate reservoirs of oil fields.

Keywords: acid treatment, carbonate reservoir, laboratory studies, wormhole, acid injection rate, correlation analysis, step-by-step regression analysis

Acknowledgements

The research was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSNM-2024-0005).

Recommended citation: Novikov V.A., Martyushev D.A. (2024). Influence of Geological and Technological Parameters on the Efficiency of Acid Treatments in Carbonate Reservoirs: Experimental and Statistical Study. *Georesury = Georesources*, 26(2), pp. 76–91. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.2>

References

- Adewunmi A.A., Solling Th., Sultan A.S., Saikia T. (2022). Emulsified acid systems for oil well stimulation: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, Part C, 109569. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109569>
- Al-Arji H., Al-Azman A., Le-Hussain, F. Regenauer-Lieb K. (2021). Acid stimulation in carbonates: A laboratory test of a wormhole model based on Damköhler and Péclet numbers. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 203, 108593. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108593>
- Alarji H., Alazman A., Regenauer-Lieb K. (2022). The impact of effective tortuosity on carbonate acidizing and the validation of Damköhler and Péclet dimensionless phase space. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 212, 110313. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110313>
- Aljawad M.S., Aboluhom H., Schwalbert M.P., Al-Mubarak A., Alafnan S., Mahmoud M. (2021). Temperature impact on linear and radial wormhole propagation in limestone, dolomite, and mixed mineralogy. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 93, 104031. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104031>
- Alkathim M., Aljawad M.S., Hassan A., Alarifi S.A., Mahmoud M. (2023). A data-driven model to estimate the pore volume to breakthrough for carbonate acidizing. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 13, pp. 1789–1806. <https://doi.org/10.1007/s13202-023-01642-1>
- Davletshina L.F., Tolstykh L.I., Mikhailova P.S. (2016). About reliance on analysis of hydrocarbons behavior for improvement of the acidizing effectiveness. *Territoriya Neftegaz*, 16, pp. 90–96. (In Russ.)
- Efimov A.A., Savitskiy Ya.V., Galkin S.V., Soboleva E.V., Gurbanov V.Sh. (2016). Study of wettability of reservoirs of oil fields by the method of X-ray tomography core. *SOCAR Proceedings*, 4, pp. 55–63. (In Russ.)
- Furui K., Abe T., Watanabe T., Yoshioka K. (2022). Phase-field modeling of wormhole formation and growth in carbonate matrix acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 209, 109866. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109866>
- Galkin V.I., Kolytyn A.N. (2019). Research and analysis of methods for determining the efficiency of application of the proppant hydraulic fracturing. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 330 (11), pp. 50–58. (In Russ.) <https://doi.org/10.18799/24131830/2019/11/2347>
- Galkin V.I., Ponomareva I.N., Chernykh I.A., Filippov E.V., Chumakov G.N. (2019). Methodology for estimating downhole pressure using multivariate model. *Neftyanoe Khozyaystvo = Oil industry*, 1, pp. 40–43. (In Russ.) <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2019-1-40-43>
- Garrouch A.A., Jennings A.R. (2017). A contemporary approach to carbonate matrix acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 158, pp. 129–143. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.045>
- Glushchenko V.N. (2008). The functional role of surfactants in acid compositions. *Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy*, 2, pp. 27–35. (In Russ.)
- Guo J., Gou B., Qin N., Zhao J., Wu L., Wang K., Ren J. (2020). An innovative concept on deep carbonate reservoir stimulation: three-dimensional acid fracturing technology. *Natural Gas Industry B*, 7(5), pp. 484–497. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2020.09.006>
- Jamaloee B.Y. (2021). A critical review of common models in hydraulic-fracturing simulation: a practical guide for practitioners. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 113, 102937. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2021.102937>
- Jia C., Supehnoori K., Huang Z., Zhang H., Yao J. (2021). Numerical studies and analysis on reactive flow in carbonate matrix acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 201, 108487. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108487>
- Kalhari P., Abbasi A., Malayeri M.R., Shirazi M.M. (2022). Impact of crude oil components on acid sludge formation during well acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 215, Part B, 110698. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110698>
- Kazantsev A.S. (2021). Methodology for modeling treatments of the bottom hole formation zone with acid compositions based on a hydrodynamic model in the conditions of layer-by-layer heterogeneous Bashkir carbonate deposits of Perm region fields. *Neftyanoe Khozyaystvo = Oil industry*, 8, pp. 58–62. (In Russ.) <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2021-8-58-62>
- Kharisov R.Ia., Folomeev A.E., Bulgakova G.T., Telin A.G. (2011). The complex approach to the choice of the optimum acid composition for well stimulation in carbonate. *Neftyanoe Khozyaystvo = Oil industry*, 2, pp. 78–82. (In Russ.)
- Khizhnyak G.P., Ponomareva I.N., Amirov A.M., Ilyushin P.Yu., Glushchenko V.N., Ptashko O.A. (2013). Filtration studies of new compounds for the treatment of acid carbonate reservoirs. *Neftyanoe Khozyaystvo = Oil industry*, 11, pp. 116–119. (In Russ.)
- Khuzin R.A., Khizhnyak G.P. (2019). Laboratory research of acid concentration and injection rate on wormholing process under reservoir conditions. *Bulletin of PNRPU. Geology. Oil & Gas Engineering & Mining*, 19 (4), pp. 356–372. (In Russ.)
- Kozikhin R.A., Daminov A.M., Fattakhov I.G., Gabbasov A.Kh., Veliyev E.F., Kuleshova L.S., Safiullina A.R., Kobishcha D.I., Gabzalilova A.Kh., Akhmetshina D.I. (2021). Assessment of the acid treatments impact on the reservoir. *Neftegazovoe delo*, 19 (5), pp. 84–94. (In Russ.) <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2021-5-84-94>
- Lutfullin A.A., Abusalimov E.M., Folomeev A.E., Khatmullin A.R., Sharifullin A.R., Sitdikov M.R. (2022). Complex matrix treatment technologies selection and adaptation for the injection wells of the Republic of Tatarstan oilfields. *Georesury = Georesources*, 24(4), pp. 91–101. <https://doi.org/10.18599/grs.2022.4.8>
- Luzina D.V., Krivoshechekov S.N. (2012). Analysis of facial zones and collecting properties Tournaisian-Famennian reef buildings of Solikamskaya depression. *Bulletin of PNRPU. Geology. Oil & Gas Engineering & Mining*, 5, pp. 7–15. (In Russ.)
- Machado A.C., Oliveira T.J.L., Cruz F.B., Lopez R.T., Lima I. (2015). X-ray microtomography of hydrochloric acid propagation in carbonate rocks. *Applied Radiation and Isotopes*, 96, pp. 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.10.027>
- Mann H.B., Whitney D.R. (1947). On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other. *The Annals of Mathematical Statistics*, 18(1), pp. 50–60. <https://doi.org/10.1214/aoms/1177730491>
- Martyushev D.A., Govindarajan S.K., Li Y., Yang Y. (2022). Experimental study of the influence of the content of calcite and dolomite in the rock on the efficiency of acid treatment. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, Part E, 109770. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109770>
- Martyushev D.A., Novikov V.A. (2020). Improving acidizing in the collectors characterized by different carbonate content (on the example of oil fields of Perm krai). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 331 (9), pp. 7–17. (In Russ.) <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/9/2800>
- Martyushev D.A., Vinogradov J. (2021). Development and application of a double action acidic emulsion for improved oil well performance: laboratory tests and field trials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 612, 125998. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125998>
- Mohammad Almohammad Alnayef, Zain Alabidin Dalfi Abd Ali Khalaf, Gnidan E.V. (2023). Experience of using acid treatments in the oil field Suwaydiya (Syria). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 334(7), pp. 50–58. (In Russ.) <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/7/4015>
- Mohammadi S., Shahbazi K. (2023). A comprehensive review on acid-induced sludge formation during matrix acidizing: nature, mechanism, and

effective parameters. *Geoenergy Science and Engineering*, 229, 21250. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212150>

Mordvinov V.A. (2011). The influence mechanism of hydrochlorid-acid solutions on a carbonate collector. *Neftyanoe Khozyaystvo = Oil industry*, 1, pp. 44–46. (In Russ.)

Novikov V.A. (2021). Method for forecasting the efficiency of matrix acid treatment of carbonate. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 32 (3), pp. 137–143. (In Russ.) <https://doi.org/10.15593/2712-8008/2021.3.6>

Novikov V.A., Martyushev D.A., Li Y., Yang Y. (2022). A new approach for the demonstration of acidizing parameters of carbonates: experimental and field studies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 213, 110363. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110363>

Ponomareva I.N., Galkin V.I. (2020). Application of a multilevel statistical modeling for evaluating the interaction between injection and production wells. *Neftepromyslovoe delo*, 4 (616), pp. 6–9. (In Russ.) [https://doi.org/10.30713/0207-2351-2020-4\(616\)-6-9](https://doi.org/10.30713/0207-2351-2020-4(616)-6-9)

Ponomareva I.N., Galkin V.I., Martyushev D.A. (2021). Operational method for determining bottom hole pressure in mechanized oil producing wells, based on the application of multivariate regression analysis. *Petroleum Research*, 6(4), pp. 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2021.05.010>

Putilov I., Krivoshchekov S., Vyatkin K., Kochnev A., Ravelev K. (2020). Methods of predicting the effectiveness of hydrochloric acid treatment using hydrodynamic simulation. *Applied Sciences*, 10(14), 4828. <https://doi.org/10.3390/app10144828>

Shatalova N. V., Apasov T. K., Shatalov A. V., Grigoriev B. V. (2022). Renovation method of restoring well productivity using wavefields. *Journal of Mining Institute*, 258, 986–997. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.108>

Shirazi M.M., Ayatollahi S., Ghotbi C. (2019). Damage evaluation of acid-oil emulsion and asphaltic sludge formation caused by acidizing of asphaltenic oil reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174, pp. 880–890. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.051>

Solomon M.M., Uzoma I.E., Olugbuyiro J.A.O., Ademosun O.T. (2022). A censorious appraisal of the oil well acidizing corrosion inhibitors. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 215, Part B, 110711. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110711>

Yoo H., Kim Y., Jang H., Lee J. (2021). Propagation characteristics of optimum wormhole in carbonate matrix acidizing using micro X-ray CT imaging. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 108010. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108010>

Zhang L., He J., Wang H., Li Zh., Zhou F., Mou J. (2021). Experimental investigation on wormhole propagation during foamed-VES acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 198, 108139. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108139>

About the Authors

Vladimir A. Novikov – Cand. Sci. (Engineering), Senior Researcher, Department of Oil and Gas Technologies, Perm National Research Polytechnic University

29, Komsomolskiy av., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: novikov.vladimir.andr@gmail.com

Dmitriy A. Martyushev – Dr. Sci. (Engineering), 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

*Manuscript received 8 November 2023;
Accepted 10 April 2024; Published 30 June 2024*

О методике температурных исследований в буровых скважинах прецизионными термометрами

Д.Ю. Демежко*, Б.Д. Хацкевич, Н.Р. Факаева, А.А. Горностаева

Институт геофизики им. Ю.П. Булашевича УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Прецизионные автономные скважинные термометры (логгеры) позволяют исследовать температурные аномалии сверхмалой амплитуды (до 1 мК), что значительно расширяет круг задач, которые может решать скважинная термометрия в разведочной геофизике, гидрогеологии, инженерной геологии, геоэкологии и др. При этом методики термокаротажа не развиваются, что не позволяет эффективно реализовать возможности этих приборов. В статье рассмотрены методические вопросы прецизионных температурных измерений в водонаполненных скважинах. Экспериментальные исследования с использованием автономного термометра RBRsolo³ T (RBR Ltd., Канада) показали, что аппаратный отклик на изменение температуры окружающей среды (релаксация) носит сложный характер. Уже через несколько секунд после погружения прибора в скважину он регистрирует температуру, близкую к температуре флюида. Однако это временное «окно» достаточно быстро закрывается, и через 15–20 с измеренная температура начинает все больше отличаться от невозмущенной. Следующее возвращение измеренной температуры к невозмущенной наступает через 1000–6000 с. Температурная аномалия в интервале 20–600 с осложнена непериодическими колебаниями амплитудой 0,02–0,05 К, связанными с тепловой конвекцией. Наличие временного «окна» на кривой релаксации термометра позволяет быстро и точно измерять температуру флюида в дискретном режиме. С помощью математического моделирования оценены конструктивные параметры термометров, определяющие ширину «окна». Даны рекомендации по проведению прецизионного термокаротажа скважин в непрерывном и дискретном вариантах.

Ключевые слова: геотермия, термокаротаж, термометр RBRsolo³ T, прецизионные измерения температуры, свободная тепловая конвекция

Для цитирования: Демежко Д.Ю., Хацкевич Б.Д., Факаева Н.Р., Горностаева А.А. (2024). О методике температурных исследований в буровых скважинах прецизионными термометрами. *Георесурсы*, 26(2), с. 92–98. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.8>

Введение

Температурный каротаж – один из наиболее простых, но в то же время эффективных методов геофизических исследований скважин, широко применяется в нефтяной и промысловой геофизике (Дахнов, 1982; Kutasov, 1999), гидрогеологии (Anderson, 2005; Pehme et al., 2014; Kurylyk et al., 2019), инженерной геологии, геоэкологии, геокриологии (Prensky, 1992), при решении задач глобальной тектоники (Поляк, Хуторской, 2018), палеоклиматологии (Демежко, 2001; Исаев, 2004; Bodri, Cermak, 2007), геодинамики (Shimamura et al., 1984; Демежко и др., 2012; Li et al., 2015). Появление высокоточных автономных температурных логгеров позволяет исследовать процессы, вызывающие температурные аномалии сверхмалой амплитуды (до $n \cdot 10^{-3}$ К), и одновременно исключить негативные факторы, характерные для скважинных термометров на кабеле: задержки сигнала вследствие индуктивности кабеля и шума в коллекторе каротажного подъемника. Однако при этом возникают другие явления, на которые при термокаротаже невысокой точности не обращали внимания, но которые нельзя игнорировать,

проводя прецизионные исследования. Во-первых, это инерционность термометров. Требуется некоторое время для достижения датчиком температуры окружающего флюида. В первом приближении, которым обычно и ограничиваются на практике (Costain, 1970; Nielsen, Balling, 1984; Saltus, Clow, 1994), регистрируемая во времени t температура T определяется начальной температурой прибора T_1 , температурой окружающей среды T_2 и постоянной времени τ :

$$T(t) = T_2 + (T_1 - T_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

откуда время, необходимое для достижения требуемой точности $\Delta T = T(t) - T_2$, равно

$$t = \tau \ln\left(\frac{T_1 - T_2}{\Delta T}\right). \quad (2)$$

Так, при разности температур термометра и окружающей среды $T_1 - T_2 = 1$ К и $\tau = 10$ с требуется 23 с для достижения точности 0.1 К и 46 с для достижения точности 0.01 К, при $\tau = 100$ с – 230 и 460 с соответственно. Постоянная времени зависит от тепловой массы прибора, площади его внешней поверхности и коэффициента теплоотдачи. Величину τ определяют экспериментально и за весьма непродолжительное время. Это весьма грубое приближение, пригодное для измерений невысокой точности. Релаксационные зависимости реальных скважинных

* Ответственный автор: Дмитрий Юрьевич Демежко
e-mail: ddem54@inbox.ru

© 2024 Коллектив авторов

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

термометров сложнее, особенно по мере приближения к невозмущенной температуре.

Во-вторых, это свободная тепловая конвекция флюида вблизи датчика. Ее инициируют температурные градиенты, неизбежно возникающие около скважинного прибора, первоначально имеющего отличную от флюида температуру. Нестационарные конвективные течения проявляются в виде температурного шума в записях прибора. По нашим сведениям, это явление ранее не было описано в научной литературе. Хорошо известны температурные эффекты, вызванные свободной тепловой конвекцией в скважине с естественным положительным геотермическим градиентом, превышающим некоторое критическое значение (Gretener, 1967; Diment, 1967; Sammel, 1968; Демежко и др., 2017). Методы, позволяющие устранить или учесть эти эффекты, описаны нами ранее (Демежко и др., 2020, 2021).

В настоящей статье на опыте эксплуатации автономного температурного логгера RBRsolo³T (RBR Ltd., Канада) и на базе математического моделирования рассмотрены методические аспекты прецизионных температурных исследований в скважинах. Отметим, что установленные закономерности и сделанные выводы не ограничиваются данным прибором и могут быть распространены на другие скважинные приборы.

Скважинный термометр и результаты эксперимента

Автономный температурный логгер RBRsolo³T (рис. 1) на сегодняшний день обладает наиболее высокими метрологическими характеристиками из всех известных скважинных термометров: погрешность $\pm 0,002$ °C, температурное разрешение $< 0,00005$ °C, постоянная времени в воде ~ 1 с, стабильность калибровки $0,002$ °C/год. Прибор имеет цилиндрический корпус диаметром 25,4 мм и длиной 210 мм, в котором размещены электронные блоки, включая память на $3 \cdot 10^7$ измерений. Специальный пластик, из которого изготовлен корпус, обеспечивает погружение прибора на глубину до 1700 м. Температурный датчик в тонкой трубке диаметром 2 мм и длиной 25 мм



Рис. 1. Автономный термометр (логгер) RBRsolo³T. Фото взято с сайта <https://rbr-global.com/products/compact-loggers/rbrsolo-t-2/>

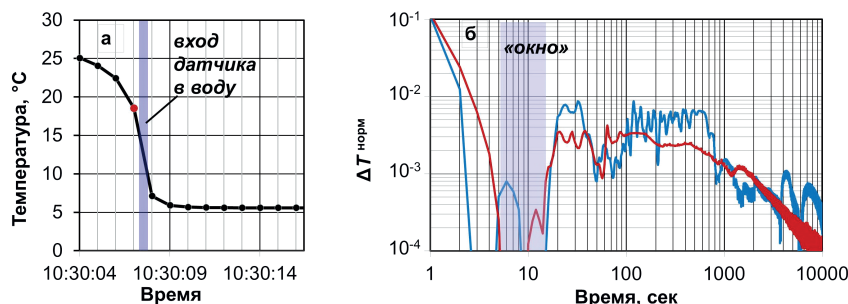


Рис. 2. Релаксационные кривые скважинного термометра RBRsolo³T: а) изменение температуры предварительно нагретого термометра при погружении в скважину; красная точка отмечает момент перед входом в воду; б) нормализованные температуры; красная кривая – $T_1 > T_2$, синяя – $T_1 < T_2$

вынесен за пределы корпуса прибора и окружен защитным кожухом с прорезями. Несмотря на то что термометр был разработан в первую очередь для океанографических наблюдений, он широко используется в скважинных исследованиях (Fulton et al., 2013; Li et al., 2015; de La Bernardie et al., 2018; Marcos-Robredo et al., 2022).

Экспериментальные исследования для оценки температурного отклика прибора проводились в обсаженной водонаполненной скважине ИГФ-60, входящей в состав оборудования геотермического полигона Института геофизики УрО РАН (г. Екатеринбург). В течение года верхняя отметка водонаполненного интервала в скважине сохраняется на уровне 7–8 м от поверхности. Предварительно нагретый (до температуры $+25$ °C) или охлажденный (до -10 °C) термометр быстро опускали на глубину 20 м в воду с температурой около $+6$ °C. Прибор оставляли в скважине на сутки. Зарегистрированные с дискретностью 1 с изменения температуры $T(t)$ пересчитывали в безразмерные нормализованные температуры:

$$\Delta T^{\text{норм}}(t) = (T(t) - T_2) / (T_1 - T_2), \quad (3)$$

где T_2 – невозмущенная температура, T_1 – начальная температура прибора. За начало отсчета времени $t = 0$ принимался момент касания датчиком воды. Он отмечается максимальной скоростью изменения температуры (рис. 2а). Уже через несколько секунд после погружения в воду прибор регистрирует невозмущенную (на уровне 0,001) температуру, рис. 2б. Однако через 15–20 с измеренная температура начинает все больше отличаться от невозмущенной и вновь возвращается к ней только через 1000–6000 с. Температурная аномалия в интервале 20–600 с осложнена неперiodическими колебаниями амплитудой 0,02–0,05, особенно заметными на кривой охлажденного термометра. Столь сложное поведение связано с большей постоянной времени корпуса прибора по сравнению с постоянной времени вынесенного датчика. Температурная аномалия, создаваемая прибором, достигает датчика лишь через некоторое время после его термализации, и следующий возврат к невозмущенным температурам происходит гораздо медленнее. Практический интерес представляет временное «окно», в пределах которого можно быстро и точно измерить невозмущенную температуру. Непериодические вариации обусловлены конвективными течениями флюида, вызываемыми температурными градиентами вблизи корпуса прибора.

Модель

Рассмотрим основные факторы, определяющие ширину «окна». Сам датчик представим в виде тела малых размеров с экспоненциальным температурным откликом (постоянная времени τ_1), рис. 3. На расстоянии z от датчика располагается торец корпуса прибора диаметром $2r$. И датчик, и корпус прибора первоначально находятся при постоянной температуре T_1 . После погружения в воду температура на торце также экспоненциально (с постоянной времени $\tau_2 \gg \tau_1$) приближается к невозмущенному значению.

Левые ветви релаксационных кривых на рис. 2б описываются соотношением (1). Предположим, что в момент времени $t = 0$ температура на торце прибора скачком меняется на небольшую величину D . Распределение температурной аномалии по оси z описывается нестационарным цилиндрически симметричным уравнением теплопроводности (Carslaw, Jaeger, 1958):

$$\frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial h} \left(h \frac{\partial T}{\partial h} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad z \geq 0, \quad (4)$$

где T – температура, a – температуропроводность. Решение уравнения (4), удовлетворяющее начальному и граничным условиям:

$$\begin{aligned} \Delta T(h, z, 0) &= 0, \\ \Delta T(h, 0, t) &= \begin{cases} D, & h < r \\ 0, & h > r \end{cases}, \\ \Delta T(h, z, t) \Big|_{z \rightarrow \infty, h \rightarrow \infty} &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

на оси симметрии $h = 0$, получено (Демежко, 2001):

$$\begin{aligned} \Delta T(z, t) &= D \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{z}{L}\right) - \frac{z}{\sqrt{z^2 + r^2}} \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{z^2 + r^2}}{L}\right) \right], \\ L &= 2\sqrt{at}. \end{aligned} \quad (6)$$

Аппроксимируя экспоненциальное изменение температуры торца прибора серией скачков D_i :

$$D_i = (T_1 - T_2) \left[\exp\left(-\frac{t_i}{\tau_2}\right) - \exp\left(-\frac{t_{i-1}}{\tau_2}\right) \right], \quad t_i = t_{i-1} + \Delta t, \quad (7)$$

получим

$$\Delta T(z, t) = \sum_i D_i \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{z}{L_i}\right) - \frac{z}{\sqrt{z^2 + r^2}} \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{z^2 + r^2}}{L_i}\right) \right],$$

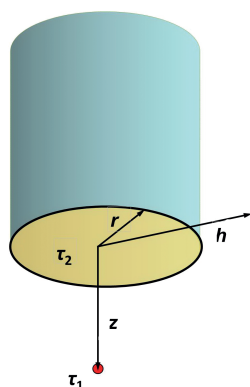


Рис. 3. Условия моделирования. Красной точкой обозначен датчик

$$L_i = 2\sqrt{a(t - t_i)}. \quad (8)$$

Нормализованные в соответствии с (3) зависимости релаксационных кривых от постоянных времени датчика и прибора τ_1 , τ_2 , расстояния датчика от корпуса прибора z и диаметра корпуса $2r$ построены в соответствии с (1) и (7)–(8), представлены на рис. 4.

Обсуждение и рекомендации

Из анализа теоретических релаксационных кривых следует, что наибольшее влияние на ширину измерительного «окна» оказывают длина z и постоянная времени датчика τ_1 . Увеличение длины выносного датчика является наиболее эффективным способом увеличить ширину «окна». Возможности уменьшения постоянной времени датчика ограничены размерами существующих электронных компонентов – терморезисторов, термисторов, а также необходимостью их защиты от высоких давлений. Уменьшение массы и диаметра скважинного прибора ведет к потере его функциональности и не слишком эффективно. Определенную роль в релаксации играет не учтенный моделью охранный кожух датчика. С этим кожухом, скорее всего, связана первая температурная аномалия экспериментальных кривых на рис. 2б, проявляющаяся несколько раньше, чем предсказывает модель для параметров, близких к параметрам термометра RBRsolo³ T ($\tau_1 = 1$ с, $\tau_2 = 60$ с, $2r = 25$ мм). Более легкий охранный кожух, выполненный, к примеру, из стальной проволоки и отнесенный на максимальное расстояние от датчика, также позволит увеличить измерительное «окно».

Кроме того, температурные аномалии осложнены непериодическими колебаниями (температурным шумом). Эти колебания вызваны свободной тепловой конвекцией, обусловленной температурными градиентами вблизи корпуса прибора. Конвекция в водонаполненной скважине обычно возникает при положительном вертикальном градиенте, когда более теплый (и более легкий) флюид располагается ниже холодного и плотного (Gretener, 1967; Diment, 1967; Sammel, 1968; Демежко и др., 2017). Если скважинный прибор имеет более высокую температуру по сравнению с флюидом, то интенсивная конвекция возникнет вблизи его верхнего окончания. И наоборот, в случае «холодного» прибора интенсивная конвекция возникает внизу, около температурного датчика (рис. 5). В работе (Semin, Levin, 2022) показано, что конвекция может возникнуть и при значительных горизонтальных градиентах. Видимо, влиянием охранный кожух объясняется конвективный шум, зарегистрированный в пределах первой аномалии.

Очевидно, что наиболее эффективным способом избежать появления конвективного шума уже в начальной части релаксационной кривой является переход от дискретного к непрерывному каротажу.

Температурный каротаж проводится в выставившихся скважинах при спуске прибора непрерывно или дискретно. Непрерывный вариант обеспечивает более высокую производительность и позволяет избежать появления температурных аномалий, связанных с охранным кожухом и корпусом прибора. Но в случае применения автономных термометров возникают проблемы привязки по глубине, требующие равномерного спуска и точной

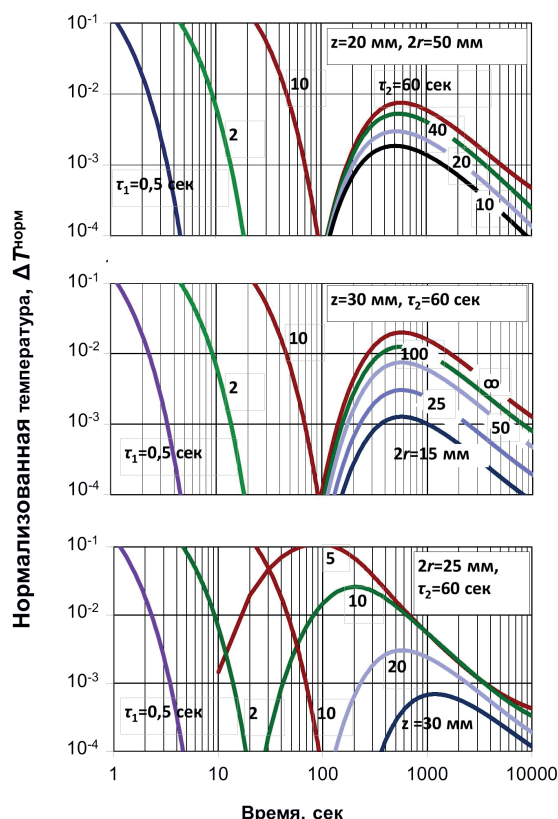


Рис. 4. Теоретические нормализованные релаксационные кривые в зависимости от постоянных времени датчика τ_1 и прибора τ_2 , диаметра прибора $2r$ и длины датчика z . Температуропроводность воды принималась равной $a = 1.37 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$

синхронизации внутренних часов термометра с работой подъемника. Минимальная скорость каротажа V_{\min} , очевидно, определяется длиной датчика z и дальней границей измерительного «окна» Δt :

$$V_{\text{min}} = z \cdot \Delta t^{-1}. \quad (9)$$

Для автономного термометра $RBRsol^3T$ ($z = 0,025$ м, $\Delta t = 12$ с) получаем $V_{\min} = 7,5$ м/ч. Максимальная скорость V_{\max} зависит от постоянной времени датчика τ_i , геотермического градиента G и допустимой погрешности регистрации температуры ΔT (Reiter et al., 1980):

$$V_{\text{макс}} = \Delta T \cdot G^{-1} \cdot \tau_1^{-1}. \quad (10)$$

Так, при допустимой погрешности $\Delta T = 0.01$ К, геотермическом градиенте $G = 0,1$ К/м и $\tau_1 = 1$ с имеем $V_{\text{макс}} = 360$ м/ч. Но для увеличения точности в 10 раз, равно как и при увеличении на порядок температурного градиента, например, в интервале проникновения годовой температурной волны (0–20 м) или в пределах температурной аномалии гидрогеологической природы, потребуется в 10 раз уменьшить скорость каротажа. При невозможности обеспечить необходимую скорость существует способ восстановления реальной температуры по данным, зарегистрированным в ходе непрерывного каротажа инерционными термометрами. Он основан на численном решении уравнения свертки с экспоненциальным ядром относительно подынтегральной функции $T(z)$ (Costain, 1970; Saltus, Clow, 1994; Clow, 2014). Однако решение этой задачи является неустойчивым и требует специальных мер подавления шума.

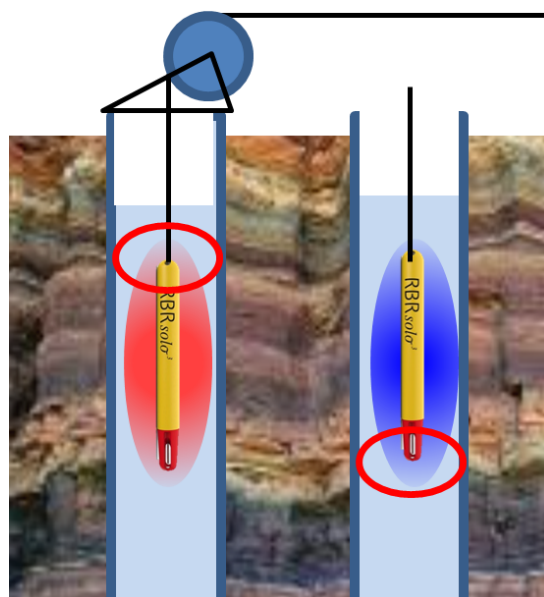


Рис. 5. Схема, поясняющая возникновение свободной тепловой конвекции при остановке «теплого» ($T_1 > T_2$, слева) и «холодного» ($T_1 < T_2$, справа) скважинного прибора

Дискретный вариант предпочтительно использовать для термокаротажа неглубоких, в первые сотни метров, геотехнических, гидрогеологических, наблюдательных скважин, проводимого с помощью ручной лебедки. В этом случае сложно обеспечить равномерный спуск, кроме того, прибор неоднократно за непродолжительное время извлекается из скважины, подвергаясь воздействию температурных контрастов. В соответствии с выявленным характером релаксации термометра RBR_{solo}^3 T для него можно рекомендовать следующую методику измерений.

1. Часы термометра синхронизируются с хронометром оператора с точностью не хуже 1 с и задается частота 1 Гц записи температуры во внутреннюю память.

2. Фиксируется время установки на верхней точке водонаполненного интервала скважины.

3. Термометр выдерживается на верхней точке 10–15 мин. За это время в значительной степени термализуется корпус прибора.

4. На каждой последующей точке термометр выдерживается около 20 с, при этом также фиксируется время остановки. Из полученной записи выбирается один или несколько (с последующим их усреднением) отсчетов, зарегистрированных в пределах «окна», т.е. через 5–12 с после каждой остановки прибора.

Заключение

Несмотря на появление высокоточных автономных скважинных термометров, имеющиеся методики термокалоритажа не совершенствуются и не позволяют эффективно использовать потенциал этих приборов. Считается, что отклик прибора на изменение температуры окружающей среды носит монотонный, как правило, экспоненциальный характер. На этом основано распространенное мнение: чем больше время выдержки термометра, тем выше точность измерений. Исследования, проведенные с использованием автономного термометра RBR*solo*³ T, показали, что это не соответствует действительности. Наличие «окна»,

в котором измеряемая температура быстро приближается к невозмущенной, может обеспечить высокую производительность и точность термокаротажа как в непрерывном, так и в дискретном вариантах. Очевидно, что и другие термометры, состоящие из массивного корпуса и вынесенного за его пределы термодатчика, имеют подобный характер релаксации. Применение прецизионных термометров по описанной методике позволит существенно расширить круг задач, решаемых скважинной термометрией, например выделять заколонные перетоки, вызывающие аномалии малой интенсивности, водоносные горизонты в обсаженном интервале гидрогеологической скважины. Повышение точности измерений дает возможность оценивать температурный градиент на коротких интервалах, что, мы надеемся, позволит на новом уровне возродить не применяемый в настоящее время геотермический метод литологического расчленения разреза скважины. Описанные теоретические зависимости ширины «окна» от конструктивных параметров (постоянных времени датчика и прибора, расстояния датчика от корпуса прибора и диаметра корпуса) могут быть полезны разработчикам скважинных термометров.

Финансирование/Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геофизики УрО РАН (госбюджетная тема НИОКТР 122062200031-9), финансируемого Министерством науки и высшего образования РФ.

Мы благодарим рецензентов за внимание, уделенное нашему исследованию, и высказанные замечания.

Литература

- Дахнов В.Н. (1982). Интерпретация результатов геофизических исследований разрезов скважин. М.: Недра, 448 с.
- Демежко Д.Ю. (2001). Геотермический метод реконструкции палеоклимата (на примере Урала). Екатеринбург: ИГФ УрО РАН, 143 с.
- Демежко Д.Ю., Миндубаев М.Г., Хацкевич Б.Д. (2017). Температурные эффекты свободной тепловой конвекции в буровых скважинах. *Геология и геофизика*, 58(10), с. 1602–1610. <https://doi.org/10.15372/GiG20171012>
- Демежко Д.Ю., Хацкевич Б.Д., Миндубаев М.Г. (2021). Квазистационарный эффект свободной тепловой конвекции в водонаполненных буровых скважинах. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 332(7), с. 131–139. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/7/3271>
- Демежко Д.Ю., Хацкевич Б.Д., Миндубаев М.Г. (2020). Методы подавления свободной тепловой конвекции в водонаполненных скважинах при проведении температурных исследований. *Георесурсы*, 22(1), с. 55–62. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.1.55-62>
- Демежко Д.Ю., Юрков А.К., Уткин В.И., Щапов В.А. (2012). Температурные изменения в скважине куп-1 (о. Кунашир), вызванные землетрясением Тохоку (11.03.2011 г., M = 9.0). *Доклады Академии наук*, 445(2), с. 200–204.
- Исаев В.И. (2004). Палеотемпературное моделирование осадочного разреза и нефтегазообразование. *Тихоокеанская геология*, 23(5), с. 101–115.
- Поляк Б.Г., Хуторской М.Д. (2018). Тепловой поток из недр – индикатор глубинных процессов. *Георесурсы*, 20(4), Ч. 2, с. 366–376. <https://doi.org/10.18599/grs.2018.4.366-376>
- Anderson M.P. (2005). Heat as a ground water tracer. *Groundwater*, 43(6), pp. 951–968. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2005.00052.x>
- Bodri L., Cermak V. (2007). Borehole climatology: A new method how to reconstruct climate. Elsevier. 352 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045320-0.X5000-5>
- Carlsaw H., Jaeger J.C. (1958). Conduction of heat in soils. Clarendon Press, Oxford. 510 p.
- Clow G.D. (2014). Temperature data acquired from the DOI/GTN-P Deep Borehole Array on the Arctic Slope of Alaska, 1973–2013. *Earth System Science Data*, 6(1), pp. 201–218. <https://doi.org/10.5194/essd-6-201-2014>

- Costain J.K. (1970). Probe response and continuous temperature measurements. *Journal of Geophysical Research*, 75(20), pp. 3969–3975. <https://doi.org/10.1029/JB075i020p03967>
- de La Bernardie J., Bour O., Le Borgne T., Guühéneuf N., Chatton E., Labasque T., Le Lay H., Gerard M.F. (2018). Thermal attenuation and lag time in fractured rock: Theory and field measurements from joint heat and solute tracer tests. *Water Resources Research*, 54(12), pp. 10053–10075. <https://doi.org/10.1029/2018WR023199>
- Diment W.H. (1967). Thermal regime of a large diameter borehole: Instability of the water column and comparison of air- and water-filled conditions. *Geophysics*, 32(4), pp. 720–726. <https://doi.org/10.1190/1.1439885>
- Fulton P.M., Brodsky E.E., Kano Y., Mori J., Chester F., Ishikawa T., Harris R.N., Lin W., Eguchi N., Toczko S., and Expedition 343, 343T, and KR13-08 Scientists. (2013). Low coseismic friction on the Tohoku-Oki fault determined from temperature measurements. *Science*, 342(6163), pp. 1214–1217. <https://doi.org/10.1126/science.1243641>
- Gretener P.E. (1967). On the thermal instability of large diameter wells – an observational report. *Geophysics*, 32(4), pp. 583–787. <https://doi.org/10.1190/1.1439886>
- Kurylyk B.L., Irvine D.J., Bense V.F. (2019). Theory, tools, and multidisciplinary applications for tracing groundwater fluxes from temperature profiles. *WIREs Water*, 6(1), e1329. <https://doi.org/10.1002/wat2.1329>
- Kutasov I.M. (1999). Applied geothermics for petroleum engineers. Elsevier, 346 p.
- Li H., Xue L., Brodsky E.E., Mori J.J., Fulton P.M., Wang H., Kano Y., Yun K., Harris R.N., Gong Z., Li C. (2015). Long-term temperature records following the Mw 7.9 Wenchuan (China) earthquake are consistent with low friction. *Geology*, 43(2), pp. 163–166. <https://doi.org/10.1130/G35515.1>
- Marcos-Robredo G., Rey-Ronco M.Á., Castro-García M.P., Alonso-Sánchez T. (2022). A Device to Register Temperature in Boreholes in Northwest Spain for Geothermal Research. *Sensors*, 22(13), 4945. <https://doi.org/10.3390/s22134945>
- Nielsen S.B., Balling N. (1984). Accuracy and resolution in continuous temperature logging. *Tectonophysics*, 103(1–4), pp. 1–10. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(84\)90069-6](https://doi.org/10.1016/0040-1951(84)90069-6)
- Pehme P., Parker B.L., Cherry J.A., Blohm D. (2014). Detailed measurement of the magnitude and orientation of thermal gradients in lined boreholes for characterizing groundwater flow in fractured rock. *Journal of Hydrology*, 513, pp. 101–114. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.03.015>
- Prensky S. (1992). Temperature measurements in boreholes – An overview of engineering and scientific applications. *The Log Analyst*, 33(3), pp. 313–333.
- Reiter M., Mansure A.J., Peterson B.K. (1980). Precision continuous temperature logging and comparison with other types of logs. *Geophysics*, 45(12), pp. 1857–1868. <https://doi.org/10.1190/1.1441070>
- Saltus R.W., Clow G.D. (1994). Deconvolution of continuous borehole temperature logs: Example from the Greenland GISP2 icecore hole. Department of the Interior. *U.S. Geological Survey Open-File Report*, 94–254, 42 p. <https://pubs.usgs.gov/of/1994/0254/report.pdf>
- Sammel E.A. (1968). Convective flow and its effect on temperature logging in small-diameter wells. *Geophysics*, 33(6), pp. 1004–1012. <https://doi.org/10.1190/1.1439977>
- Semin M., Levin L. (2022). Study of the Influence of Thermal Convection on Temperature Measurement in Thermal Control Boreholes during Artificial Ground Freezing. *Fluids*, 7(9), 298. <https://doi.org/10.3390/fluids7090298>
- Shimamura H., Ino M., Hikawa H., Iwasaki T. (1984). Groundwater microtemperature in earthquake regions. *Pure and Applied Geophysics*, 122(6), pp. 933–946. <https://doi.org/10.1007/BF00876394>

Сведения об авторах

Дмитрий Юрьевич Демежко – доктор геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник лаборатории геодинамики, Институт геофизики УрО РАН

Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 100
e-mail: ddem54@inbox.ru

Богдан Дмитриевич Хацкевич – научный сотрудник лаборатории геодинамики, Институт геофизики УрО РАН

Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 100
e-mail: disaybl@yandex.ru

Нелли Рафаэлевна Факаева – младший научный сотрудник лаборатории геодинимики, Институт геофизики УрО РАН

Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 100
e-mail: fakaeva.n@gmail.com

Анастасия Александровна Горностаева – кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории геодинимики, Институт геофизики УрО РАН

Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 100
e-mail: free_ride_@mail.ru

Статья поступила в редакцию 23.01.2024;
Принята к публикации 17.04.2024; Опубликована 30.06.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

On the Method of Temperature Measurements in Borehole Using Precision Thermometers

D.Yu. Demezhko*, B.D. Khatskevich, N.R. Fakaeva, A.A. Gornostaeva

Bulashevich Institute of Geophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author: Dmitry Yu. Demezhko, e-mail: ddem54@inbox.ru

Abstract. Precise autonomous borehole thermometers (loggers) allow measuring temperature anomalies of small amplitude (up to 1 mK). It significantly expands the range of problems that borehole thermometry can solve in exploration geophysics, hydrogeology, engineering geology, and geoecology. However, thermal logging techniques remain outdated that hinders the effective implementation of the capabilities of these devices. The paper discusses methodological issues of precision temperature measurements in water-filled boreholes. Experimental studies with an autonomous thermometer RBRsolo³ T (RBR Ltd., Canada) showed that the device's response to changes in ambient temperature (relaxation) is complex. Within a few seconds after the immersing of device in a borehole, it registers a temperature close to the fluid temperature. However, this temporary "window" closes soon, and after 15–20 seconds the measured temperature begins to deviate more and more from the undisturbed temperature. Next time measured temperature returns to the undisturbed temperature after 1000–6000 sec. In addition, the temperature response in the interval of 20–600 sec is complicated by non-periodic fluctuations with an amplitude of 0.02–0.05 K associated with thermal convection. The presence of a time "window" on the relaxation curve makes it possible to measure fluid temperature quickly and accurately in stop-and-go mode. The design parameters of thermometers determining the width of the "window" were assessed using mathematical modeling. Recommendations for conducting precision temperature logging of boreholes in both continuous and stop-and-go modes have been provided.

Keywords: geothermy, borehole temperature logging, RBRsolo³ T logger, precise temperature measurements, free thermal convection

Acknowledgements

The work was performed within the state task of the Bulashevich Institute of Geophysics of the Russian Academy of Sciences (state budget topic 122062200031-9), funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

We thank the reviewers for their attention to our study and valuable comments.

Recommended citation: Demezhko D.Yu., Khatskevich B.D., Fakaeva N.R., Gornostaeva A.A. (2024). On the Method of Temperature Measurements in Borehole Using Precision Thermometers. *Georesursy = Georesources*, 26(2), pp. 92–98. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.8>

References

- Anderson M.P. (2005). Heat as a ground water tracer. *Groundwater*, 43(6), pp. 951–968. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2005.00052.x>
- Bodri L., Cermak V. (2007). Borehole climatology: A new method how to reconstruct climate. Elsevier. 352 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045320-0.X5000-5>
- Carlsaw H., Jaeger J.C. (1958). Conduction of heat in soils. Clarendon Press, Oxford. 510 p.
- Clow G.D. (2014). Temperature data acquired from the DOI/GTN-P Deep Borehole Array on the Arctic Slope of Alaska, 1973–2013. *Earth System Science Data*, 6(1), pp. 201–218. <https://doi.org/10.5194/essd-6-201-2014>
- Costain J.K. (1970). Probe response and continuous temperature measurements. *Journal of Geophysical Research*, 75(20), pp. 3969–3975. <https://doi.org/10.1029/JB075i020p03967>
- Dakhnov V.N. (1982). Interpretation of the results of geophysical studies of well sections. Moscow: Nedra, 448 p. (In Russ.)
- de La Bernardie J., Bour O., Le Borgne T., Guihéneuf N., Chatton E., Labasque T., Le Lay H., Gerard M.F. (2018). Thermal attenuation and lag time in fractured rock: Theory and field measurements from joint heat and solute tracer tests. *Water Resources Research*, 54(12), pp. 10053–10075. <https://doi.org/10.1029/2018WR023199>
- Demezhko D.Yu. (2001). Geothermal Method for Paleoclimatic Reconstructions (by the Example of the Urals). Yekaterinburg: UrO RAN Publ., 144 p. (In Russ.)
- Demezhko D.Yu., A.K. Yurkov, V.I. Outkin, V.A. Shchapov. (2012). Temperature changes in the KUN-1 borehole, Kunashir Island, induced by the Tohoku Earthquake (March 11, 2011, M = 9.0). *Doklady Earth Sciences*, 445(1), pp. 883–887. <https://doi.org/10.1134/S1028334X12070124>
- Demezhko D.Yu., Mindubaev M.G., Khatskevich B.D. (2017). Thermal effects of natural convection in boreholes. *Russian Geology and Geophysics*, 58(10), pp. 1270–1276. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.10.016>
- Demezhko D.Yu., Khatskevich B.D., Mindubaev M.G. (2020). Methods of suppressing free thermal convection in water-filled wells during temperature research. *Georesursy = Georesources*, 22(1), pp. 55–62. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.1.55-62>
- Demezhko D.Yu., Khatskevich B.D., Mindubaev M.G. (2021). Quasi-stationary effect of free thermal convection in water-filled boreholes. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 332(7), pp. 131–139. (In Russ.) <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/7/3271>
- Diment W.H. (1967). Thermal regime of a large diameter borehole: Instability of the water column and comparison of air- and water-filled conditions. *Geophysics*, 32(4), pp. 720–726. <https://doi.org/10.1190/1.1439885>

Fulton P.M., Brodsky E.E., Kano Y., Mori J., Chester F., Ishikawa T., Harris R.N., Lin W., Eguchi N., Toczko S., and Expedition 343, 343T, and KR13-08 Scientists. (2013). Low coseismic friction on the Tohoku-Oki fault determined from temperature measurements. *Science*, 342(6163), pp. 1214–1217. <https://doi.org/10.1126/science.1243641>

Gretener P.E. (1967). On the thermal instability of large diameter wells – an observational report. *Geophysics*, 32(4), pp. 583–787. <https://doi.org/10.1190/1.1439886>

Isaev V.I. (2004). Paleotemperature modeling of sedimentary section and oil and gas formation. *Russian Journal of Pacific Geology*, 23(5), pp. 101–115. (In Russ.)

Kurylyk B.L., Irvine D.J., Bense V.F. (2019). Theory, tools, and multidisciplinary applications for tracing groundwater fluxes from temperature profiles. *WIREs Water*, 6(1), e1329. <https://doi.org/10.1002/wat2.1329>

Kutasov I.M. (1999). Applied geothermics for petroleum engineers. Elsevier, 346 p.

Li H., Xue L., Brodsky E.E., Mori J.J., Fulton P.M., Wang H., Kano Y., Yun K., Harris R.N., Gong Z., Li C. (2015). Long-term temperature records following the Mw 7.9 Wenchuan (China) earthquake are consistent with low friction. *Geology*, 43(2), pp. 163–166. <https://doi.org/10.1130/G35515.1>

Marcos-Robredo G., Rey-Ronco M.Á., Castro-García M.P., Alonso-Sánchez T. (2022). A Device to Register Temperature in Boreholes in Northwest Spain for Geothermal Research. *Sensors*, 22(13), 4945. <https://doi.org/10.3390/s22134945>

Nielsen S.B., Balling N. (1984). Accuracy and resolution in continuous temperature logging. *Tectonophysics*, 103(1–4), pp. 1–10. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(84\)90069-6](https://doi.org/10.1016/0040-1951(84)90069-6)

Pehme P., Parker B.L., Cherry J.A., Blohm D. (2014). Detailed measurement of the magnitude and orientation of thermal gradients in lined boreholes for characterizing groundwater flow in fractured rock. *Journal of Hydrology*, 513, pp. 101–114. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.03.015>

Polyak, B.G., Khutorskoy, M.D. (2018). Heat flow from the Earth interior as indicator of deep processes. *Georesury = Georesources*, 20(4), pp. 366–376. <https://doi.org/10.18599/grs.2018.4.366-376>

Prensky S. (1992). Temperature measurements in boreholes – An overview of engineering and scientific applications. *The Log Analyst*, 33(3), pp. 313–333.

Reiter M., Mansure A.J., Peterson B.K. (1980). Precision continuous temperature logging and comparison with other types of logs. *Geophysics*, 45(12), pp. 1857–1868. <https://doi.org/10.1190/1.1441070>

Saltus R.W., Clow G.D. (1994). Deconvolution of continuous borehole temperature logs: Example from the Greenland GISP2 icecore hole. Department of the Interior. *U.S. Geological Survey Open-File Report*, 94–254, 42 p. <https://pubs.usgs.gov/of/1994/0254/report.pdf>

Sammel E.A. (1968). Convective flow and its effect on temperature logging in small-diameter wells. *Geophysics*, 33(6), pp. 1004–1012. <https://doi.org/10.1190/1.1439977>

Semin M., Levin L. (2022). Study of the Influence of Thermal Convection on Temperature Measurement in Thermal Control Boreholes during Artificial Ground Freezing. *Fluids*, 7(9), 298. <https://doi.org/10.3390/fluids7090298>

Shimamura H., Ino M., Hikawa H., Iwasaki T. (1984). Groundwater microtemperature in earthquake regions. *Pure and Applied Geophysics*, 122(6), pp. 933–946. <https://doi.org/10.1007/BF00876394>

About the Authors

Dmitry Yu. Demezhko – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Chief Researcher, Laboratory of Geodynamics, Bulashevich Institute of Geophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

100 Amundsen str., Yekaterinburg, 620016, Russian Federation

Bogdan D. Khatskevich – Researcher, Laboratory of Geodynamics, Bulashevich Institute of Geophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

100 Amundsen str., Yekaterinburg, 620016, Russian Federation

Nelly R. Fakaeva – Junior Researcher, Laboratory of Geodynamics, Bulashevich Institute of Geophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

100 Amundsen str., Yekaterinburg, 620016, Russian Federation

Anastasiya A. Gornostaeva – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Laboratory of Geodynamics, Bulashevich Institute of Geophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

100 Amundsen str., Yekaterinburg, 620016, Russian Federation

*Manuscript received 23 January 2024;
Accepted 17 April 2024; Published 30 June 2024*

Усовершенствование технологии количественной оценки притока в горизонтальных стволах по аномалиям калориметрического смешивания

М.И. Кременецкий^{1,2*}, Е.В. Бакинова³, Н.Н. Никонорова², В.В. Соловьева²

¹Научно-технический Центр «Газпром нефть», Санкт-Петербург, Россия

²РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

³Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

Работа посвящена проблеме повышения результативности термических исследований при количественной оценке профиля притока в добывающих скважинах, дренирующих неоднородные коллекторы с низкой проницаемостью. Подобные объекты характеризуются крайне неравномерным распределением притока по длине ствола. Для определения доли совместно работающих интервалов в суммарном дебите широко используется экспрессная количественная интерпретация термограмм на основе эффекта калориметрического смешивания.

Низкая точность интерпретации, как правило, связана с отсутствием достоверной информации о температуре притекающего в ствол флюида. Предложена оценка этого параметра на основе схожести поведения теплового поля во времени в пристволенной зоне работающего пласта в периоды стабильного притока и последующей остановки скважины. Такая закономерность подтверждена результатами моделирования теплового поля системы «скважина – пласт» с учетом изменения в широком диапазоне фильтрационных и тепловых свойств коллектора, геометрии вскрываемых пласт трещин гидроразрыва, состава притока, а также параметров режима работы скважины.

Рекомендованная технология термических исследований предполагает регистрацию разновременных термограмм в начале запуска скважины на технологической депрессии и в период последующей остановки. Их совместный анализ на основе закономерностей поведения теплового поля во времени, выявленных при моделировании, позволяет с высокой достоверностью определить динамику температуры газожидкостной смеси, поступающей из работающих пластов при притоке, что обеспечивает необходимую точность количественной оценки профиля притока по аномалиям смешивания.

Предлагаемые подходы к интерпретации термограмм применимы при анализе результатов нестационарных термических исследований как в вертикальном стволе, так и в горизонтальных скважинах при вскрытии неоднородного пласта перфорацией или многостадийным гидроразрывом.

Ключевые слова: контроль разработки месторождений нефти и газа геофизическими методами, промыслово-геофизические исследования эксплуатационных скважин, горизонтальные скважины, термометрия скважин, эффект калориметрического смешивания, профиль притока

Для цитирования: Кременецкий М.И., Бакинова Е.В., Никонорова Н.Н., Соловьева В.В. (2024). Усовершенствование технологии количественной оценки притока в горизонтальных стволах по аномалиям калориметрического смешивания. *Георесурсы*, 26(2), с. 99–113. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.9>

Введение

В настоящее время все больше месторождений имеет сложную структуру коллектора и аномальные фильтрационные параметры. С интенсивным вводом в разработку подобных объектов возрастает актуальность промыслово-геофизических исследований с целью мониторинга динамики профиля притока (Блажевич, Уметбаев 1985; Валиуллин и др., 2022b; Коноплев, 1986; Кременецкий, Ипатов, 2020; Кудинов, 2004). Одной из основных проблем современной системы мониторинга является низкая информативность механической и термокондуктивной расходомерии при оценке доли в притоке совместно вскрытых толщин коллекторов.

В этих условиях альтернативой расходомерии при оценке слабых и нестабильных притоков может стать термометрия. Но на пути реализации высоких потенциальных возможностей этого метода возникают принципиальные методические сложности. Они чаще всего связаны не с малой точностью регистрируемых в скважине аномалий температуры, а с рисками их неоднозначного толкования и низкой достоверностью необходимой для расчетов геолого-промысловой информации.

Минимизировать данные риски позволяют нестационарные технологии термических исследований в совокупности с контрастным термическим воздействием на работающие интервалы коллектора. Остановимся на одном из наиболее перспективных способов практического использования нестационарной термометрии: количественной оценке доли пластов в притоке на основе широко известного эффекта калориметрического смешивания.

Целью настоящего исследования является повышение результативности термометрии нефтяных и газовых

* Ответственный автор: Михаил Израилевич Кременецкий
e-mail: kremenetskiymi@gmail.com

© 2024 Коллектив авторов

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

скважин при диагностике и оценке притоков из сложных коллекторов по нестационарным аномалиям калориметрического смешивания. В рамках проведения исследования решались следующие задачи: анализ результативности и оценка границ применимости существующих подходов к интерпретации термограмм, обоснование на численной модели путей совершенствования технологии проведения термических исследований и анализа результатов измерений, апробация полученных результатов на материалах термических исследований действующих скважин.

Материалы и методы

Классический подход к оценке доли пласта в притоке на основе эффекта калориметрического смешивания

Одно из первых классических описаний эффекта калориметрического смешивания дано в работе (Чекалюк, 1967). Там же представлена предложенная на его основе методика экспрессной оценки доли пластов в притоке. Эта методика предполагает, что в стволе скважины в интервале отдающего пласта, толщиной которого пренебрегают, происходит мгновенное смешивание двух потоков флюида (рис. 1). Первый движется по стволу по направлению к подошве пласта и характеризуется объемной теплоемкостью $C_{\text{под}}$, расходом $Q_{\text{под}}$ и температурой $T_{\text{под}}$. Второй поступает из пласта и описывается объемной теплоемкостью $C_{\text{пл}}$, расходом $Q_{\text{пл}}$ и температурой $T_{\text{пл}}$. Для смеси флюидов в кровле интервала притока характеристики аналогичны: $C_{\text{кров}}$, $Q_{\text{кров}}$, $T_{\text{кров}}$. Температура поступающего из пласта флюида $T_{\text{пл}}$ может быть равна фоновой (геотермической) $T_{\text{г}}$ или отличаться от нее на величину $\Delta T_{\text{пл}}$ вследствие баротермических процессов, сопровождающих движение флюида по простиранью коллектора.

Отмеченный эффект при притоке в ствол многокомпонентной смеси произвольного состава с пренебрежением изменением температуры по толщине пласта описывается приближенным соотношением

$$C_{\text{под}} Q_{\text{под}} T_{\text{под}} + C_{\text{пл}} Q_{\text{пл}} T_{\text{пл}} = C_{\text{кров}} Q_{\text{кров}} T_{\text{кров}}, \quad (1)$$

откуда следует

$$\frac{C_{\text{пл}} Q_{\text{пл}}}{C_{\text{кров}} Q_{\text{кров}}} = \frac{T_{\text{под}} - T_{\text{пл}}}{T_{\text{под}} - T_{\text{кров}}}. \quad (2)$$

Таким образом, по термограмме в скважине при совместном вскрытии нескольких пластов для каждого из них можно определить относительное значение инвариантного параметра, представляющего собой произведение теплоемкости поступающей из пласта смеси на суммарный объемный расход. При экспрессных оценках различиями в объемных теплоемкостях смешивающихся флюидов пренебрегают.

Расчеты с помощью соотношения (2) начинают с оценки дебита (доли в притоке) верхнего из совместно эксплуатируемых пластов. Для него величина $Q_{\text{кров}}$ соответствует суммарному дебиту скважины, а при относительных оценках равна единице. Затем находят суммарный дебит всех нижележащих пластов $Q'_{\text{кров}} = Q_{\text{кров}} - Q_{\text{пл}}$ или их долю в притоке $Q'_{\text{кров}} / Q_{\text{кров}} = 1 - Q_{\text{пл}} / Q_{\text{кров}}$.

Аналогичным образом последовательно сверху вниз определяются индивидуальные дебиты каждого из нижележащих пластов.

Особенности проявления эффекта калориметрического смешивания в эксплуатационных нефтяных и газовых скважинах, его информативные возможности при оценке доли локальных притоков в продукции (при неравномерной по толщине работе пласта, в неоднородных коллекторах, при совместном вскрытии пластов, в интервалах негерметичности подземного оборудования и пр.) подробно описаны в работах (Абдурахманов, Аллаяров, 2022; Ахметова и др., 1976; Валиуллин и др., 2015; Валиуллин и др., 2022а; Канафин, Шарафутдинов, 2020; Пудовкин и др., 1977 и др.).

Модель как инструмент повышения возможностей и оценки результативности интерпретации термограмм

К настоящему времени термомоделирование активно используется в практике интерпретации результатов термометрии скважин (Ахнук, Лейтон, 2000; Валиуллин и др., 2022b; Канафин, Шарафутдинов, 2020; Кременецкий, Ипатов, 2020 и др.).

Описанный выше подход к интерпретации является приближенным и рассматривает наиболее значимые особенности поведения скважины и пласта при притоке. Но это, скорее всего, его преимущество, чем недостаток. В данном парадоксе заключается особенность термометрии, как, впрочем, любого геофизического метода при сложных условиях проведения исследований. Более детальное описание изучаемых объектов за счет неопределенностей в исходной информации нередко снижает точность интерпретации. Исследователю при рассмотрении конкретных объектов приходится делать компромисс между сложностью их теоретического описания и корректностью используемых при анализе априорных данных. В его поиске состоит, по мнению авторов работ (Буянов и др., 2022; Ипатов, Кременецкий, 2004; Кременецкий, Ипатов, 2020), основная задача моделирования поведения скважины и пласта при интерпретации результатов геофизических исследований.

Моделирование помогает обосновать корректность подхода к интерпретации в условиях неопределенности исходных данных. Однако этим его роль не ограничивается. Численные эксперименты на модели должны помочь выбору технологии проведения измерений, позволяющей снизить эти неопределенности и оценить точность количественных оценок.

Модель, используемая нами для анализа информативности термометрии в рамках настоящей работы,

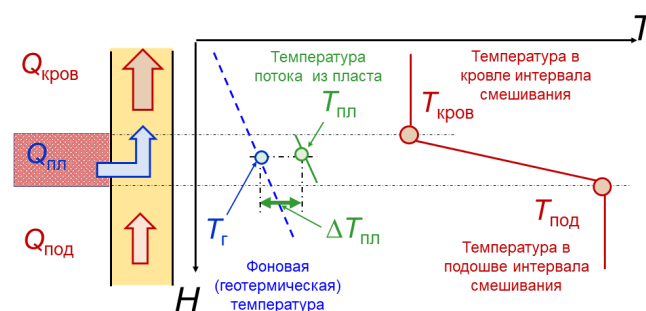


Рис. 1. Эффект калориметрического смешивания в стволе скважины. Условные обозначения и пояснения см. в тексте

предполагает раздельное изучение температуры в скважине и пласте.

Сначала анализируется характер изменения температуры по простиранию пласта во времени с пренебрежением тепловым воздействием потока в стволе скважины. Затем рассматривается влияние этого изменения на поведение температуры в интервале калориметрического смешивания. При этом считается, что величина интервала пренебрежимо мала, процесс смешивания происходит мгновенно, а температура смеси определяется уравнением (2).

При изучении поведения во времени температуры притекающего в ствол флюида в вертикальном стволе нами принята модель «скважина – пласт» (рис. 2).

- Работающий пласт-коллектор представляет собой неограниченный по простиранию, однородный по фильтрационным и тепловым свойствам слой толщины h пористости K_p , проницаемости k , теплопроводности λ_{tr} , объемной теплоемкости C_T во вмещающем непроницаемом массиве горных пород.

- Скважина – вертикальный цилиндрический канал с круговым осевым сечением радиуса r_c .

- Возможен учет дополнительных фильтрационных сопротивлений в прискважинной зоне пласта с радиальной или линейной симметрией.

- Границы пласта – плоские нетеплопроводные горизонтальные поверхности, толщина пласта по вертикали h .

- Пласт полностью вскрыт трещиной гидравлического разрыва пласта (ГРП), представляющей собой вертикальную цилиндрическую полость аномально высокой проводимости с прямоугольным осевым сечением полудлины L_{tr} , ширины Δ_{tr} , примыкающую к стенке скважины и расположенную симметрично около ее оси.

- Тепломассообмен рассматривается в декартовой системе координат $\{x, y, H\}$. Ось глубин H совпадает с осью скважины и направлена вверх, ее нулевое значение соответствует подошве перфорированного пласта. Горизонтальные оси x и y направлены соответственно вдоль и вкрест простирания трещины.

- В начальный момент времени $t = 0$ распределение температуры в среде соответствует фоновому T_ϕ , которое, в частности, может совпадать с геотермическим $T_\phi = T_g$.

- В момент $t = 0$ в скважину начинается приток флюида (жидкости, газа или их смеси), объемный расход флюида меняется циклически, в периоды остановки скважины его величина принимает нулевые значения. В частном случае, при двух циклах пласт в течение промежутка времени $t_{раб}$ работает с постоянным расходом. В течение

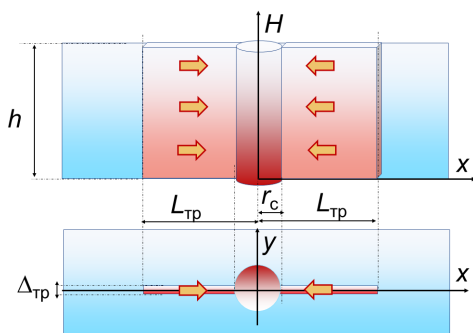


Рис. 2. Модель притока из пласта, вскрытого вертикальным стволом с трещиной ГРП. Пояснения см. в тексте

последующего периода $t_{ост}$ приток из пласта прекращается, его воздействие релаксирует и в среде происходит восстановление первоначального температурного режима.

- Изменение температуры по высоте пласта не учитывается. На динамику распределения температуры по простиранию пласта (в том числе в полости трещины) влияют конвективный и кондуктивный переносы теплоты, а также дроссельный и адиабатический эффекты.

Модель для горизонтальной скважины с многостадийным ГРП аналогична представленной и описывает поведение температуры в каждой из поперечных трещин, ориентированных перпендикулярно к стволу, с пренебрежением их взаимовлиянием.

Для численных расчетов на основе описанных моделей мы использовали программный комплекс Т-Навигатор, разработанный компанией «Рок Флоу Динамикс» (Москва). В 2017 г. данный комплекс был включен в реестр отечественного программного обеспечения Министерства цифрового развития, связи и массовых коммуникаций Российской Федерации.

Секторная модель «скважина – пласт с трещиной ГРП» реализована на неравномерной конечно-разностной сетке с локальным измельчением ячеек в полости трещины и околоскважинной области.

Количественная оценка доли пласта в притоке при слабой интенсивности баротермических процессов в пласте, сопутствующих его работе

Использование для расчетов соотношения (2) не вызывает принципиальных затруднений, если в качестве величины $T_{пл}$ выступает первоначальная (до притока) температура коллектора в не работавшей ранее или длительно простаивающей скважине. Значение этой температуры может быть близким к геотермической T_g , но чаще соответствует некоторой стабильной фоновой температуре T_ϕ , сформировавшейся в предшествующие циклы эксплуатации скважины. Это возможно, если изменение температуры пласта в силу сопровождающих приток баротермических эффектов (дроссельного и адиабатического) незначительно.

На рис. 3 приведена схема изменения температуры по стволу скважины для случая, когда фоновая температура равна геотермической.

На рис. 4. представлены результаты промыслово-геофизических исследований в фонтанирующей газом скважине. Пласты характеризуются аномально высокой проницаемостью и эксплуатируются при низкой депрессии (в пределах единиц бар). Притоки газа диагностируются по результатам измерений расходомером и термометром. Благодаря однофазному заполнению ствола (газом) и значительному дебиту качество расходомерии очень высоко. Результаты количественной обработки расходограммы приведены в окне V планшета.

На поведение температуры в скважине практически не влияет эффект дросселирования. Из-за низкой депрессии газ поступает в ствол с температурой, близкой к естественной, которую можно оценить по геотермограмме, что облегчает количественную оценку доли пластов в притоке по аномалиям калориметрического смешивания. Результаты такой оценки: $Q_1 / Q_\Sigma = 0,41$, $Q_2 / Q_\Sigma = 0,24$, $Q_3 / Q_\Sigma = 0,35$.

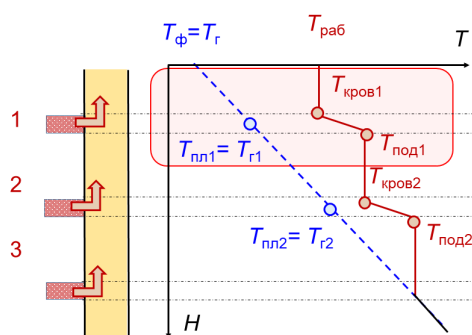


Рис. 3. Схематический профиль изменения температуры по стволу скважины в условиях совместного вскрытия нескольких продуктивных пластов при преобладающем влиянии калориметрического смешивания и температуре притекающего из пластов флюида $T_{пл}$, равной фоновой (геотермической): $T_{пл} = T_{ф} = T_{г}$. Обозначения: $T_{раб}$ – температура в действующей скважине, $T_{крое}$, $T_{под}$ – температуры в кровле и подошве пласта соответственно, 1–3 – интервалы притока

Альтернативная оценка по механической расходомерии: $Q_1/Q_{\Sigma} = 0,47$, $Q_2/Q_{\Sigma} = 0,16$, $Q_3/Q_{\Sigma} = 0,37$.

Количественная оценка доли пластов в притоке при их значительном удалении друг от друга

Достоверность расчетов повышается в случае увеличения расстояния между интервалами притока. Чем оно значительнее, тем контрастнее различия значений $T_{пл}$ из-за изменения по глубине величины $T_{ф}$.

Такой подход схематично представлен на рис. 5. Для его успешной реализации необходимо не только достаточное удаление работающих пластов друг от друга, но и высокий дебит нижнего из них. В противном случае из-за обмена теплотой с вмещающим массивом горных пород отличие температуры в стволе от геотермической резко снижается, соответственно, падает точность количественной оценки дебита по эффекту калориметрического смешивания.

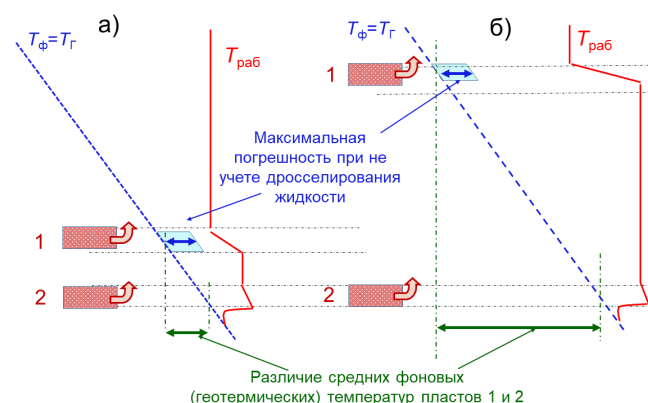


Рис. 5. Влияние расстояния между совместно вскрытыми пластами на погрешность оценки профиля притока по аномалии смешивания: а) пласты расположены недалеко друг от друга, отсутствие информации об интенсивности дросселирования значительно снижает точность оценки доли верхнего пласта в притоке; б) при увеличении расстояния между пластами погрешность расчетов существенно снижается. Обозначения: $T_{раб}$ – температура в действующей скважине, $T_{ф} = T_{г}$ – фоновая термограмма (геотермограмма); 1, 2 – интервалы притока

Количественная интерпретация термограмм при контрастном температурном воздействии на исследуемые пласты в период, предшествующий эксплуатации скважины

В реальных пластовых условиях температура поступающего в ствол флюида чаще всего существенно отличается от фоновой вследствие сопровождающих приток баротермических процессов (в первую очередь дроссельного и адиабатического), осложненных как конвективным, так и кондуктивным переносом теплоты.

Классический подход к количественной оценке профиля притока по аномалиям смешивания с учетом перечисленных эффектов предполагает, что связанное с ними отличие температуры притекающего из пластов флюида

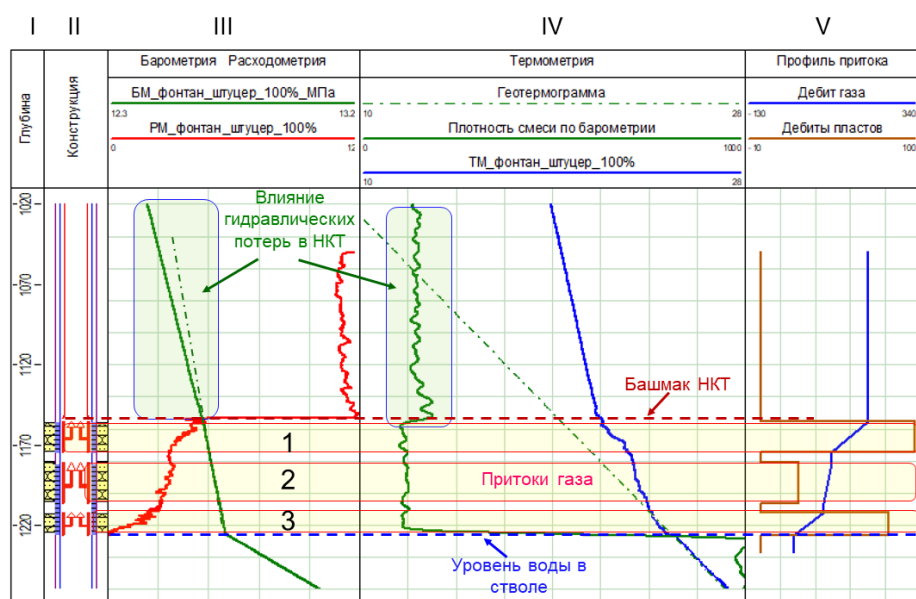


Рис. 4. Результаты промыслово-геофизических исследований в фонтанирующей газовой скважине. Обозначения: I – колонка глубин, II – конструкция скважины, III – барограмма (БМ) и расходограмма (РМ) в фонтанирующей скважине, IV – результаты термометрии (ТМ) и профиль распределения по глубине плотности газа, рассчитанный по барограмме, V – профиль притока по расходомерии; 1–3 – интервалы притока

от фоновой одинаково для всех совместно работающих пластов $\Delta T_{пл} = T_{пл} - T_{\phi} = \text{const}$, рис. 6а (Чекалюк, 1965). Это позволяет по данным измерений в подошве самого нижнего пласта судить о температуре флюида, притекающего из всех вышележащих коллекторов.

Однако такая ситуация далека от реальной. Совместно вскрытые пласты, даже работающие с близкими депрессиями и идентичные по составу притока, могут существенно отличаться температурой поступающего в ствол флюида, что связано с зависимостью температурных аномалий, возникающих в пласте благодаря дроссельному и адиабатическому эффектам, от интенсивности притока. Влияют также различия коллекторов и вмещающих пород по толщине, тепловым свойствам и другие факторы (рис. 6б).

В подобной ситуации актуальным становится независимое определение температуры поступающего из пластов флюида. Проблема состоит в том, что непосредственное измерение этого параметра в работающей скважине затруднено из-за экранирующего влияния потока газожидкостной смеси, движущейся по стволу. Но можно искусственно создать в скважине условия, при которых изменяемая в стволе температура будет близкой к температуре работающего пласта. Это, в частности, возможно при формировании в стволе скважины в предшествующий период контрастных температурных аномалий, величина которых существенно больше, чем изменение температуры в силу работы пласта в процессе термических исследований.

Рассмотрим один из наиболее практически значимых случаев, когда контрастное фоновое температурное поле создается благодаря предшествующему исследованиям тепловому воздействию на пласт (например, при интенсивной закачке охлажденной рабочей жидкости в процессе гидроразрыва).

Рис. 7 иллюстрирует характерные термобарические условия при гидроразрыве. Интенсивная закачка рабочей жидкости и пропанта в пласт при высокой репрессии, сопутствующая созданию трещины, формирует в коллекторе в интервале трещины зону аномального охлаждения. Некоторое время после начала отбора из пласта охлаждение сохраняется, что существенно влияет на профиль

температуры в стволе действующей скважины. Характер влияния показан на рис. 8а.

Аналогичным будет профиль температуры в добывающей скважине с горизонтальным стволом при множественном ГРП. Специфика его формирования обусловлена низким контрастом изменения по стволу геотермического температурного поля и малой величиной аномалий дросселирования (из-за небольшой депрессии на пласт). Но эти факторы только усиливают контраст аномалий калориметрического смешивания и влияние на их величину охлаждения пластов (рис. 8б).

Один из примеров реализации подобного подхода представлен на рис. 9, иллюстрирующем термические исследования в стволе горизонтальной скважины с многостадийным ГРП. В этом случае дана оценка доли каждого порта в притоке. Здесь совокупность работающих совместно портов выступает в качестве аналога вскрытой одним стволом многопластовой системы.

Контрастные температурные аномалии в пределах портов ГРП связаны с закачкой в трещины в процессе гидроразрыва больших объемов аномально охлажденной рабочей жидкости и пропанта. В данной ситуации измерение фоновой температуры целесообразно проводить в простаивающей после ГРП скважине непосредственно перед ее освоением и регистрацией термограмм при притоке.

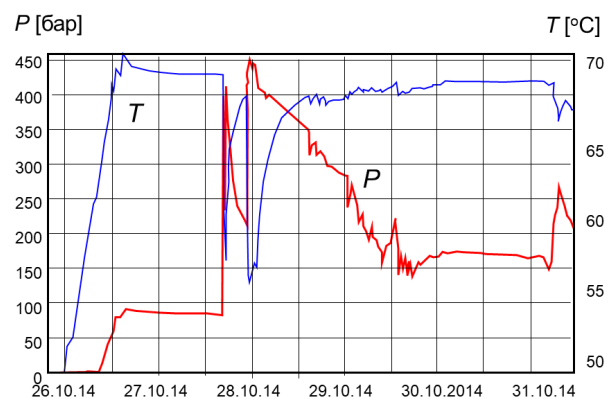


Рис. 7. Динамика поведения температуры T и давления P в скважине при гидроразрыве пласта

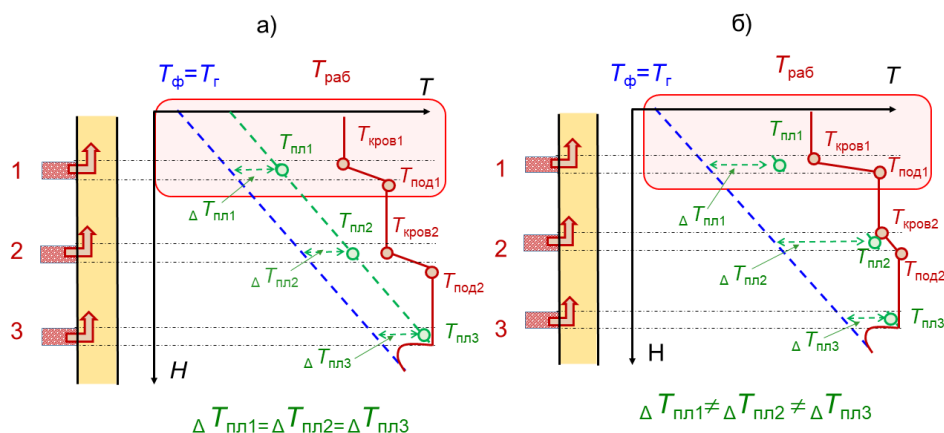


Рис. 6. Схематический профиль изменения температуры по стволу скважины в условиях совместного вскрытия нескольких продуктивных пластов при преобладающем влиянии калориметрического смешивания: а) отличие температуры притекающего флюида $T_{пл}$ от фоновой (геотермической) T_z одинаково для всех пластов: $\Delta T_{пл i} = T_{пл i} - T_{z i} = \text{const}$ ($i = 1, 2, 3$ – номер пласта), б) отличия пластовой температуры от геотермической для всех пластов не сходны между собой. Обозначения: $T_{раб}$ – температура в действующей скважине, 1–3 – интервалы притока

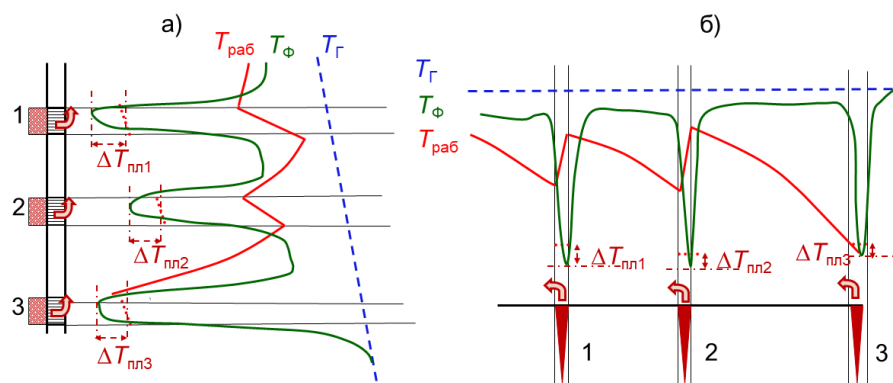


Рис. 8. Формирование аномалий калориметрического смешивания при сильном охлаждении пластов в предшествующий период работы скважины с вертикальным (а) и горизонтальным (б) стволами. Обозначения: T_g – геотермограмма, T_ϕ – фоновое распределение температуры (результат предшествующего охлаждения пластов при ГРП), $T_{раб}$ – термограмма при запуске скважины на отбор, $\Delta T_{пл i}$ ($i = 1, 2, 3$ – номер пласта) – изменение температуры поступающего из пластов флюида вследствие эффекта дросселирования; 1–3 – работающие интервалы

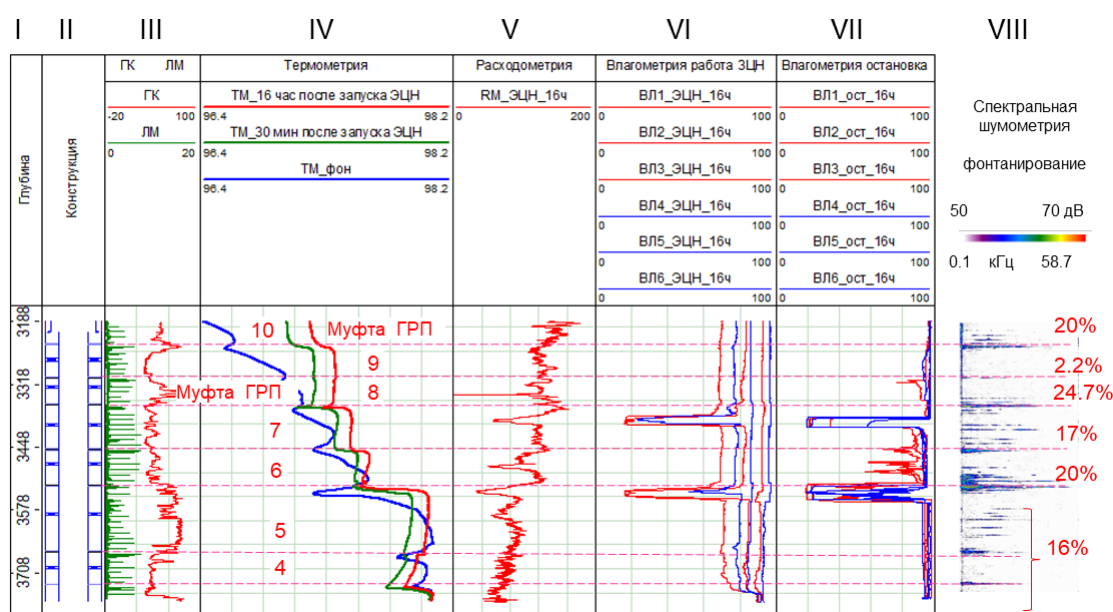


Рис. 9. Результаты промыслово-геофизических исследований в горизонтальной скважине с многостадийным ГРП. Обозначения: I – колонка глубин, II – конструкция скважины, III – диаграммы локатора муфт и гамма-каротажа, IV–VIII – результаты термометрии, механической расходметрии, влагометрии и спектральной шумометрии в работающей и остановленной скважинах

Таким образом, реализуется классическая технология термических исследований «фон – воздействие – измерение». Тепловое воздействие на пласт перед проведением промыслово-геофизических исследований может быть следствием не только гидроразрыва, но и другой технологической операции, сопровождаемой значимым изменением температуры коллектора (перфорации при репрессии, освоения компрессором или струйным агрегатом, закачки рабочего агента и пр.).

Широкому использованию подобного подхода препятствует существенная нестационарность фонового температурного поля, вызванная кратковременностью и быстрой релаксацией теплового воздействия на пласт.

При мониторинге контрастных аномалий температуры в процессе ГРП возможны погрешности, обусловленные высокой скоростью регистрации термограмм. Связанные этим риски требуют дополнительного анализа. Одним из возможных способов решения этой проблемы является использование технологий долговременного мониторинга

температуры стационарными датчиками, распределенными по длине ствола.

Количественная интерпретация термограмм при контрастном температурном воздействии на исследуемые пласты в процессе эксплуатации скважины

Описанная выше технология применима только в случаях, когда период проведения исследований приурочен к интенсивному внешнему воздействию на пласт, существенно нарушающему штатный режим его эксплуатации. Преодолеть это ограничение можно созданием контрастного изменения температуры в пласте путем циклической работы скважины при существенной разнице депрессий между циклами. Причем в первом цикле скважина должна работать максимально интенсивно, а в следующем депрессия должна быть существенно снижена.

Возможность реализации такой технологии иллюстрируют результаты моделирования циклической работы

газоносного пласта (рис. 10). В первом цикле продолжительностью 10 сут скважина работала с удельным дебитом газа 10000 н.м³/сут на 1 м пласта. Затем скважина была остановлена на 10 ч и запущена на работу с уменьшенным отбором. Для последнего цикла были выполнены два варианта расчетов, отличающиеся дебитом (3000 и 1000 н.м³/сут на 1 м).

Результаты расчетов подтверждают близость значений температуры притекающего из пласта газа перед остановкой скважины к температуре в стволе, измеренной непосредственно после остановки. А значит, по результатам измерений в остановленной скважине можно приближенно определить температуру потока газа из пласта при последующем запуске скважины на режим уменьшенного отбора. Это позволяет оценить долю пласта в притоке по аномалии калориметрического смешивания на термограмме, зарегистрированной в скважине при этом режиме.

Совместная количественная интерпретация термограмм в действующей и временно простаивающей скважине

Рассмотрим случай, когда на основе эффекта калориметрического смешивания интерпретируется термограмма, полученная непосредственно перед остановкой скважины, а для определения значения температуры поступающего из пласта флюида, термограмма сразу после

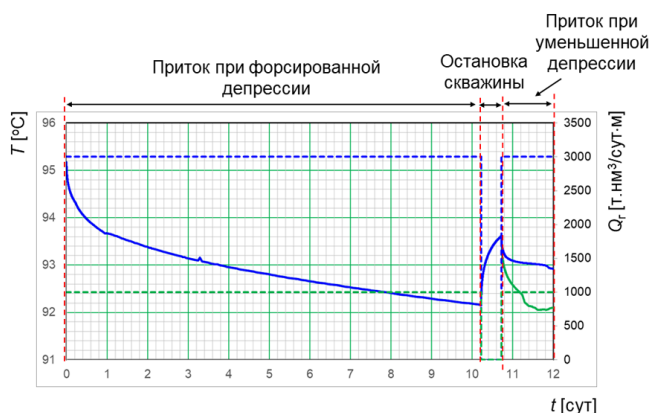


Рис. 10. Изменение температуры притекающего из пласта газа при циклической работе скважины. Кривым отвечают разные дебиты газа на режиме уменьшенного отбора, которому предшествовал интенсивный приток

остановки (Кременецкий, Ипатов, 2020; Непримеров и др., 1968).

На рис. 11а схематично представлен профиль распределения температуры по радиусу в стволе действующей скважины и дренируемом пласте в момент ее остановки $\Delta t_{\text{ост}} = 0$. Профиль имеет сложную конфигурацию. Температуру в пласте формирует поток флюида в пределах контура питания. Ее значение на стенке скважины $T_{\text{пл}}$ соответствует температуре притекающего флюида на выходе из пласта. На глубине притока поток флюида, поступающего из пласта, смешивается с движущимся по стволу, поэтому температуры в стволе T_c и на стенке скважины $T_{\text{пл}}$ существенно отличаются друг от друга.

В силу высокого контраста созданного притоком теплового поля его релаксация после остановки скважины протекает неравномерно. Сначала температура в стволе быстро становится равной температуре прискважинной области коллектора, а затем происходит более медленное и длительное восстановление первоначальных температур скважины и продуктивного пласта в целом (рис. 11б). Поэтому в временно простаивающей скважине можно измерить температуру T_c^* , ее значение близко к температуре стенки $T_{\text{пл}}$ непосредственно перед остановкой: $T_c^* \approx T_{\text{пл}} (\Delta t_{\text{ост}} = 0)$. Это значение можно взять в качестве температуры притекающего флюида в уравнении калориметрического смешивания.

На первый взгляд, чем меньше продолжительность остановки, тем достовернее измерения. Но это не соответствует действительности, поскольку для того чтобы аномалия смешивания расформировалась и температура в скважине приближалась к температуре пласта на стенке, требуется время. Для его оценки представим экранирующее влияние ствола скважины как локальное изменение температуры на величину $\Delta T_c = T_{\text{пл}} (\Delta t_{\text{ост}} = 0) - T_c (\Delta t_{\text{ост}} = 0)$, в пределах ствола ($0 < r < r_c$). Воздействие на температуру в стволе, связанное с релаксацией такого импульса, можно оценить с помощью следующего соотношения:

$$\Delta T = \Delta T_c \exp(r_c^2 / 4a\Delta t_{\text{ост}}) \quad (3)$$

где a – температуропроводность околоскважинной среды.

Расчеты показывают, что этим влиянием можно пренебречь, если продолжительность остановки скважины составляет порядка первых десятков минут. Но для того чтобы температура, измеренная в стволе через этот промежуток времени, была близка к температуре выходящего

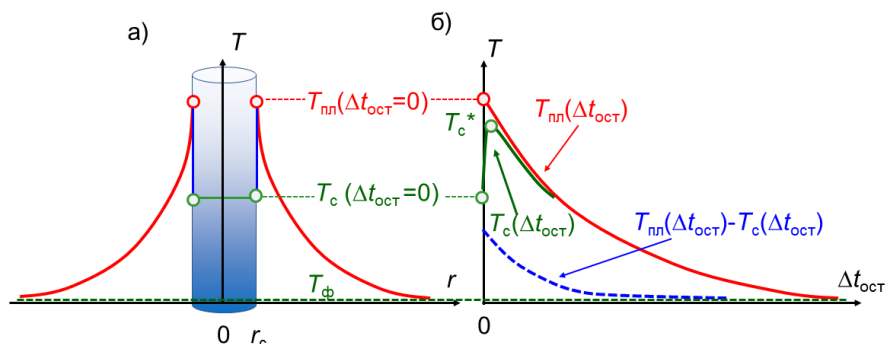


Рис. 11. Тепловое поле в скважине и пласте при притоке жидкости: а) изменение температуры на глубине пласта по радиусу r в действующей скважине в момент ее остановки $\Delta t_{\text{ост}} = 0$: T_c – в стволе, $T_{\text{пл}}$ – в пласте на стенке; б) изменение температуры в стволе скважины $T_c(\Delta t_{\text{ост}})$ и на ее стенке $T_{\text{пл}}(\Delta t_{\text{ост}})$ во времени $\Delta t_{\text{ост}}$, прошедшего после остановки скважины; Обозначения: T_ϕ – фоновая температура на глубине пласта, r_c – радиус скважины

из пласта флюида, необходимо выполнить еще одно условие. Температура на стенке в этот период должна мало меняться во времени. Реализовать это требование в условиях реальной скважины сложно. После остановки скважины температура ее на стенке меняется со временем, приближаясь к фоновой (рис. 11б). Однако темп изменения можно снизить, для этого цикл эксплуатации, предшествующий остановке скважины, должен быть длительным и стабильным.

Пример реализации данного подхода при термических исследованиях фонтанирующей легкой нефтью горизонтальной скважины приведен на рис. 12.

Скважина эксплуатирует карбонатный коллектор с развитой макротрещиноватостью. Традиционный метод определения профиля притока с помощью механической расходомерии в данном случае неинформативен из-за низкого дебита и сложного состава притока и заполнения ствола.

Интервалы 1 и 2 притока из трещин 2440–2442 и 2120–2122 м выделяются контрастными аномалиями калориметрического смешивания. Снятые на глубине трещин отсчеты по термограмме, полученной спустя 0,5 ч после остановки скважины, соответствуют температуре поступающей в ствол газожидкостной смеси. Таким образом, имеется вся необходимая информация для оценки по эффекту смешивания доли пласта в притоке. Результаты оценки представлены в табл. 1.

Интересны особенности поведения во времени диаграмм методов определения состава в носочной части скважины. Они характеризуют динамику скопления воды при изменении давления на забое, связанную с работающей трещиной в этой части ствола. В силу низкого давления в пласте в этой зоне при депрессии вода из трещины (интервал 3 на рис. 12) притекает в ствол, а в остановленной скважине поглощается. Из-за низкой интенсивности дросселирования и малой доли в притоке данная трещина по термометрии не диагностируется.

На рис. 13 приведены результаты моделирования процесса формирования аномалий смешивания в условиях, подобных наблюдаемым в интервалах 1 и 2. Модель иллюстрирует поведение температуры на стенке пласта в остановленной скважине после циклов работы разной длительности.

Результаты моделирования (рис. 13) указывают на существенное замедление темпа восстановления первоначальной температуры в стволе с увеличением длительности работы скважины. Об этом свидетельствует значимое отличие разности температур Δ_1 и Δ_2 , соответствующих моментам остановки скважины и расформирования аномалий смешивания в циклах. Для корректного сопоставления этих отличий их надо отнести к максимальному изменению температуры в циклах Δ_{1max} и Δ_{2max} (рис. 13а). В рассматриваемом случае отличия составляют для длительности первого цикла 1 и 10 сут соответственно 0,72

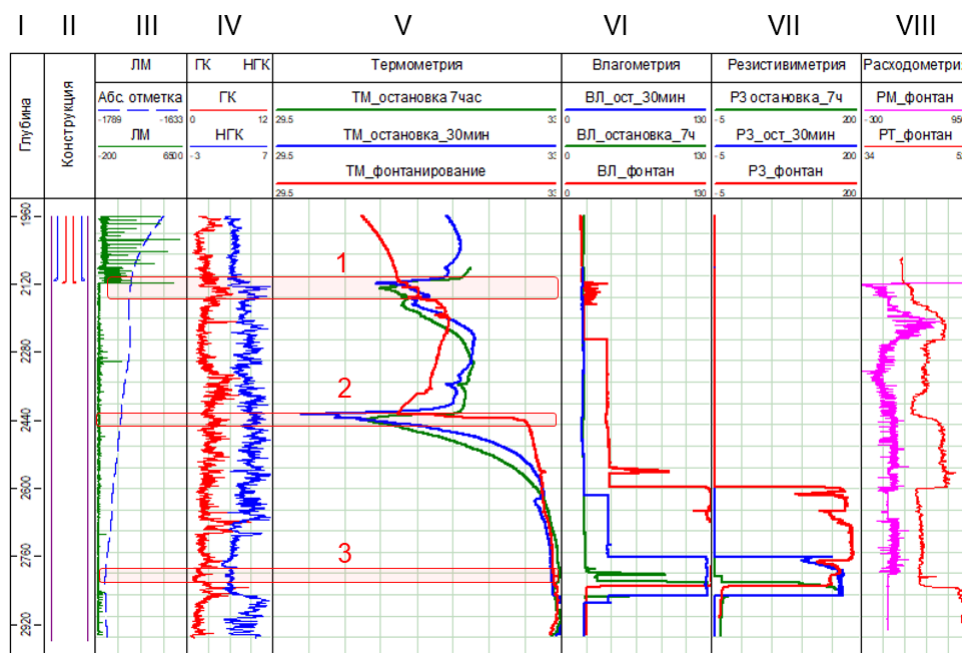


Рис. 12. Результаты промыслово-геофизических исследований в горизонтальной скважине. Обозначения: I – колонка глубин, II – конструкция скважины, III – локатор муфт с траекторией скважины, IV – результаты гамма-каротажа и нейтронного гамма-каротажа, V – VIII – результаты термометрии, влагометрии, резистивиметрии и механической расходомерии, 1–3 – интервалы притока

Интервал притока		Температура притекающего флюида	Отсчеты по термограмме в действующей скважине в кровле и подошве интервала смешивания		Доля интервала в притоке, %
Кровля	Подошва	$T_{пл}$	$T_{кр}$	$T_{под}$	
2120,0	2122,0	30,72	31,05	31,13	65,4
2240,0	2442,0	30,21	31,2	32,55	34,5

Табл. 1. Результаты оценки доли пласта в притоке

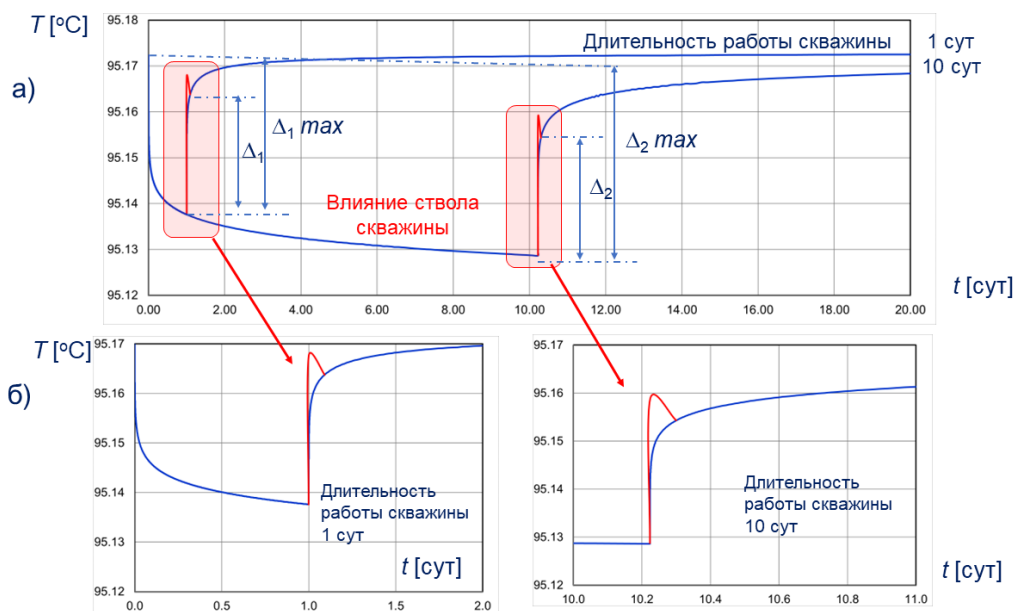


Рис. 13 Изменение температуры притекающего из пласта флюида: а) в циклах работы и последующей остановки скважины при продолжительности притока 1 и 10 сут, б) в начале циклов в детальном масштабе времени. Пояснения и условные обозначения см. в тексте

и 0,58, то есть с увеличением продолжительности работы скважины погрешность определения температуры притекающего из пласта флюида по термограмме в статике уменьшается. Но даже продолжительности работы в 10 сут недостаточно, чтобы изменения теплового поля в статике стали настолько медленными, чтобы после релаксации влияния смешивания в стволе можно было измерить температуру, близкую к температуре пласта при притоке.

Расчеты показывают, что это возможно только после долговременной эксплуатации, длительностью несколько месяцев и более. Таким образом, описанный подход к количественной интерпретации не является универсальным.

Совместная количественная интерпретация разновременных термограмм в действующей и простаивающей скважине

Предлагаемый нами способ интерпретации термограмм предусматривает сопоставление термограмм в циклах стабильной работы и последующей остановки скважины. Но алгоритм получения и использования информации здесь принципиально другой. В его основе лежит сходство в поведении температуры во времени при запуске скважины и прекращении притока из пласта, что позволяет по данным измерений в скважине в любой момент после ее остановки оценивать температуру притекающего в ствол флюида в произвольное время после запуска.

Схема интерпретации показана на рис. 14а, где сплошные линии с индексом $T_{пл}$ показывают изменение температуры на стенке скважины против циклически работающего пласта во времени t . Первоначальная (фоновая) температура в скважине и вмещающей среде считается постоянной $T_{\phi} = \text{const}$. В цикле притока $t < t_{\text{раб}}$ значение $T_{пл} = T_{пл \text{ раб}}$ соответствует температуре поступающего из пласта флюида, которая закономерно снижается во времени. В цикле последующей остановки $t > t_{\text{раб}}$ значение $T_{пл} = T_{пл \text{ ост}}$ растёт.

Измерить температуру в стволе скважины, близкую к $T_{пл}$, можно только в ограниченный период времени. При притоке этому препятствует экранирующее влияние движения газожидкостной смеси по стволу. Поведение температуры в стволе во времени на глубине подошвы и кровли пласта в течение этого периода описывают пунктирные кривые $T_{\text{под}}$ и $T_{\text{кров}}$ на рис. 14а. Экранирующее влияние ствола, затухающее во времени, сохраняется и после остановки скважины. Продолжительность периода существенного воздействия этой помехи оценивается соотношением (3).

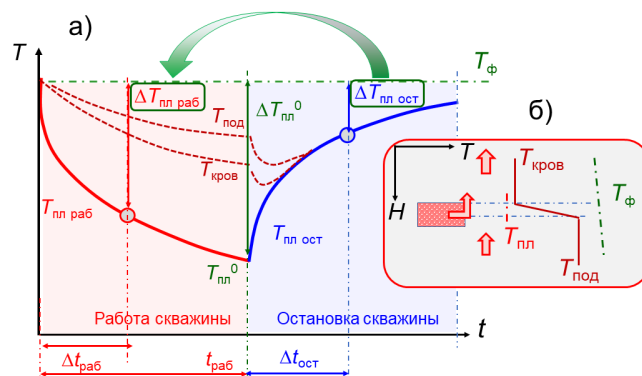


Рис. 14. а) поведение температуры T в скважине во времени t на глубине газоносного пласта в циклах притока и в статике; б) аномалия смешивания в действующей скважине на глубине пласта. Обозначения: $T_{пл \text{ раб}}$, $T_{пл \text{ ост}}$ – температуры флюида из пласта на стенке скважины при притоке $t < t_{\text{раб}}$ и после остановки $t > t_{\text{раб}}$; $\Delta T_{пл \text{ раб}} = T_{пл \text{ раб}} - T_{\phi}$, $\Delta T_{пл \text{ ост}} = T_{пл \text{ ост}} - T_{\phi}$ – текущие отклонения температуры на стенке от фоновой T_{ϕ} по прошествии времени $\Delta t_{\text{раб}}$ и $\Delta t_{\text{ост}}$ после запуска и остановки; $T_{пл}^0$ – температура на стенке в момент остановки, $\Delta T_{пл}^0 = T_{пл}^0 - T_{\phi}$ – ее отклонение от фоновой; $T_{\text{кров}}$, $T_{\text{под}}$ – температуры в стволе скважины в подошве и кровле интервала притока (до и после смешивания)

Температура $T_{пл\text{ ост}}$, измеренная в стволе в статике после завершения данного периода, может быть использована для расчета величины $T_{пл\text{ раб}}$ в цикле запуска скважины.

Сходство в поведении температур во времени в действующей и остановленной скважинах позволяет установить зависимость между величинами $T_{пл\text{ раб}}$ и $T_{пл\text{ ост}}$ для произвольно выбранного набора моментов их регистрации $\Delta t_{раб}$ и $\Delta t_{ост}$.

Одним из вероятных вариантов подобной зависимости является связь между величинами $\Delta T_{пл\text{ раб}} = |T_{пл\text{ раб}} - T_{ф}|$ и $\Delta T_{пл\text{ ост}} = |T_{пл\text{ ост}} - T_{ф}|$ для выбранных моментов времени. Характер этой связи зависит от длительности цикла работы скважины $t_{раб}$ и конкретного набора $\Delta t_{раб}$ и $\Delta t_{ост}$. Для каждого конкретного набора времен связь рассчитывается индивидуально, что при возможностях современных вычислительных средств это не является проблемой.

Основным препятствием для реализации этой идеи является влияние на результаты расчетов большого числа факторов, достоверная информация о которых отсутствует. Это в первую очередь фильтрационные свойства коллектора, степень совершенства его вскрытия, тепловые свойства скважины и пласта.

Чтобы определить, насколько точно можно оценить температуру пласта при притоке по результатам ее измерений в статике, нами проведено несколько серий численных экспериментов на модели поведения температуры в скважине в циклах «приток – остановка». Каждая серия состояла из расчетов для конкретных продолжительности цикла притока $t_{раб}$ и временах регистрации температуры при притоке $\Delta t_{раб}$ и в статике $\Delta t_{ост}$. Расчеты в каждой серии выполнены при различных фильтрационно-емкостных свойствах коллектора, тепловых свойствах пласта и пластового флюида, а также длин трещин в максимально возможных в условиях скважины диапазонах изменения перечисленных параметров.

На рис. 15 представлены результаты расчета изменения температуры пласта во времени на стенке скважины при ее стабильной работе в течение 1 сут и последующей остановки для различных проницаемостей пласта и длин трещин. Рисунок иллюстрирует схожесть в поведении температур в периоды работы и остановки скважины.

По результатам этих расчетов для каждого конкретного набора значений $t_{раб}$, $\Delta t_{раб}$ и $\Delta t_{ост}$ получена связь между соответствующими данным значениям величинами $\Delta T_{пл\text{ раб}}$ и $\Delta T_{пл\text{ ост}}$, на основе которой по измеренным в статике температурам возможна оценка значения температуры выходящего из пласта флюида.

Данная связь является многозначной. Ее характер схематично показан на рис. 16, каждая точка на котором соответствует конкретному набору параметров (в первую очередь проницаемости коллектора и длины трещины), определяющих характер изменения температуры во времени в периоды работы и остановки скважины. В совокупности эти точки формируют область, объединяющую все возможные комбинации значений $\Delta T_{пл\text{ раб}}$ и $\Delta T_{пл\text{ ост}}$. Из рисунка видно, что измеренной величине $\Delta T_{пл\text{ раб}}$ соответствует диапазон возможных значений $\Delta T_{пл\text{ раб}}^{\min}$ и $\Delta T_{пл\text{ раб}}^{\max}$.

Рассматриваемый подход допускает самые различные варианты сопоставления приращений температуры в период работы и последующей остановки скважины.

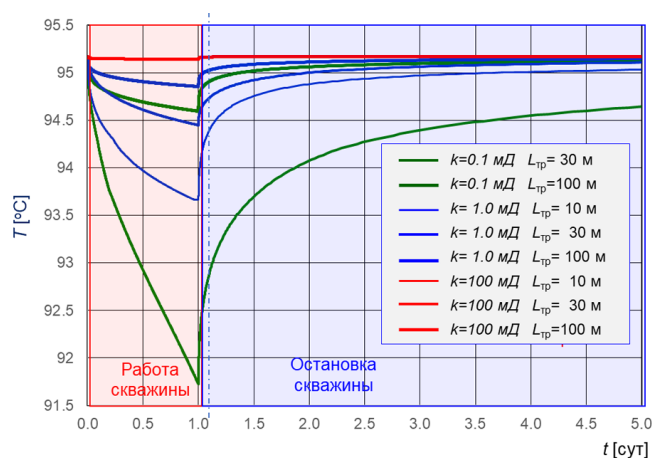


Рис. 15. Моделирование работы скважины с трещиной ГРП, циклы «работа – остановка». Обозначения: k – проницаемость пласта, мД; $L_{тр}$ – длина трещины, м

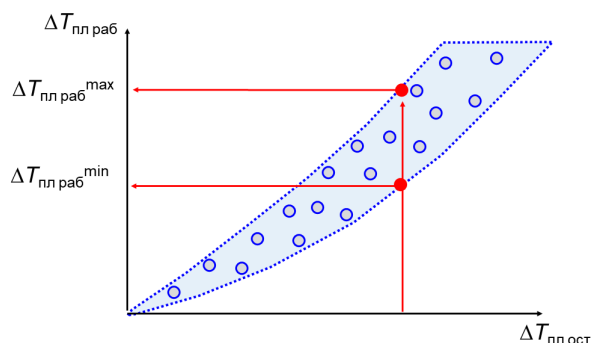


Рис. 16. Взаимосвязь температур на стенке работающей и остановленной скважин в интервале отдающего пласта (схема). Пояснения и условные обозначения см. в тексте

Обсуждение результатов

На рис. 17 представлены результаты исследований горизонтальной скважины, стабильно фонтанирующей газожидкостной смесью. Скважина перед проведением промыслово-геофизических исследований не работала в течение длительного периода, что позволило провести измерения температуры по наиболее результативной с точки зрения предлагаемого подхода технологии «фон – приток – остановка». В стволе регистрировали фоновый профиль температуры в статике. После этого скважина выводилась на режим стабильного отбора и выполнялись два замера температуры: через 3 и 10 ч после ее запуска. После 17 ч стабильной работы скважина останавливалась и в ней проводилось два измерения в статике: через 1 и 10 ч.

По результатам измерений можно увидеть сходство поведения температуры в циклах работы и остановки скважины, циклы практически идентичны по динамике изменения температуры.

Температура в стволе в процессе исследований ведет себя закономерно, в соответствии с результатами моделирования. Температура при фонтанировании под воздействием дросселирования притекающей из пласта газожидкостной смеси значительно снижается, а после остановки скважины растет. По данным термометрии выделяются несколько контрастных интервалов притока. Наиболее интенсивно работает пласт в середине продуктивной толщи,

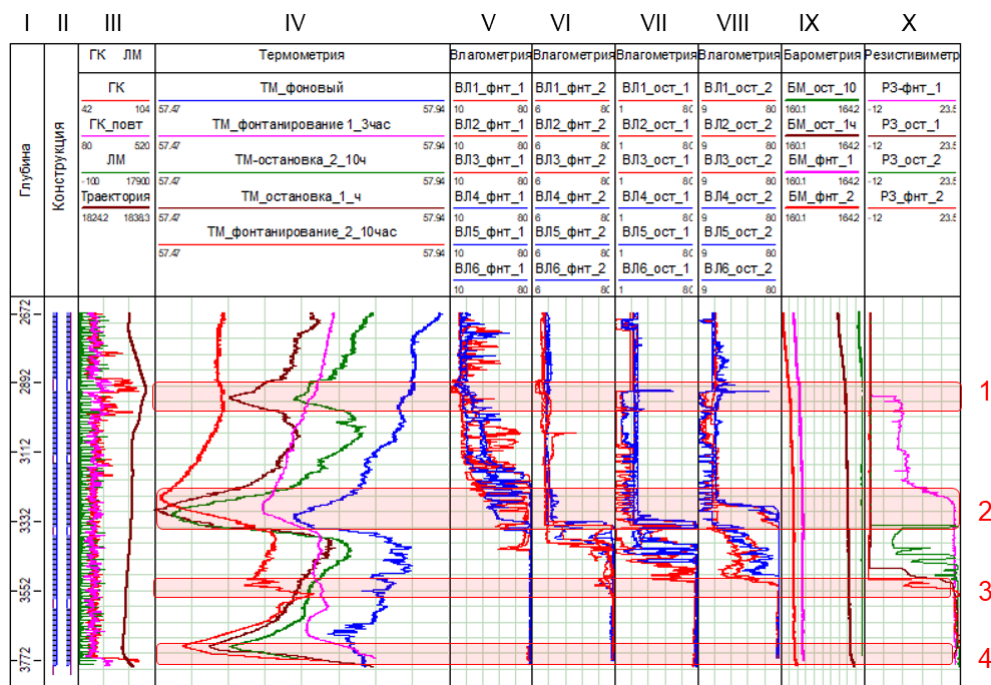


Рис. 17. Результаты промыслово-геофизических исследований в эксплуатационной горизонтальной скважине, фонтанирующей газожидкостной смесью. Обозначения: I – колонка глубин, II – конструкция скважины, III – диаграммы гамма-каротаж, локатор муфт и профиль траектории ствола, IV – результаты термометрии, V–VIII – результаты влагометрии при фонтанировании и в статике, IX – результаты барометрии, X – результаты резистивиметрии; 1–4 – интервалы притока

на долю которого приходится около 50% общей добычи. В пределах его толщины и в направлении к устью существенно растет доля углеводородов в заполнении ствола, носочная часть ствола заполнена преимущественно водой.

Исходные данные для оценки доли рассматриваемого пласта в притоке представлены на рис. 18. Это рисунок является аналогом рис. 14 и отличается только фиксацией конкретных отсчетов с термограмм, необходимых для оценки температуры притекающего из пласта флюида. Здесь же приведены результаты этой оценки.

С помощью сопоставления, подобного представленному на рис. 16, определена температура притекающего из пласта флюида в момент регистрации интерпретируемой термограммы (через 10 ч после запуска скважины): $T_{\text{пл}}^{\text{раб}} = 57,15^\circ\text{C}$. Результаты оценки доли пласта в притоке (без учета дебита пласта 1, расположенного в пяточной части скважины) приведены в табл. 2.

Аналогичный пример представлен на рис. 19. Исследования выполнены в горизонтальной скважине с многостадийным ГРП. Каждый из трех циклов измерений включает период фонтанирования и последующей остановки скважины. От цикла к циклу размер штуцера, при котором работала скважина, увеличивается.

В периоды работы и статики проведены разновременные измерения комплексом промыслово-геофизических исследований.

Скважина работает легкой нефтью с высоким содержанием газа, поэтому флюид поступает в ствол сильно охлажденным. Контрастные притоки способствуют формированию в пределах трещин ярко выраженных аномалий калориметрического смешивания.

При увеличении диаметра штуцера с 6 мм на 7 мм (начальный период исследования) депрессия на пласт закономерно увеличивается. При последующем переходе

на штуцер с максимальным диаметром (8 мм) депрессия начинает падать. Причиной такой аномалии является быстрое истощение призабойной зоны пласта из-за его аномально низкой проницаемости.

Слабые проводящие свойства дренируемого скважиной коллектора являются также причиной высокой интенсивности изменения давления вблизи скважины

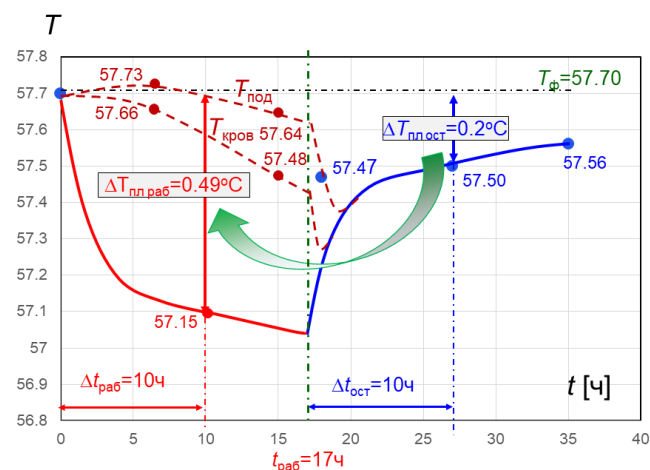


Рис. 18. Поведение температуры T в скважине от времени t в интервале отдающего газоносного пласта в цикле притока и в остановленной скважине (пояснения в тексте). Обозначения: $T_{\text{ф}}$ – фоновое значение температуры, $\Delta T_{\text{пл раб}} = T_{\text{пл раб}} - T_{\text{ф}}$, $\Delta T_{\text{пл ост}} = T_{\text{пл ост}} - T_{\text{ф}}$ – отклонения температуры на стенке скважины от фоновой температуры, соответствующие периодам времени, прошедшим после запуска и остановки скважины $\Delta t_{\text{раб}} = \Delta t_{\text{ост}} = 10$ ч, $T_{\text{кров}}$, $T_{\text{под}}$ – температуры в стволе действующей скважины в подошве и кровле интервала притока соответственно (до и после калориметрического смешивания)

Кровля	Подошва	$T_{пл}^{раб}$	$T_{кр}$	$T_{под}$	Доля в притоке, %
3262,1	3357,7	57,15	57,4	57,6	44,5
Остальные интервалы, расположенные в носочной части скважины					55,5

Табл. 2. Результаты оценки доли пласта в притоке

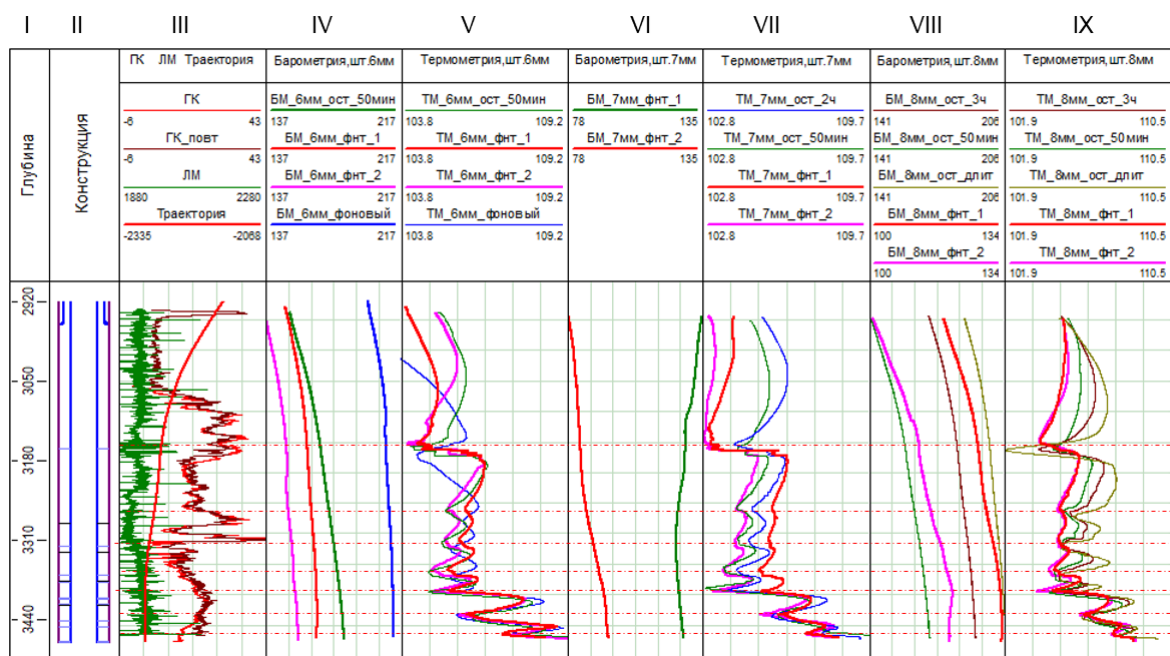


Рис. 19. Результаты промыслово-геофизических исследований в эксплуатационной горизонтальной скважине, фонтанирующей газожидкостной смесью. Обозначения: I – колонка глубин, II – конструкция скважины, III – диаграммы гамма-каротаж, локатора муфт и профиль траектории ствола, IV–IX – результаты термометрии и барометрии при работе скважины на штуцерах 6 мм (окна IV, V), 7 мм (окна VI, VII) и 8 мм (окна VIII, IX), 1–7 – положение портов многостадийного ГРП

по радиусу. Поэтому ствол интенсивно охлаждается, и температура становится заметно ниже фоновой уже в первые часы после запуска и очень быстро релаксирует после ее остановки скважины.

В подобных условиях предлагаемый нами подход к определению температуры поступающего из пласта флюида становится практически безальтернативным.

Результаты интерпретации представлены в табл. 3.

Для рассматриваемого пласта возможна дополнительная проверка достоверности полученных результатов. Перед последним циклом исследований

(при фонтанировании скважины на штуцере 8 мм) в скважине проведено компрессирование, приведшее к дополнительному существенному охлаждению не только приствольной, но и более удаленной зоны пласта. В результате значения температуры притекающего из пласта флюида приблизились к измеренной в длительной простаивающей скважине (табл. 4).

Таким образом, на разных режимах работы скважины экспрессная оценка дебита имеет схожий порядок, что подтверждает корректность расчетов.

Режим работы скважины	Кровля	Подошва	$T_{пл}$	$T_{кр}$	$T_{под}$	Доля в притоке, %
Фонтанирование на штуцере 6 мм	3163,3	3164,9	102,74	103,4	104,26	56,58
	Остальные интервалы					43,42
Фонтанирование на штуцере 7 мм	3163,3	3164,9	103,8	104,5	105,8	65
	Остальные интервалы					35

Табл. 3. Результаты оценки доли пласта в притоке при работе скважины на штуцерах 6 и 7 мм

Режим работы скважины	Кровля	Подошва	$T_{пл}$	$T_{кр}$	$T_{под}$	Доля в притоке, %
Фонтанирование на штуцере 8 мм	3163,3	3164,9	101,92	103,72	105,7	52,38
	Остальные интервалы					47,61

Табл. 4. Результаты оценки доли пласта в притоке при работе скважины на штуцерах 8 мм

Заключение

Представленные материалы подтверждают высокую результативность нестационарных термических исследований как в вертикальных, так и в горизонтальных стволах при оценке доли пластов в притоке. Одним из наиболее информативных эффектов, которые используются для количественного определения дебитов, является калориметрическое смешивание. Точность расчетов на основе этого эффекта существенно зависит от достоверности определения температуры поступающего из пласта флюида.

Основной недостаток классических способов решения задач такого типа состоит в том, что каждый из них имеет резко очерченную область применения или требует специальной подготовки скважины.

Предлагаемый способ термических исследований, в отличие от традиционных, имеет более широкие границы практического использования. В его основе лежат регистрация и совместный анализ разновременных термограмм при циклической смене периодов работы и остановки скважины. Оценка профиля притока на основе динамики поведения температуры в циклах в меньшей степени зависит от текущего состояния скважины. Эффективность этой технологии подтверждена результатами циклических термических исследований добывающих горизонтальных скважин.

Наиболее благоприятными для проведения подобных исследований являются периоды существенно нестационарного поведения температуры во времени. В этих условиях высоким информативным потенциалом обладают технологии непрерывного мониторинга температуры во времени с использованием распределенных по стволу датчиков на основе оптоволокна.

Финансирование/Благодарности

Авторы выражают большую благодарность ПАО «Газпром нефть» за предоставленные материалы.

Работа выполнена в рамках программы прикладных научных исследований РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, финансируемого Министерством науки и высшего образования РФ.

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

Литература

- Абдурахманов Б.А., Аллаяров Б.И. (2022). Геофизический контроль за разработкой нефтяных и газовых месторождений. Ташкент: «Университет», 204 с.
- Ахметова А.А., Марков А.И., Непримеров Н.Н., Неткач А.Я. (1976). Способ послыного определения параметров пластов нефтяной, газовой и водяной залежи. Патент SU515870A1 по МПК E21B 47/00.
- Ахнук Р., Лейтон Дж. (2000). Поддержание производительности добывающих скважин. *Нефтяное обозрение Schlumberger*, с. 10–29.
- Блажевич В.А., Уметбаев В.Г. (1985). Справочник по капитальному ремонту скважин. М.: Недра, 208 с.
- Буянов А.В., Дементьева М.А., Ипатов А.И. и др. (2022). Концепция интерпретационного подхода к нестационарной термометрии добывающих газонефтяных и газовых скважин со сложным заканчиванием. *Научный журнал российского газового общества*, 3, с. 6–13.

Валиуллин Р.А., Рамазанов А.Ш., Хабиров Т.Р. и др. (2022a). Опыт использования симуляторов при интерпретации термических и термогидродинамических исследований. *ПРОнефть*, 1(23), с. 99–109. <https://doi.org/10.51890/2587-7399-2022-7-1-99-109>

Валиуллин Р.А., Шарафутдинов Р.Ф., Федотов В.Я. и др. (2015). Использование нестационарной термометрии для диагностики состояния скважин. *Нефтяное хозяйство*, 5, с. 93–95.

Валиуллин Р.А., Шарафутдинов Р.Ф., Рамазанов А.Ш. и др. (2022b). Количественная интерпретация данных термогидродинамических исследований скважин при многофазных потоках. *Нефтяное хозяйство*, 3, с. 61–65.

Ипатов А.И., Кременецкий М.И. (2004). Интерпретация методов промыслово-геофизического контроля при оценке состава и профилей, притока в эксплуатационных скважинах. М.: РГУ нефти и газа, 74 с.

Коноплев Ю.В. (1986). Геофизические методы разработки нефтяных месторождений. М.: Недра, 220 с.

Кременецкий М.И., Ипатов А.И. (2020). Применение промыслово-геофизического контроля для оптимизации разработки месторождений нефти и газа. Т.2. Роль гидродинамического-геофизического мониторинга в управлении разработкой. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 756 с.

Кулинов В.И. (2004). Основы нефтегазового дела. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 720 с.

Непримеров Н.Н., Пудовкин М.А., Марков А.И. (1968). Особенности теплового поля нефтяного месторождения. Казань: КГУ, 163 с.

Пудовкин М.А., Саламатин А.Н., Чугунов В.А. (1977). Температурные процессы в действующих скважинах. Казань: КГУ, 168 с.

Чекалюк Э.Б. (1965). Термодинамика нефтяного пласта. М.: Недра, 238 с.

Шарафутдинов Р.Ф., Канафин И.В. (2020). Особенности формирования температурного поля в скважине с многослойной системой при разгазировании нефти. *Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика*, 2(22), с. 96–109. DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-2-96-109

Сведения об авторах

Михаил Израилевич Кременецкий – доктор техн. наук, эксперт, Научно-Технический Центр «Газпром нефть»; профессор кафедры геофизических информационных систем, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
Россия, 190000, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, д. 75–79, лит. Д
e-mail: kremenetskiymi@gmail.com

Екатерина Владимировна Бакинова – аспирант, Институт проблем нефти и газа РАН
Россия, 119333, Москва, ул. Губкина, д. 3
e-mail: kattya-bakinova@mail.ru

Виктория Витальевна Соловьева – аспирант кафедры геофизических информационных систем, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., д. 65, корп. 1
e-mail: solovevaviktoria1997@gmail.com

Анастасия Николаевна Никонорова – аспирант кафедры геофизических информационных систем, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., д. 65, корп. 1
e-mail: anastasia.nikonorova@list.ru

Статья поступила в редакцию 15.02.2024;

Принята к публикации 22.04.2024;

Опубликована 30.06.2024

Improving the Technology for Inflow Profile Evaluation in Horizontal Wells by Temperature Changes Due to Calorimetric Mixing

M.I. Kremenetskiy^{1,2*}, E.V. Bakinova³, N.N. Nikonorova², V.V. Solovieva²

¹Gazpromneft Scientific and Technology Center, St. Petersburg, Russian Federation

²National University of Oil and Gas «Gubkin University», Moscow, Russian Federation

³Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

*Corresponding author: Mikhail I. Kremenetskiy, e-mail: kremenetskiymi@gmail.com

Abstract. The paper is devoted to the problem of increasing the effectiveness of temperature logging quantitative interpretation for the inflow profile evaluation in horizontal production wells draining heterogeneous reservoirs with low permeability. Such wells are characterized by an extremely uneven distribution of inflow along the length of the wellbore. One of the ways of quantitative interpretation of temperature logging is based on the effect of calorimetric mixing. It's widely used to quantify the share of local producing intervals in the total flow rate.

The low accuracy of interpretation is associated with the lack of reliable information about the temperature of the fluid flowing into the wellbore. The authors propose an estimate of this parameter based on the similarity of the behavior of the temperature field vs time in the near-wellbore zone of a reservoir during periods of stable production and the periods of the well shut-in. This relationship is confirmed by the results of modeling the temperature field of the “well – reservoir” system, taking into account changes in a wide range of reservoir permeability and thermal properties of the reservoir, the geometry of hydraulic fractures in the reservoir, the flowing fluids, as well as the parameters of the well production targets.

The logging technology recommended by the authors involves the registration of several temperature profiles along the length of the wellbore at the beginning of the well production with the maximum rate and drawdown and during the well shut-in. Their integrated analysis based on the behavior of the temperature field features in time identified on the basis of modeling makes it possible to evaluate with a high degree of certainty the dynamics of the temperature of the gas-liquid mixture coming from reservoirs to the wellbore during production periods. This provides the required accuracy in the quantitative assessment of the inflow profile from mixing anomalies.

The proposed approaches to the interpretation of thermograms are applicable in the analysis of the results of non-stationary temperature logging results in horizontal and vertical wells during the production from heterogeneous reservoirs both through perforation and multi-stage hydraulic fracturing.

Keywords: oil and gas reservoir development surveillance by production logging, horizontal wells production logging, temperature logging, calorimetric mixing effect, inflow profile evaluation

Acknowledgements

The authors are grateful to Gazpromneft PJSC for the materials provided.

The work was performed as part of the National University of Oil and Gas «Gubkin University» Applied Research Program, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

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

Recommended citation: Kremenetskiy M.I., Bakinova E.V., Nikonorova N.N., Solovieva V.V. (2024). Improving the Technology for Inflow Profile Evaluation in Horizontal Wells by Temperature Changes Due to Calorimetric Mixing. *Georesursy = Georesources*, 26(2), pp. 99–113. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.9>

References

- Abdurakhmanov B.A., Allayarov B.I. (2022). Geophysical control over the development of oil and gas fields. Tashkent: University, 204 p. (In Russ.)
- Akhmetova A.A., Markov A.I., Neprimerov N.N., Netkach A.Y. (1976). Method of layer-by-layer determination of parameters of oil, gas and water deposits. Patent SU515870A1 according to IPC E21B 47/00. (In Russ.)
- Akhnuik R., Leighton J. (2000). Maintaining the productivity of producing wells. *Oil Review Schlumberger*, pp. 10–29. (In Russ.)
- Blazhevich V.A., Umetbaev V.G. (1985). Handbook of well overhaul. Moscow: Nedra, 208 p. (In Russ.)
- Buyanov A.V., Dementieva M.A., Ipatov A.I. et al. (2022). The concept of an interpretive approach to non-stationary thermometry of producing gas-oil and gas wells with complex completion. *Scientific Journal of the Russian Gas Society*, 3, pp. 6–13. (In Russ.)
- Chekalyuk E.B. (1965). Thermodynamics of the oil reservoir. Moscow: Nedra, 238 p. (In Russ.)
- Ipatov A.I., Kremenetskiy M.I. (2004). Interpretation of methods of field-geophysical control in assessing the composition and profiles, inflow in production wells. Moscow: Russian State University of Oil and Gas, 74 p. (In Russ.)
- Konoplev Y.V. (1986). Geophysical methods of oil field development. Moscow: Nedra, 220 p. (In Russ.)
- Kremenetskiy M.I., Ipatov A.I. (2020). Application of field-geophysical control for optimization of oil and gas field development. Vol. 2. The role of hydrodynamic-geophysical monitoring in development management. Izhevsk: Institute of Computer Research, 756 p. (In Russ.)
- Kudinov V.I. (2004). Fundamentals of oil and gas business. Izhevsk: Institute of Computer Research, 720 p. (In Russ.)
- Neprimerov N.N., Pudovkin M.A., Markov A.I. (1968). Features of the thermal field of an oil field. Kazan: KSU, 163 p. (In Russ.)
- Pudovkin M.A., Salamatina A.N., Chugunov V.A. (1977). Temperature processes in operating wells. Kazan: KSU, 168 p. (In Russ.)
- Sharafutdinov R.F., Kanafin I.V. (2020). Features of the formation of a temperature field in a well with a multilayer system during oil degassing. *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 2(22). pp. 96–109. (In Russ.) <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2020-6-2-96-109>
- Valiullin R.A., Ramazanov A.S., Khabirov T.R. et al. (2022a). The experience of using simulators in the interpretation of thermal and thermohydrodynamic studies. *Proneft*, 1(23), pp. 99–109. (In Russ.)

Valiullin R.A., Sharafutdinov R.F., Fedotov V.Y. et al. (2015). The use of non-stationary thermometry to diagnose the condition of wells. *Neftyanoe Khozyaystvo = Oil industry*, 5, pp. 93–95. (In Russ.)

Valiullin R.A., Sharafutdinov R.F., Ramazanov A.S. et al. (2022b). Quantitative interpretation of the data of thermohydrodynamic studies of wells with multiphase flows. *Neftyanoe Khozyaystvo = Oil industry*, 3, pp. 61–65. (In Russ.) <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2022-3-61-65>

About the Authors

Mikhail I. Kremenetskiy – Dr. Sci. (Engineering), Expert, Gazpromneft Science and Technology Centre; Professor of the Well Logging Department, National University of Oil and Gas “Gubkin University”

75–79, lit. D, Moyka river emb., St. Petersburg, 190000, Russian Federation

e-mail: kremenetskiymi@gmail.com

Ekaterina. V. Bakinova – Postgraduate student, Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences

3, Gubkin str., Moscow, 119333, Russian Federation

e-mail: katya-bakinova@mail.ru

Anastasia. N. Nikonorova – Postgraduate student of the Well Logging Department, National University of Oil and Gas “Gubkin University”

65, build. 1, Leninsky ave., Moscow, 190991, Russian Federation

e-mail: anastasia.nikonorova@list.ru

Viktoria V. Solovieva – Postgraduate student of the Well Logging Department, National University of Oil and Gas “Gubkin University”

65, build. 1, Leninsky ave., Moscow, 190991, Russian Federation

e-mail: solovevaviktoria1997@gmail.com

Manuscript received 15 February 2024;

Accepted 22 April 2024;

Published 30 June 2024

Моделирование гидрогеохимических процессов взаимодействия диоксида углерода с пластовой водой и минералами породы при повышении нефтеотдачи и подземном захоронении

Д.С. Климов^{1*}, И.М. Индрупский¹, Ч.А. Гарифуллина², И.И. Ибрагимов², А.А. Лутфуллин³,
Б.Ф. Закиев³, Ф.М. Ахметзянов³

¹Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

²Альметьевский государственный технологический университет «Высшая школа нефти», Альметьевск, Россия

³СП «Татнефть-Добыча» ПАО «Татнефть», Альметьевск, Россия

В статье рассмотрено применение гидрогеохимического моделирования с использованием пакета PHREEQC для исследования взаимодействия пластовой воды, диоксида углерода и минералов в составе породы пласта при закачке CO₂ для повышения нефтеотдачи или подземного захоронения. Гидрогеохимическое моделирование является мощным инструментом для оценки физико-химических процессов, происходящих в системе «газовая фаза – водный раствор – твердые фазы» в зависимости от начальных параметров, таких как температура, давление и концентрации реагентов. Использование гидрогеохимических симуляторов предоставляет широкий круг возможностей для анализа процессов растворения и осаждения минералов, изменения ионного состава и pH раствора, которые могут влиять на эффективность закачки в пласт CO₂, фильтрацию флюидов, работу скважин и оборудования. Предложенная поэтапная методика моделирования взаимодействий в системе «пластовая вода – CO₂ – порода» с применением гидрогеохимического симулятора PHREEQC позволяет с хорошей точностью воспроизводить результаты лабораторных экспериментов и анализировать их соответствие процессам, протекающим при различных условиях. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процессов добычи нефти и газа с участием диоксида углерода, планирования и оценки стабильности подземных хранилищ углекислого газа и других геологических приложений.

Ключевые слова: гидрогеохимическое моделирование, PHREEQC, пластовая вода, диоксид углерода, углекислый газ, карбонизированная вода, минералы, подземное захоронение, закачка в пласт

Для цитирования: Климов Д.С., Индрупский И.М., Гарифуллина Ч.А., Ибрагимов И.И., Лутфуллин А.А., Закиев Б.Ф., Ахметзянов Ф.М. (2024). Моделирование гидрогеохимических процессов взаимодействия диоксида углерода с пластовой водой и минералами породы при повышении нефтеотдачи и подземном захоронении. *Георесурсы*, 26(2), с. 114–123. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.10>

Введение

Закачка углекислого газа (CO₂) в пласт для добычи нефти и газа является одним из методов повышения эффективности извлечения традиционных энергоресурсов и снижения вредного влияния на окружающую среду. Подземная закачка CO₂ повышает давление и снижает вязкость нефти, что увеличивает подвижность углеводородов и облегчает их вытеснение из пласта. На поздних стадиях разработки месторождений, когда традиционные методы добычи становятся неэффективными, метод закачки углекислого газа в виде растворенного в воде флюида или в виде оторочки может дать приток значительного количества неизвлеченных углеводородов. Снижение вредного влияния на окружающую среду также выражается в долгосрочной консервации парникового газа

в подземных горизонтах недр, что сокращает объемы выбросов CO₂ в атмосферу (The Global Status..., 2019; Metz et al., 2005; Череповицын и др., 2013).

Следует отметить, что закачка углекислого газа в пласт может вызывать определенные проблемы, такие как возможность утечки CO₂ или изменение физических свойств пласта, поэтому необходимо проводить тщательное исследование и контроль за процессом закачки CO₂ для обеспечения его безопасности и эффективности.

Кроме того, имеются многочисленные технические вопросы, связанные со степенью активности и влияния на разработку термодинамических процессов с CO₂ в нефтегазонасыщенных пластах и водоносных горизонтах, с механизмами улавливания диоксида углерода в порах пород, а также с различными петрофизическими и геохимическими эффектами взаимодействия CO₂ с геологическими структурами и минералами (Kohler et al., 2009). Эти вопросы тоже требуют решений.

Ведутся также исследования по извлечению остаточной нефти методом внутрипластовой генерации CO₂, обладающим рядом преимуществ перед методом закачки

* Ответственный автор: Дмитрий Сергеевич Климов
e-mail: klimov_ds@ipng.ru

© 2024 Коллектив авторов

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

диоксида углерода в пласт. Это сложный физико-химический процесс, связанный с выделением в пласте газовых пузырьков и сопутствующим увеличением давления (Шахвердиев и др., 2014; Bakhtiyarov et al., 2006a, 2006b), при котором будет происходить частичное растворение диоксида углерода в пластовой воде. Следовательно, как и в случае с закачкой CO_2 в пласт, внутрипластовая генерация углекислого газа приводит к нарушению равновесия и инициации различных геохимических процессов в системе «пластовая вода – CO_2 – порода».

Для решения обозначенных вопросов всё большую популярность приобретает математическое моделирование физико-химических процессов в пласте. Геохимическое моделирование пластовых процессов взаимодействия водной фазы, диоксида углерода и минералов имеет большое значение для нефтяной и газовой промышленности. Проведение такого вида компьютерной обработки данных позволит решить сразу несколько важных задач (Pruess et al., 2002; Shao et al., 2021).

Так, моделирование гидрогеохимических реакций позволяет исследовать влияние взаимодействия пластовой воды, диоксида углерода и минералов на эффективность процессов добычи нефти и газа или захоронения CO_2 . С его помощью можно оптимизировать условия и параметры добычи и нагнетания для повышения технико-экономических показателей проекта.

Геохимическое моделирование дает возможность предсказывать характер протекания химических взаимодействий между пластовой водой, диоксидом углерода и минералами в составе пород. Эти реакции могут привести к формированию отложений минеральных соединений, растворению минералов или изменениям физико-химических свойств пород. Предсказание таких реакций помогает в понимании процессов, происходящих в пласте, и может быть использовано для принятия решений по управлению месторождением.

Компьютерное моделирование помогает предотвращать возникновение проблем, таких как потеря продуктивности скважин, образование отложений или коррозия оборудования и трубопроводов, обусловленных химическим взаимодействием пластовой воды и диоксида углерода с различным составом материалов и пород. Математические методы прогноза также широко используются при оценке потенциальной емкости для захоронения CO_2 в пласте.

Цель настоящей работы – применение гидрогеохимического моделирования и интерпретация полученных результатов для углубленного анализа и обобщения процессов, выявленных в лабораторных экспериментах по изучению физико-химического взаимодействия пластовой воды с растворенным CO_2 и минералами в составе кернового материала для ряда водонасыщенных и нефтенасыщенных интервалов двух характерных продуктивных горизонтов Урало-Поволжья (Гарифуллина и др., 2024). В рамках общего круга задач осуществлялось создание компьютерной модели физико-химических процессов всей цепочки взаимодействий системы «пластовая вода – CO_2 – порода» с разработкой поэтапной методики настройки модели на данные лабораторных экспериментов и уточнением условий протекания наблюдаемых геохимических процессов.

Сведения о пакете гидрогеохимического моделирования PHREEQC

Моделирование выполнялось в гидрогеохимическом пакете (симуляторе) PHREEQC (PHotoreduction Equilibria in Eh-pH) версии 3.0 (<https://water.usgs.gov/water-resources/software/PHREEQC/index.html>). Симулятор PHREEQC представляет собой свободно распространяемое программное обеспечение для моделирования химических реакций и фазовых равновесий в природных и технических системах, в том числе связанные с переносом массы и энергии (Parkhurst, Appelo, 2013; Charlton, Parkhurst, 2011; Appelo et al., 2014). Он позволяет моделировать такие процессы, как минерализация и дезинтеграция пород, растворение и осаждение минералов, электрохимические реакции, гидротермальные процессы и др.; имеет широкий спектр применений в геологии, гидрологии, гидрогеологии, геохимии и технологической инженерии.

В гидрогеохимическом симуляторе реализовано несколько моделей водной фазы (раствора). С использованием любой из этих моделей программа позволяет рассчитать состав водной фазы и индексы насыщения растворенных компонентов, химические и фазовые равновесия, поверхностное комплексообразование и ионообменные равновесия, а также учитывать в расчетах перенос молей реагентов, кинетически контролируемые реакции, перемешивание растворов, изменение давления и температуры.

Моделирование в PHREEQC основано на принципе химического равновесия. Учитываются такие факторы, как концентрации ионов в растворе, pH, redox-потенциал, минеральные и газовая фазы, различные взаимодействия с растворами. Наличие в программном комплексе базы данных с термодинамическими параметрами позволяет с помощью методов линейной алгебры и численных методов рассчитать все возможные физико-химические взаимодействия, которые могут происходить с заданными пользователем начальными растворами и минералами. В настоящей работе для проведения расчетов использовалась основная термодинамическая база данных PHREEQC (файл phreeqc.dat), разработанная и поддерживаемая Группой геохимического моделирования Водного института Геологической службы США (USGS).

Посредством добавления различных ключевых слов и блоков исходных данных пользователь может задать модельную систему, определить начальные условия (например, начальные концентрации компонентов), химические реакции и фазы, определить свойства системы и запустить расчеты (рис. 1). Результаты расчетов могут быть представлены в виде распределения концентраций компонентов в фазах, pH-зависимых диаграмм, диаграмм стабильности минералов и других характеристик системы.

Методика моделирования лабораторных экспериментов

В рамках сопутствующих экспериментальных исследований изучалось взаимодействие между пластовой водой, CO_2 и дробленным керновым материалом карбонатов и песчаников из водонасыщенных и нефтенасыщенных интервалов, а также пород псевдопокрышки (низкопроницаемых

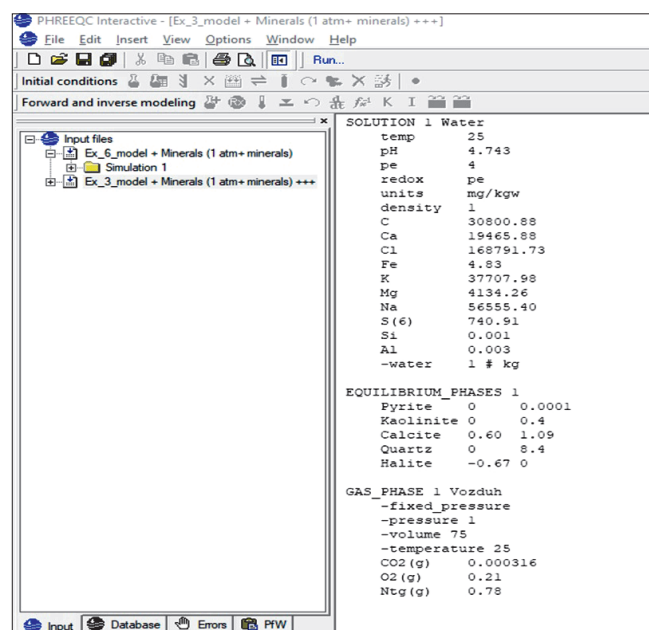


Рис. 1. Внешний вид окна программного комплекса PHREEQC с примером задания расчета посредством ключевых слов и блоков данных

алевролитов, аргиллитов) (Гарифуллина и др., 2024). Дополнительно проводились эксперименты со стандартными образцами керна водонасыщенного песчаника. Выполнялся анализ минералогического состава керна до и после взаимодействия с карбонизированной пластовой водой, а также состава водного раствора и газовой фаз до и после каждого этапа экспериментального исследования.

Лабораторные эксперименты включали насыщение пластовой воды углекислым газом в смесительной емкости (ячейке рекомбинации) при заданном давлении насыщения (~60 атм), с приведением к пластовым условиям, типичным для изучаемых объектов (давление ~100 атм, температура ~25 °C). После достижения равновесия производили перекачку приготовленной карбонизированной воды в вакуумированную реакторную ячейку с дробленными образцами породы, где они выдерживались при пластовых термобарических условиях в течение 3–5 недель. Затем осуществляли перевод раствора в сепаратор с разделением на водную и газовую фазы, которые подвергались лабораторным анализам.

Основную информативность о количественных характеристиках протекающих процессов обеспечивали анализы состава пластовой воды до насыщения CO₂, после насыщения и после выдержки с керном в реакторе. Минералогический анализ керна до и после выдержки с карбонизированной водой предоставлял дополнительные данные, но только на качественном уровне из-за использования неидентичных частей керна (Гарифуллина и др., 2024).

Задача гидрогеохимического моделирования в PHREEQC состояла в воспроизведении и интерпретации полученных результатов лабораторных экспериментов применительно к физико-химическим процессам, протекающим в пластовых условиях. При этом используемые в качестве контрольных данных параметры химического состава воды и минерального состава образцов пород

соответствовали атмосферным условиям. Для корректного учета дополнительных лабораторных процессов с приведением системы к атмосферным условиям была разработана схема моделирования, содержащая пять этапов.

Этап 1 (пластовая вода). В качестве входных параметров выступает компонентный состав пластового раствора (исходной пробы пластовой воды) по данным лабораторного анализа.

На первом этапе моделирования компонентный состав пластового раствора с заданными концентрациями основных ионов и pH переносился в программную оболочку гидрогеохимического симулятора через ключевое слово с блоками данных SOLUTION, с переводом концентраций компонентов из мг/л в мольные доли. Программно проверялись равновесность заданного раствора, правильность начального pH и сходимость электропотенциалов ионов.

Этап 2.1 (насыщение воды CO₂). Второй этап моделирования соответствовал физико-химическому взаимодействию заданного начального раствора (исходной пластовой воды) с углекислым газом в ячейке рекомбинации при давлении насыщения 60 атм и температуре 25 °C. Наличие CO₂ в системе устанавливалось через ключевой раздел GAS_PHASE заданием фиксированного парциального давления, а также заведомо избыточного объема (~100 л) газовой фазы.

Получаемый на втором этапе модельный раствор соответствует карбонизированной воде в ячейке рекомбинации. Его компонентный состав отвечает условиям контакта пластовой воды с диоксидом углерода при 60 атм. Для сравнения с результатами анализа насыщенной воды, выполняемого при 1 атм, нужно было смоделировать его дегазацию при атмосферном давлении.

Этап 2.2 (дегазация насыщенной воды). Процесс дегазации насыщенной воды при подготовке пробы для лабораторного анализа моделировался следующим образом. Насыщенный раствор с компонентным составом, установленным на этапе 2.1, приводился в симуляторе в контакт с воздухом при атмосферном давлении через ключевой раздел GAS_PHASE с заданием парциальных давлений углекислого газа, кислорода и азота. Кроме того, через задание параметра «объем газовой смеси» (в данном случае воздуха) регулировалось соотношение контактирующих фаз – раствора и воздуха. Это соотношение является регулируемым параметром, в нашем случае настраивалось таким образом, чтобы pH и содержание гидрокарбонат-ионов в получаемом растворе были близки к данным лабораторного анализа. По итогам настройки первого рассмотренного эксперимента было выбрано значение удельного объема воздуха (объем газовой фазы – Volume), контактирующего с 1 кг дегазируемой пластовой воды, равное 75 л. Данное значение в дальнейшем использовалось и для других экспериментов.

Этап 3.1 (взаимодействие с керном при пластовых условиях). На третьем этапе моделирования проводились программные расчеты контакта насыщенной углекислым газом пластовой воды с минералами керна образцов из экспериментальных исследований. При этом состав насыщенного раствора из этапа 2.1 использовался не напрямую, а с учетом коррекции по данным лабораторного анализа насыщенной воды. Такая коррекция осуществлялась для того, чтобы учесть фактическое содержание

остальных компонентов по лабораторному анализу, но при этом сохранить корректную концентрацию гидрокарбонат-ионов и pH, соответствующие термобарическим параметрам в ходе эксперимента.

Вода с скорректированным по лабораторному анализу компонентным составом с этапа 2.1 подвергалась модельному контакту с минералами из образцов пород через блок данных с ключевым словом EQUILIBRIUM_PHASES. Условия контакта соответствовали типовым условиям экспериментов в реакторах: 100 атм и 25 °С.

Мольный состав минералов исходно задавался пропорционально их процентному содержанию в керне по данным лабораторного анализа до взаимодействия с карбонизированной водой. В процессе настройки модели состав минералов корректировался следующим образом.

Корректировки заключались в уточнении мольной доли минеральных компонентов и их индексов насыщения (Saturation Indices). Настройка осуществлялась путем сравнения итогового смоделированного компонентного состава ионов в растворе и данных экспериментального анализа воды после взаимодействия с керном, при этом учитывались следующие факторы.

Во-первых, анализируемые в лаборатории части керна могли иметь небольшие отличия по составу от среднего состава керна, помещаемого в экспериментальную установку, в том числе содержать (или не содержать) некоторые включения неучтенных минералов.

Во-вторых, раствор в реакторе контактирует только с поверхностью пор и внешней поверхностью керна. Их средний минеральный состав может отличаться от среднего объемного состава керна.

В-третьих, поскольку моделировались равновесные геохимические процессы, в отдельных случаях требовалось ограничить участие минералов с большими характерными временами гидрогеохимических взаимодействий (например, кварца, пирита по сравнению с карбонатами и галитом). Непосредственный учет кинетики на данном этапе исследований не осуществлялся из-за значительного усложнения моделей и процесса их настройки на экспериментальные данные.

Этап 3.2 (дегазация воды из реактора). Установленный на этапе 3.1 состав водного раствора соответствует составу воды в реакторе при взаимодействии с породой при термобарических условиях эксперимента. На этапе 3.2 для сравнения с данными лабораторного анализа воды моделировалась его дегазация в процессе сепарации и отбора пробы для анализа, то есть на данном этапе дегазированная пластовая вода не находится в контакте с керном. В процессе дегазации не только снижалось содержание гидрокарбонат-ионов в растворе за счет выделения CO_2 в газовую фазу, но и происходили дополнительные процессы растворения/осаждения минералов с изменением компонентного состава воды. Полученный состав воды сравнивался с данными лабораторного анализа, и по итогам сравнения осуществлялась доработка модели с перерасчетом этапов 3.1 и 3.2.

Таким образом, разработанная поэтапная методика геохимического моделирования учитывает не только основные экспериментальные процессы, но и различие условий проведения экспериментов и отбора проб воды на анализ. Схематично методика представлена на рис. 2.

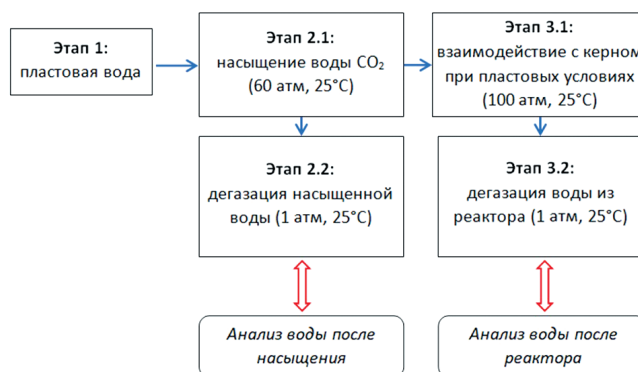


Рис. 2. Поэтапная методика моделирования экспериментов по взаимодействию воды с CO_2 и минералами породы

Результаты и их обсуждение

На примере одного из лабораторных экспериментов опишем процедуру проведения модельно-аналитического анализа и полученные результаты.

В рассматриваемом эксперименте использован кернавый материал песчаника из водонасыщенного интервала. Результаты лабораторного анализа составов исходной пластовой воды и воды после насыщения представлены в табл. 1.

После насыщения пластовой воды диоксидом углерода в лабораторном эксперименте отмечено закономерное повышение содержания гидрокарбонат-ионов в воде и снижение pH. При этом наблюдается некоторое снижение концентрации ионов кальция, магния и хлора при сохранении натрия и калия, что может свидетельствовать о нефиксируемом выпадении солей (карбонатов и хлоридов). По концентрации сульфат-анионов значительных изменений не наблюдается.

После этапа насыщения растет содержание железа в воде. Отметим, что содержание общего железа в воде для представленного в настоящей статье эксперимента определялось по методике измерения массовой концентрации общего железа фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Недостатком данного метода является негативное влияние содержания органических веществ в пластовой воде и собственной окраски раствора (при контакте с воздухом железо Fe^{2+} переходит в форму Fe^{3+} , которая дает желтый окрас). Для дальнейших экспериментов содержание общего железа определялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии в индуктивно

Компоненты	Пластовая вода, г/л	Вода после насыщения, г/л
HCO_3^-	0,112	0,136
SO_4^{2-}	0,712	0,794
Cl	172,61	170,14
Ca^{2+}	15,65	14,04
Mg^{2+}	4,83	4,50
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	115,96	115,54
Железо общее, мг/дм ³	0,0048	0,0176
pH (при 20,2°C)	6,01	4,75
Минерализация, г/дм ³	309,87	305,14

Табл. 1. Результаты лабораторного анализа составов пластовой воды до и после контакта с углекислым газом

Компоненты	Пластовая вода, г/л	Вода после насыщения, г/л	Вода после контакта с минералами, г/л
Железо общее	0,00134	0,00153	0,00645

Табл. 2. Результаты определения содержания железа методом атомно-эмиссионной спектроскопии для одного из экспериментов

связанной плазме. Метод позволяет избежать негативного влияния органических примесей и собственной окраски раствора. В табл. 2 представлены результаты анализа содержания общего железа для одного из экспериментов с помощью указанного метода. Видно, что на этапе насыщения воды диоксидом углерода отсутствуют значительные изменения по железу, тогда как после взаимодействия с керном содержание железа кратно возрастает.

Таким образом, рост содержания общего железа после этапа насыщения воды углекислым газом связан с недостатками выбранного метода определения, а не с реальными процессами в эксперименте. Это также подтверждается отсутствием признаков возможного повреждения внутренней поверхности ячейки рекомбинации, в которой осуществляется насыщение пластовой воды. В то же время регистрируемые изменения по железу на этапе взаимодействия с керном частично (на качественном уровне) связаны с геохимическими процессами в эксперименте.

В качестве вводных параметров для гидрогеохимического симулятора брались компонентный состав пластового раствора и уровень pH, полученные из лабораторных анализов (столбец 2 табл. 1). Для раздельного задания ионов Na^+ и K^+ их сумма разбивалась согласно типичному содержанию в пластовых водах в соотношении 60/40. Далее производилось моделирование взаимодействия пластовой воды с углекислым газом при давлении

насыщения 60 атм и температуре 25 °С. Сравнительные результаты взаимодействия пластового раствора с CO_2 показаны в табл. 3.

Как видно из табл. 3, модельный состав воды сильно отличается от экспериментального по содержанию ионов HCO_3^- и pH, так как относится к условиям контакта с диоксидом углерода при 60 атм. Для корректного сравнения его с экспериментальным составом воды после насыщения CO_2 в симуляторе производилось моделирование процедуры дегазации до атмосферного давления (этап 2.2). Скорректированные данные взаимодействия пластового раствора с CO_2 в экспериментальном исследовании и моделировании представлены в табл. 4.

Приведение модельной смеси к атмосферному давлению позволяет воспроизвести экспериментальные значения по содержанию HCO_3^- за счет дегазации углекислого газа из раствора, при этом также улучшается соответствие и по pH.

В сравнении с экспериментальным составом, модельные расчеты взаимодействия пластовой воды с диоксидом углерода не показывают существенных изменений по содержанию других ионов, кроме гидрокарбонат-ионов (табл. 4). Однако из данных экспериментального анализа видно некоторое уменьшение содержания в воде ионов Ca^{2+} , Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ , что может свидетельствовать, как говорилось выше, о выпадении солей (карбонатов и хлоридов) при смещении ионного равновесия из-за растворения CO_2 . Возможность симулятора прогнозировать изменение концентраций ионов в растворе за счет образования тех или иных минеральных компонентов необходимо активировать путем задания соответствующих минералов в твердой фазе с нулевым мольным содержанием, с последующей настройкой расчета их осаждения. Без дополнительной активации процесс насыщения воды углекислым газом при моделировании

Компоненты	Начальный пластовый состав, г/л	Экспериментальный состав, г/л	Модельный состав, г/л
HCO_3^-	0,112	0,136	22,429
SO_4^{2-}	0,712	0,794	0,712
Cl^-	172,61	170,14	172,61
Ca^{2+}	15,65	14,03	15,65
Mg^{2+}	4,83	4,50	4,83
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	115,96	115,54	115,74
Железо общее, г/дм ³	0,0048	0,0176	0,0048
pH	6,01	4,75	2,74

Табл. 3. Результаты лабораторного анализа и модельных расчетов (этап 2.1) состава пластовой воды после насыщения углекислым газом

Компоненты	Начальный пластовый состав, г/л	Экспериментальный состав, г/л	Модельный состав, г/л
HCO_3^-	0,112	0,136	0,140
SO_4^{2-}	0,712	0,794	0,712
Cl^-	172,61	170,14	172,62
Ca^{2+}	15,65	14,04	15,65
Mg^{2+}	4,83	4,50	4,83
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	115,96	115,54	115,74
Железо общее, г/дм ³	0,0048	0,0176	0,0048
pH	6,01	4,75	5,22

Табл. 4. Состав пластовой воды после контакта с CO_2 в лабораторном анализе и модельном расчете (этап 2.2)

симулятором PHREEQC затрагивает только содержание в растворенном виде ионов HCO_3^- .

Для устранения данного несоответствия на следующем шаге моделировании (взаимодействие насыщенной воды с минералами, этап 3.1) в качестве входного использовался «гибридный» (скорректированный) состав раствора (табл. 5). Содержание иона HCO_3^- и pH принимались в соответствии с модельно полученной насыщенной водой при 60 атм (последний столбец табл. 3), а содержание ионов SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ – из экспериментального состава воды после насыщения (третий столбец табл. 3 и 4). Полученный «гибридный» состав насыщенной пластовой воды проходил проверку повторной процедурой дегазации (повторение этапа 2.2) в симуляторе и показал отличную сходимость результатов с данными экспериментального анализа воды после насыщения.

«Гибридный» состав раствора использовался для моделирования взаимодействия карбонизированной пластовой воды с минеральным составом керна образца при 100 атм и 25 °С (этап 3.1). Результаты расчетов показали большую активность процессов растворения и осаждения минералов с перераспределением ионов в составе раствора. Для корректного сравнения решения модельной задачи с лабораторным составом воды после реактора необходимо снова произвести расчетную операцию дегазации водной фазы до атмосферных условий (этап 3.2). Сопоставление экспериментального, модельного (без дегазации, 100 атм, этап 3.1) и модельного дегазированного (1 атм, этап 3.2) составов раствора представлено в табл. 6.

Как видно из табл. 6, по расчетам в симуляторе больше всего подвергаются изменениям концентрации ионов HCO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , Na^+ и K^+ . При этом результаты моделирования даже после процедуры дегазации (этап 3.2)

не повторяют экспериментальные данные. Следовательно, задание входного минерального состава и активности минералов для этапов 3.1–3.2 нуждается в некоторой корректировке. Корректировка осуществлялась за счет уточнения мольной доли минеральных компонентов, участвующих во взаимодействии с карбонизированной водой, и их индексов насыщения. В отдельных экспериментах также осуществлялось добавление не выявленных в ходе лабораторного анализа, но отмеченных в других исследованных образцах минералов, от наличия которых сильно зависела итоговая минерализация раствора.

Как отмечалось, данный подход обоснован тем, что средний состав керна материала, помещенного в реактор экспериментальной установки, имеет некоторые отличия от анализируемых в лаборатории частей керна, причем как по процентному составу выявленных минералов, так и по содержанию включений других минералов. Как показали результаты расчетов, это может существенно влиять на итоговую сходимость экспериментальных и модельных данных.

Корректировка мольных долей твердых фаз и их индексов насыщения позволяет также ограничивать или усиливать интенсивность растворения/осаждения того или иного минерального комплекса, чтобы учесть временной фактор. Экспериментальная выдержка керна с раствором происходила на периодах около одного месяца. Это достаточно с точки зрения характерного времени геохимического взаимодействия с водой для одних минералов (карбонатов, галита), но практически не позволяет оценить такое взаимодействие для других (кварца, глинистых минералов). Программный симулятор в режиме равновесного расчета не учитывает кинетику и показывает

Компоненты	Экспериментальный состав, г/л	Модельный состав, г/л	«Гибридный» состав, г/л
HCO_3^-	0,136	22,43	22,43
SO_4^{2-}	0,794	0,712	0,794
Cl^-	170,14	172,62	170,14
Ca^{2+}	14,04	15,65	14,04
Mg^{2+}	4,50	4,83	4,50
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	115,54	115,74	115,54
Железо общее, г/дм ³	0,0176	0,0048	0,0176
pH	4,75	2,74	2,74

Табл. 5. Составы насыщенной пластовой воды перед взаимодействием с минералами

Компоненты	Гибридный начальный состав, г/л	Экспериментальный состав, г/л	Итоговый модельный состав (этап 3,1), г/л	Итоговый модельный дегазированный состав (этап 3,2), г/л
HCO_3^-	22,43	1,17	28,53	0,30
SO_4^{2-}	0,794	0,731	0,794	0,794
Cl^-	170,14	163,65	173,68	171,98
Ca^{2+}	14,04	15,01	18,04	16,87
Mg^{2+}	4,50	4,69	4,50	4,49
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	115,54	113,12	112,84	111,74
Железо общее, г/дм ³	0,0176	0,0320	0,0176	0,0176
pH	2,74	5,96	3,87	5,13

Табл. 6. Сравнение экспериментального, модельного (этап 3.1) и модельного дегазированного (этап 3.2) составов воды после взаимодействия с минералами

равновесные концентрации, не достижимые для «медленных» минералов в реальном эксперименте.

Отметим, что производимые корректировки минерального состава породы осуществлялись перед этапом 3.1 и не нарушали поэтапную методику, используемую для корректного сравнения результатов моделирования с данными лабораторных анализов.

Проиллюстрируем принцип корректировки входного минерального состава для этапа 3.1 на примере рассматриваемого эксперимента. Он основывается на сравнении экспериментального состава водного раствора до и после контакта с минералами (табл. 7).

Во-первых, наблюдается кратное увеличение содержания гидрокарбонат-ионов (HCO_3^-) и соответствующее увеличение по ионам кальция, что свидетельствует о процессах растворения кальцита (CaCO_3). Его содержание в экспериментальном керновом материале, по-видимому, чуть больше измеренного на анализируемом образце керна.

Во-вторых, итоговое (после контакта с минералами) уменьшение содержания ионов хлора и натрия-калия говорит об интенсивном процессе образования галита (NaCl), что также нужно учесть в модельном расчете за счет правильного задания индекса насыщения.

В-третьих, увеличение содержания общего железа может указывать на присутствие в породе и участие в процессах растворения железосодержащего минерала, например пирита (FeS_2), часто встречающегося в измеренных минеральных составах для других экспериментов.

Требуется также корректировка мольного содержания каолинита, явным образом не влияющий на образование или уменьшение концентрации содержащихся в его составе компонентов в воде, но активно воздействующий на общий баланс катионов модельного раствора.

Компоненты	Состав до контакта с минералами, г/л	Состав после контакта с минералами, г/л
HCO_3^-	0,136	1,17
SO_4^{2-}	0,794	0,731
Cl^-	170,14	163,65
Ca^{2+}	14,04	15,01
Mg^{2+}	4,50	4,68
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	115,54	113,12
Железо общее, г/дм ³	0,0176	0,0320
pH	4,75	5,96

Табл. 7. Экспериментальный состав водного раствора до и после контакта с минералами

После внесения указанных корректировочных поправок в мольное содержание минералов (табл. 8) и их индексы насыщения в программном комплексе PHREEQC удалось достаточно хорошо воспроизвести экспериментальные результаты, что отражено в табл. 9.

Таким образом, внесение поправочных корректировок в начальное мольное содержание минералов и учет их индексов насыщения позволяет получить хорошую сходимость результатов экспериментального и модельного расчетов (с учетом дегазации на этапе 3.2). В представленном эксперименте успешная настройка была достигнута за счет небольшого изменения в мольных содержаниях кальцита и каолинита, добавления в состав пирита, а также корректировки индекса насыщения галита.

Настроенная в рамках поэтапной методики модель не только воспроизводит итоговые результаты экспериментов, но и отражает тенденции поведения состава раствора на каждом из этапов. В частности, отдельно выявляются закономерности изменений минерального состава и pH раствора после взаимодействия с образцами пород в пластовых условиях (реактор, 100 атм) и на стадии дегазации и подготовки пробы для анализа (1 атм, контакт с воздухом). С точки зрения промысловых условий этап 3.1 соответствует взаимодействию закачанного в пласт CO_2 с пластовой водой и породой коллектора, этап 3.2 – поведению добываемого водного раствора в стволе и на устье скважины по мере снижения давления.

В частности, для рассмотренного эксперимента с песчаником на стадии контакта минералов с карбонизированной пластовой водой (этап 3.1) происходит активное растворение кальцита и галита, модель также прогнозирует растворение каолинита. На стадии дегазации (этап 3.2) активно идут обратные процессы осаждения галита и кальцита. Мусковит на обоих этапах имеет тенденцию к осаждению, причем более интенсивно на стадии контакта породы с насыщенным CO_2 раствором при пластовых условиях (этап 3.1). Пирит, напротив, интенсивно растворяется только на стадии дегазации (этап 3.2).

Итоговый экспериментальный состав водного раствора связан с наложением процессов, выявленных на основании этапов 3.1 и 3.2 моделирования: это осаждение галита, растворение пирита, а также комплексные процессы ионного обмена кальцита, каолинита и мусковита.

Заключение

Таким образом, на основании вышесказанного можно сделать следующие выводы.

Предложенная поэтапная методика моделирования взаимодействия «пластовая вода – CO_2 – порода» (рис. 2) с применением гидрогеохимического симулятора

Компонент	Формула	Начальный модельный состав, моль	Скорректированный модельный состав, моль
Calcite (кальцит)	CaCO_3	0,1	0,5
Kaolinite (каолинит)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0,2	0,1
Halite (галит)	NaCl	0,1	0,1
Quartz (кварц)	SiO_2	9,3	9,0
Muscovite (мусковит)	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,3	0,3
Pyrite (пирит)	FeS_2	отсутствует	0,0005

Табл. 8. Входной минеральный состав на этапе 3.1 моделирования до и после его корректировки

Компоненты	Модельный состав до выдержки с керном, г/л	Экспериментальный состав после выдержки с керном, г/л	Итоговый модельный состав (100 атм, этап 3,1), г/л	Итоговый модельный состав (1 атм, этап 3,2), г/л
HCO ₃ ⁻	22,43	1,17	29,04	1,00
SO ₄ ²⁻	0,794	0,731	0,794	0,890
Cl ⁻	170,14	163,65	173,68	163,58
Ca ²⁺	14,04	15,01	18,38	15,93
Mg ²⁺	4,50	4,69	4,50	4,49
Na ⁺ +K ⁺	115,74	113,12	115,42	108,87
Железо общее, г/дм ³	0,0176	0,0320	0,0176	0,0455
pH	2,74	5,96	4,34	5,84

Табл. 9. Сравнение экспериментального и модельных составов раствора до и после взаимодействия с минералами

PHREEQC позволяет с хорошей точностью воспроизводить экспериментальные результаты и анализировать соответствующие им физико-химические явления. Обеспечивается корректная интерпретация лабораторных данных, используемых в качестве входных параметров для настройки модели. При этом необходимо моделировать не только основные исследуемые процессы, но и вспомогательные, обусловленные спецификой лабораторных анализов.

Для корректного сравнения модельных и экспериментальных составов на разных этапах исследований необходимо приводить модельные растворы расчетным путем к условиям отбора проб и проведения лабораторных анализов, осуществляя дегазацию до атмосферного давления. Это позволяет исключить повышенное содержание гидрокарбонат-ионов и получить полную картину растворения/осаждения минеральных компонентов на соответствующей стадии эксперимента. Неучет данного фактора при сравнении лабораторных и модельных результатов приводит к ошибочному переносу всех наблюдаемых в эксперименте эффектов на пластовые условия.

Гидрогеохимическое моделирование является обязательным инструментом для исследования поведения растворов и минералов при высоких (пластовых) термобарических условиях. При экспериментальных исследованиях измерения компонентного состава раствора доступны только в атмосферных условиях. Лабораторные анализы используются для калибровки модели по результатам расчета этапов, моделирующих отбор проб с дегазацией.

В частности, моделирование контакта карбонизированной пластовой воды с минералами пород в проведенных исследованиях при 100 атм демонстрирует активные процессы растворения кальцита, галита, доломита, в отдельных случаях гипса и выпадения в осадок мусковита. При этом содержание пирита не претерпевает значительных изменений относительно начальных концентраций. При последующем моделировании дегазации раствора до 1 атм могут происходить как обратные процессы выпадения в осадок кальцита и галита, так и дальнейшее растворение доломита. На стадии дегазации также отмечается активное растворение пирита, не проявляющееся при высоких термобарических условиях.

Если стадия взаимодействия карбонизированной пластовой воды с минералами при высоком давлении соответствует пластовым процессам, то стадия дегазации раствора частично отражает возможные процессы в стволах и на устьях скважин при снижении давления.

Результаты настройки модельных расчетов на экспериментальные данные подтверждают существенное влияние различия минерального состава образцов горной породы, взятых из одного интервала. Влияние также оказывают различная скорость растворения минералов и контакт раствора в порах коллектора только с минералами на поверхности. Обоснованные корректировки минерального состава твердой фазы, контактирующей с карбонизированным водным раствором, позволяют воспроизводить основные эффекты, наблюдаемые в экспериментах.

Дальнейшее уточнение предложенной методики гидрогеохимического моделирования с настройкой на лабораторные эксперименты целесообразно в следующих направлениях:

- непосредственное моделирование выпадения осадка с изменением состава раствора по всем компонентам на этапе насыщения пластовой воды диоксидом углерода;
- явный учет кинетики взаимодействия водного раствора с различными минералами.

Финансирование/Благодарности

Работа выполнена в рамках исследований АГТУ ВШН по заказу ПАО «Татнефть» и выполнения Государственного задания ИПНГ РАН (тема 122022800272-4).

Авторы выражают признательность Е.В. Кортуну (вед. инженеру кафедры гидрогеологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова) за консультацию по моделированию в пакете PHREEQC.

Литература

- Гарифуллина Ч.А., Индрупский И.М., Ибрагимов И.И., Лутфуллин А.А., Закиев Б.Ф., Ахметзянов Ф.М., Климов Д.С. (2024). Экспериментальное исследование геохимического взаимодействия углекислого газа с пластовой водой и породой водонасыщенных и нефтенасыщенных горизонтов. *Георесурсы*, 26(4). <https://doi.org/10.18599/grs.2024.4.1>
- Череповицын А.Е., Сидорова К.И., Смирнова Н.В. (2013). Целесообразность применения технологий секвестрации CO₂ в России. *Нефтегазовое дело*, (5), с. 459–473.
- Шахвердиев А.Х., Панахов Г.М., Аббасов Э.М., Jiang R., Bakhtiyarov S. (2014). Высокоэффективная технология повышения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти на основе внутрипластовой генерации CO₂. *Нефтяное хозяйство*, (5), с. 90–95.
- Appelo C.A.J., Parkhurst D.L., Post V.E.A. (2014). Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125, pp. 49–67. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.003>
- Bakhtiyarov S.I., Shakhverdiyev A.K., Panakhov G.M., Abbasov E.M. (2006a). Oil Recovery by In-Situ Gas Generation: Volume and Pressure

Measurements. *Proceedings of the ASME 2006 2nd Joint U.S.-European Fluids Engineering Summer Meeting Collocated With the 14th International Conference on Nuclear Engineering*. Vol. 1: Symposia, Parts A and B, pp. 1487–1492. <https://doi.org/10.1115/FEDSM2006-98359>

Bakhtiyarov S.I., Shakhverdiev A.K., Panakhov G.M., Abbasov E.M., Siginer D. (2006b). In-Situ Carbon Dioxide Generation for Oil Recovery: Experimental Study of Pressure and Temperature Variations during Stoichiometric Reaction. *Proceedings of the ASME 2006 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Fluids Engineering*. pp. 895–898. <https://doi.org/10.1115/IMECE2006-15708>

Charlton S.R., Parkhurst D.L. (2011). Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages. *Computers & Geosciences*, 37(10), pp. 1653–1663. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2011.02.005>

Kohler E., Parra T., Vidal O. (2009). Clayey cap-rock behavior in H₂O–CO₂ media at low pressure and temperature conditions: An experimental approach. *Clays and Clay Minerals*, 57, pp. 616–637. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570509>

Metz B., Davidson O., de Coninck H.C., Loos M., Meyer L.A. (2005) IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change: Cambridge University Press, UK and New York, NY, USA, p. 431.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3: A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, xx, 497 p. <https://doi.org/10.3133/tm6A43>

Pruess K., Garcia J., Kovscek T., Oldenburg C., Rutqvist J., Steefel C., Xu T. (2002). Intercomparison of numerical simulation codes for geologic disposal of CO₂. Lawrence Berkeley National Laboratory, 105 p. <https://escholarship.org/uc/item/9jt1t30f>

Shao Q., Matthai S., Driesner T., Gross L. (2021). Predicting plume spreading during CO₂ geo-sequestration: benchmarking a new hybrid finite element-finite volume compositional simulator with asynchronous time marching. *Computational Geosciences*, 25, pp. 299–323. <https://doi.org/10.1007/s10596-020-10006-1>

The Global Status of CCS: 2019. (2019). Global CCS Institute, 46 pp. URL: https://www.globalccsinstitute.com/wp-content/uploads/2019/12/GCC_GLOBAL_STATUS_REPORT_2019.pdf

Сведения об авторах

Дмитрий Сергеевич Климов – кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа РАН

Россия, 119333, Москва, ул. Губкина, д. 3

e-mail: klimov_ds@ipng.ru

Илья Михайлович Индрупский – доктор техн. наук, профессор РАН, главный научный сотрудник, заместитель директора по научной работе, Институт проблем нефти и газа РАН

Россия, 119333, Москва, ул. Губкина, д. 3

Чулпан Айдаровна Гарифуллина – инженер лаборатории Инновационного нефтегазового недропользования Центра научно-технических исследований, аспирант, Альметьевский государственный технологический университет

Россия, 423462, Альметьевск, ул. Ленина, д. 2

Ильдар Ильясович Ибрагимов – кандидат техн. наук, доцент кафедры геологии, заведующий лабораторией Инновационного нефтегазового недропользования Центра научно-технических исследований, Альметьевский государственный технологический университет

Россия, 423462, Альметьевск, ул. Ленина, д. 2

Азат Абузарович Лутфуллин – заместитель начальника департамента разработки месторождений, СП «Татнефть-Добыча» ПАО «Татнефть»

Россия, 423450, Альметьевск, ул. Индустриальная, д. 28/1

Булат Флусович Закиев – начальник управления разработки месторождений департамента разработки месторождений, СП «Татнефть-Добыча» ПАО «Татнефть»

Россия, 423450, Альметьевск, ул. Индустриальная, д. 28/1

Фаниль Муктасимович Ахметзянов – начальник отдела разработки управления по добыче сверхвязкой нефти, СП «Татнефть-Добыча» ПАО «Татнефть»

Россия, 423450, Альметьевск, ул. Индустриальная, д. 28/1

Статья поступила в редакцию 06.10.2023;

Принята к публикации 03.05.2024;

Опубликована 30.06.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Modeling of Hydrogeochemical Processes of Carbon Dioxide Interaction with Formation Water and Rock Minerals During Enhanced Oil Recovery and Underground Storage

D.S. Klimov^{1*}, I.M. Indrupskiy¹, Ch.A. Garifullina², I.I. Ibragimov², A.A. Lutfullin³, B.F. Zakiev³, F.M. Akhmetzyanov³

¹Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

²Almetyevsk State Technological University «Petroleum High School», Almetyevsk, Russian Federation

³Tatneft PJSC, Almetyevsk, Russian Federation

*Corresponding author: Dmitry S. Klimov, e-mail: klimov_ds@ipng.ru

Abstract. Application of hydrogeochemical modeling using PHREEQC software to study interaction of formation water, carbon dioxide and reservoir rock minerals during CO₂ injection for enhanced oil recovery or underground storage is discussed. Hydrogeochemical modeling is a powerful tool to evaluate the physicochemical processes occurring in

the “gas phase – aqueous solution – solid phases” system depending on initial parameters such as temperature, pressure and reactant concentrations. The use of hydrogeochemical simulators provides a wide range of opportunities to analyze the processes of dissolution and precipitation of minerals, changes in the ionic composition and pH of the solution, which

can affect the efficiency of CO₂ injection, fluid flow, well and equipment operation. A step-by-step method for modeling interactions in the “formation water – CO₂ – rock” system using the PHREEQC hydrogeochemical simulator provides good reproducing accuracy for the results of laboratory experiments and analysis of their correspondence to the processes occurring under different conditions. The obtained results are useful for optimization of oil and gas production processes involving carbon dioxide, planning and stability assessment of underground carbon dioxide storage facilities and other geological applications.

Keywords: hydrogeochemical modeling, PHREEQC, formation water, carbon dioxide, carbonic acid, carbonized water, minerals, underground storage, injection into the reservoir

Recommended citation: Klimov D.S., Indrupskiy I.M., Garifullina Ch.A., Ibragimov I.I., Lutfullin A.A., Zakiev B.F., Akhmetzyanov F.M. (2024). Modeling of Hydrogeochemical Processes of Carbon Dioxide Interaction with Formation Water and Rock Minerals During Enhanced Oil Recovery and Underground Storage. *Georesursy = Georesources*, 26(2), pp. 114–123. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.10>

Acknowledgements

The study was carried out within the framework of joint research of ASTU PHS and PJSC Tatneft, and fulfillment of the State assignment of OGRI RAS (topic 122022800272-4).

The authors are grateful to E.V. Kortunov (leading engineer of the Department of Hydrogeology, Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University) for consultations on modeling in PHREEQC.

References

- Appelo C.A.J., Parkhurst D.L., Post V.E.A. (2014). Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125, pp. 49–67. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.003>
- Bakhtiyarov S.I., Shakhverdiyev A.K., Panakhov G.M., Abbasov E.M. (2006a). Oil Recovery by In-Situ Gas Generation: Volume and Pressure Measurements. *Proceedings of the ASME 2006 2nd Joint U.S.-European Fluids Engineering Summer Meeting Collocated With the 14th International Conference on Nuclear Engineering*. Vol. 1: Symposia, Parts A and B, pp. 1487–1492. <https://doi.org/10.1115/FEDSM2006-98359>
- Bakhtiyarov S.I., Shakhverdiyev A.K., Panakhov G.M., Abbasov E.M., Siginer D. (2006b). In-Situ Carbon Dioxide Generation for Oil Recovery: Experimental Study of Pressure and Temperature Variations during Stoichiometric Reaction. *Proceedings of the ASME 2006 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Fluids Engineering*. pp. 895–898. <https://doi.org/10.1115/IMECE2006-15708>
- Charlton S.R., Parkhurst D.L. (2011). Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages. *Computers & Geosciences*, 37(10), pp. 1653–1663. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2011.02.005>
- Cherepovitsyn A.E., Sidorova K.I., Smirnova N.V. (2013). CCS technologies and feasibility of their application CO₂ in Russia. *Neftegazovoe delo = Petroleum Engineering*, 5, pp. 459–473. (In Russ.)
- Garifullina Ch.A., Indrupskiy I.M., Ibragimov I.I., Lutfullin A.A., Zakiev B.F., Akhmetzyanov F.M., Klimov D.S. (2024). Experimental study of geochemical interaction of carbon dioxide with formation water and rock of water-saturated and oil-saturated horizons. *Georesursy = Georesources* 26(4). (In Russ.). <https://doi.org/10.18599/grs.2024.4.1>

Kohler E., Parra T., Vidal O. (2009). Clayey cap-rock behavior in H₂O–CO₂ media at low pressure and temperature conditions: An experimental approach. *Clays and Clay Minerals*, 57, pp. 616–637. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570509>

Metz B., Davidson O., de Coninck H.C., Loos M., Meyer L.A. (2005) IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change: Cambridge University Press, UK and New York, NY, USA, p. 431.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3: A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, xx, 497 p. <https://doi.org/10.3133/tm6A43>

Pruess K., Garcia J., Kovscek T., Oldenburg C., Rutqvist J., Steefel C., Xu T. (2002). Intercomparison of numerical simulation codes for geologic disposal of CO₂. Lawrence Berkeley National Laboratory, 105 p. <https://escholarship.org/uc/item/9jt1t30f>

Shakhverdiyev A.Kh., Panahov G.M., Abbasov E.M., Jiang R., Bakhtiyarov S. (2014). High efficiency EOR and IOR technology on in-situ CO₂ generation. *Neftyanoe khozaystvo = Oil Industry*, 5, pp. 90–95. (In Russ.)

Shao Q., Matthai S., Driesner T., Gross L. (2021). Predicting plume spreading during CO₂ geo-sequestration: benchmarking a new hybrid finite element-finite volume compositional simulator with asynchronous time marching. *Computational Geosciences*, 25, pp. 299–323. <https://doi.org/10.1007/s10596-020-10006-1>

The Global Status of CCS: 2019. (2019). Global CCS Institute, 46 pp. URL: https://www.globalccsinstitute.com/wp-content/uploads/2019/12/GCC_GLOBAL_STATUS_REPORT_2019.pdf

About the Authors

Dmitry S. Klimov – Cand. Sci. (Engineering), Senior Researcher, Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences

3, Gubkin str., Moscow, 119333, Russian Federation
e-mail: klimov_ds@ipng.ru

Ilya M. Indrupskiy – Dr. Sci. (Engineering), Chief Researcher, Deputy Director for Science, Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences
3, Gubkin str., Moscow, 119333, Russian Federation

Chulpan A. Garifullina – Engineer of the Innovative Oil and Gas Subsoil Use Laboratory of the Center for Scientific and Technical Research, Postgraduate Student, Almeteyevsk State Technological University «Petroleum High School»
2, Lenina str., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

Ildar I. Ibragimov – Cand. Sci. (Technical Sciences), Head of the Laboratory, Associate Professor, Almeteyevsk State Technological University «Petroleum High School»
2, Lenina str., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

AAzat A. Lutfullin – Cand. Sci. (Engineering), Deputy Head of the Department of Field Development, Tatneft PJSC
75 Lenin st., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

Bulat F. Zakiev – Head of the Field Development Division of the Field Development Department, Tatneft PJSC
75 Lenin st., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

Fanil M. Akhmetzyanov – Head of the Development Unit of the Division of Ultra-Viscous Oil Production, Tatneft PJSC
75 Lenin st., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

Manuscript received 6 October 2023;
Accepted 3 May 2024; Published 30 June 2024

Моделирование процесса очистки подземных вод от растворенных нефтепродуктов при использовании биотехнологических методов

Н.Г. Максимович¹, А.Д. Деменев^{1*}, В.Т. Хмурчик¹, О.А. Березина¹, А.В. Мухаметдинов²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²ООО «Спб-гипрошахт», Санкт-Петербург, Россия

Развитие нефтяной промышленности сопровождается определенным техногенным воздействием на окружающую среду. По различным оценкам ежегодные потери только на этапе транспортировки могут достигать 15% от добываемых объемов углеводородов, что сопровождается образованием более 510 млн т загрязненных грунтов. На предприятиях нефтедобычи и нефтепереработки могут возникать трудно прогнозируемые аварийные ситуации, также приводящие к загрязнению окружающей среды. При этом очистка подземных вод от растворенных нефтепродуктов является одной из сложных задач при реализации природоохранных мероприятий и проектов. Выделяют два основных подхода к очистке от нефтяного загрязнения: *ex situ*, т.е. на специальных полигонах и *in situ*, т.е. на месте загрязнения. Применение методов очистки на месте может быть значительно дешевле и эффективнее. Использование подобных методов должно основываться на детально проработанной стратегии их реализации. Математическое моделирование позволяет достаточно достоверно определять и обосновывать проведение гидрогеологических исследований, а также получать параметры для разработки проектных решений. В работе исследована возможность применения методов математического моделирования для процесса очистки подземных вод биотехнологическим способом с дозированной подачей кислорода в загрязненный водоносный горизонт. Сопоставлены результаты натурных наблюдений и модельные данные. Установлено, что разработанная геомиграционная модель на базе мгновенной аэробной деградации углеводородов в целом адекватно описывает динамику снижения загрязнителя в подземных водах при сравнении с натурными измерениями. Для оценки эффективности проводимых мероприятий на модели дополнительно выполнены прогнозные расчеты с использованием разного количества очистных скважин и расстоянием между ними. Сделан вывод о том, что математическое моделирование на предварительном этапе дает возможность подобрать наиболее оптимальную схему очистки подземных вод еще до сооружения технологического комплекса, что впоследствии значительно снижает затраты при реализации подобных проектов.

Ключевые слова: очистка подземных вод, растворенные нефтепродукты, гидрогеологические моделирование, биотехнологии, природоохранные мероприятия

Для цитирования: Максимович Н.Г., Деменев А.Д., Хмурчик В.Т., Березина О.А., Мухаметдинов А.В. (2024). Моделирование процесса очистки подземных вод от растворенных нефтепродуктов при использовании биотехнологических методов. *Георесурсы*, 26(2), с. 124–134. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.11>

Введение

Повышение эффективности природоохранных мероприятий требует, в свою очередь, развитие и совершенствование методов борьбы с загрязнением окружающей среды и, в частности, подземных вод углеводородами, которое является проблемой для многих регионов мира (Logeshwaran et al., 2018). Основные техногенные источники загрязнения подземных горизонтов углеводородами формируются из-за наличия дефектов в коммуникациях при добыче, транспортировке, переработке или реализации нефти и нефтепродуктов. При внештатных ситуациях углеводороды обычно распространяются от источника загрязнения латерально и вниз по профилю грунта и в случае отсутствия непроницаемых для них барьеров

достигают уровня грунтовых вод, формируя в подземном пространстве отдельную фазу – углеводородную линзу. При этом часть углеводородов линзы растворяется в воде и относительно быстро мигрирует вместе с потоком грунтовых вод (Соколов и др., 2015; Garg et al., 2017; Logeshwaran et al., 2018). Таким образом, грунтовые воды становятся основным транспортным агентом загрязняющих веществ в подземном пространстве. Даже после удаления линзы свободных углеводородов миграция растворенных углеводородов с потоком грунтовых вод может продолжаться достаточно длительное время (Carey et al., 2014; Kavanaugh et al., 2013; Logeshwaran et al., 2018; Maksimovich, Khmurchik, 2015; Suthersan et al., 2015), поэтому разработка, применение и совершенствование технологий очистки грунтовых вод от растворенных углеводородов остаются приоритетной задачей.

Ликвидация углеводородного загрязнения предусматривает выполнение комплекса задач, реализацию различных методов и использование технических средств (Оборин и др., 2008; Пряничникова, 2018; Gaur et al., 2022;

* Ответственный автор: Артем Дмитриевич Деменев
e-mail: demenevartem@gmail.com

© 2024 Коллектив авторов

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

Naeem, Qazi, 2020). Все методы по борьбе с нефтяным загрязнением можно разделить на следующие группы: механические, физико-химические и биологические. Выделяют два основных подхода к очистке объектов окружающей среды от углеводородного загрязнения: *ex situ* – на специальных полигонах и *in situ* – на месте загрязнения (Nwachukwu, 2014), при этом применение методов *in situ* может быть значительно дешевле и эффективнее по сравнению с методами, требующими извлечения и транспортировки загрязненных компонентов (Juwarkar et al., 2014; Logeshwaran et al., 2018; Maksimovich et al., 2019; McNugh et al., 2014; Ossai et al., 2020).

При реализации природоохранных мероприятий любыми методами важны своевременная оценка текущего состояния объектов окружающей среды и прогноз их состояния на будущее. Использование методов гидрогеологического моделирования считается наиболее подходящим для анализа и прогноза состояния грунтовых вод (Жернов, Шестаков, 1971; Bear, Cheng, 2010; Anderson et al., 2015). Программно-инструментальные средства численного моделирования позволяют симулировать различные варианты проведения природоохранных мероприятий, изменяя расположение очистных скважин и их параметрические характеристики, что позволяет, в свою очередь, подобрать наиболее оптимальную схему реализации очистки подземных вод до сооружения технологического комплекса.

Основной целью настоящей работы являлась оценка возможности применения методов математического моделирования для разработки стратегии и определения основных параметров очистки подземных вод от растворенных нефтепродуктов с применением биотехнологического метода, использующего дозированную подачу кислорода для стимулирования жизнедеятельности углеводородокисляющих микроорганизмов подземных вод, реализованного в виде технологического комплекса. Испытания этого комплекса были проведены в районе загрязнения подземных вод растворенными нефтепродуктами (Demenev et al., 2022).

Для достижения цели в рамках исследований решались следующие задачи:

- определение основных природных характеристик исследуемого участка в ходе натурных исследований;
- исследование работы комплекса биотехнологической очистки подземных вод от растворенных нефтепродуктов;
- разработка геофильтрационной и геомиграционной моделей для исследуемого участка;
- моделирование процесса очистки подземных вод биотехнологическим методом с использованием пакета RT3D (модифицированная версия MT3DMS), в том числе по различным сценариям проведения работ;
- сопоставление результатов моделирования с натурными данными, полученными в ходе работы комплекса биотехнологической очистки подземных вод на реальном объекте.

Территория исследований

Участок для проведения опытных работ находится на территории Пермского края в районе развитого промышленного узла, где более 50 лет функционируют предприятия нефтехимической промышленности,

и располагается непосредственно в зоне загрязнения подземных вод растворенными нефтепродуктами.

Участок расположен примерно в 100 м от небольшой реки и имеет незначительный уклон в сторону водотока. В геолого-литологическом разрезе распространены отложения нижнего отдела пермской системы. Коренные отложения повсеместно перекрыты четвертичными породами: техногенными, аллювиальными и аллювиально-делювиальными отложениями, представленными преимущественно супесями и суглинками с прослойками супеси и песка. Мощность четвертичных отложений составляет 4,5–14 м. К числу природных особенностей участка относятся неоднородный геолого-литологический состав пород, анизотропия фильтрационных свойств водовмещающих пород, переход пористой среды в трещиноватую на относительно небольшой глубине и локальное присутствие напорных подземных вод. Глубина залегания грунтовых вод меняется в зависимости от микрорельефа, а также от сезона и составляет в среднем 0,5–2,7 м. Грунтовые воды в основном приурочены к слою текучепластичных суглинков, где встречаются прослои песчаных отложений, которые преимущественно обводнены. Движение грунтовых вод четвертичных отложений направлено к местным дренам – рекам, коэффициент фильтрации грунтов достигает 0,3–0,6 м/сут.

Химический состав грунтовых вод в целом достаточно однороден, воды HCO_3 –Ca-типа с минерализацией около 1 г/дм³. Отмечаются повышенные концентрации растворенных нефтепродуктов, ионов железа, магния и микроэлементов (марганца, мышьяка, свинца и др.). Во всех пробах грунтовых вод прослеживается стабильное превышение ПДК по нефтепродуктам, что свидетельствует о их наличии в растворенной форме. Содержание нефтепродуктов в подземных водах испытывает сезонные колебания. Средние концентрации нефтепродуктов в пробах воды составили 5,8 мг/дм³ с максимальным содержанием 9,0 мг/дм³. В подобных случаях проводимые природоохранные мероприятия должны предусматривать очистку подземных вод от растворенных нефтепродуктов.

Отметим, что для многих объектов топливно-энергетического комплекса проблема распространения загрязнения водорастворенными нефтепродуктами является актуальной. В таких случаях эффективными методами очистки подземного пространства являются биотехнологические методы стимуляции природных процессов деградации нефтяных углеводородов микрофлорой подземных вод (Максимович и др., 2009; Gaur et al., 2022; Logeshwaran et al., 2018; Naeem, Qazi, 2020), например с помощью дозированной подачи кислорода для стимуляции жизнедеятельности аэробных углеводородокисляющих микроорганизмов (Baldwin et al., 2010; Robertson, Cherry, 1997; Wilson et al., 1997).

Материалы и методы

В рамках натурных исследований из исследовательских скважин диаметром 60 мм были отобраны пробы грунтов и подземных вод для определения химического состава и содержания нефтепродуктов, уточнения геолого-литологического разреза территории и свойств грунтов.

В полевых условиях производили экспресс-анализ проб воды по следующим параметрам: pH (кислотно-щелочные

условия), Eh (окислительно-восстановительный потенциал), TDS (Total Dissolved Solids – общее содержание растворенных веществ), удельная электрическая проводимость, температура, – с использованием комбинированного анализатора воды HI 98129 Combo (Hanna Instruments, Германия) и ОВП-метра HI 98201 (Hanna Instruments, Германия) и анализатора растворенного кислорода MAPK-302M (Россия).

В лабораторных условиях химический анализ подземных вод проводили с использованием следующего оборудования: система капиллярного электрофореза «Капель-104-Т» (Россия), рН-метр «Эксперт-рН» (Россия), спектрофотометр UNICO-1200 (США). Содержание нефтепродуктов в воде определяли флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (Россия) из гексанового экстракта. Исследование проб грунта в лабораторных условиях проводили по следующим показателям: физические свойства, гранулометрический состав, коэффициент фильтрации.

Обустройство опытной площадки. В настоящем исследовании основное оборудование, определяющее в дальнейшем параметры обустройства скважин, – это эмиттеры, устройства, предназначенные для рассеивания различных веществ через проницаемые трубчатые материалы. Нами использовались эмиттеры Waterloo™ (Solinst, Канада).

На площадке размещали профиль из очистных скважин, расположенный перпендикулярно направлению движения подземных вод, с интервалом между скважинами 2 м. Диаметр труб для обсадки скважин составлял 125 мм, глубина скважин составляла 5,3 м и определялась мощностью зоны аэрации, а также уровнем залегания и колебания грунтовых вод. Скважины оборудовали устройствами для дозированной подачи в подземные воды кислорода (эмиттерами) и обвязывали магистральной линией подачи кислорода.

Обработка загрязненных вод с использованием эмиттеров. Физико-химические процессы играют существенную роль в самоочищении биоценозов от углеводородов нефти и нефтепродуктов, при этом полная деструкция нефтяных углеводородов возможна лишь при участии углеводородоксилирующих бактерий (Оборин и др., 2008; Logeshwaran et al., 2018). Разрушение нефтяных углеводородов в аэробных условиях идет значительно быстрее, поэтому в биотехнологических методах очистки объектов окружающей среды от углеводородного загрязнения в качестве окислителя предпочтительнее использовать кислород (Коронелли, 1996; Logeshwaran et al., 2018; Tischer et al., 2013). В связи с расходом кислорода в окислительных процессах возникает необходимость поддержания его содержания на уровне, необходимом для жизнедеятельности углеводородоксилирующих бактерий – не менее 5–10 мг/л. Поэтому основным контролируемым параметром в ходе проведения работ стало содержание кислорода в воде, которое с помощью эмиттеров поддерживали на уровне не ниже оптимального.

Мониторинг экологического состояния подземных вод и эффективности их очистки от загрязнения. Оценка эффективности очистки подземных вод проводилась на 30-е, 45-е, 60-е, 75-е и 92-е сутки исследования. К основному контролируемому параметру (содержанию

в воде растворенного кислорода) добавлен второй – содержание нефтепродуктов. Дополнительно велись наблюдения по следующим показателям: TDS, рН, температура, удельная электрическая проводимость, уровень грунтовых вод. В качестве контрольных отобраны пробы воды до начала очистки и выполнен их анализ по этим же показателям.

Учитывая распространенный общемировой подход к оценке эффективности биоремедиации (Baldwin et al., 2008), в рамках настоящего исследования степень очистки подземных вод определяли по снижению содержания в воде растворенных нефтепродуктов.

Разработка гидрогеологической модели. Прогнозная геомиграционная модель позволяет оценить снижение содержания загрязняющих веществ (в нашем исследовании – растворенных нефтепродуктов) в водоносном горизонте, а также сравнить фактические данные, полученные в ходе натурных исследований, с результатами моделирования. Подобный анализ имеет особую ценность для разработки стратегии очистки подземных вод от растворенных нефтепродуктов.

На первом этапе разработана геофильтрационная модель участка, на базе которой решалась обратная задача по восстановлению естественного положения уровня подземных вод в водоносном горизонте. Геофильтрационная модель разрабатывалась с использованием программного обеспечения Processing Modflow ver 8.3. В расчетах использовалась конечно-разностная схема с применением пакета Modflow 2005 (Harbaugh, 2005).

Размеры геофильтрационной модели составили 120 × 115 м, для выполнения расчетов бралась равномерная сеточная разбивка с размерами блока 3 × 3 м. Для дополнительной детализации в районе очистных скважин проведена детализация сеточной разбивки, размеры блока составили 1 × 1 м. На западной границе модели с использованием граничного условия третьего рода задавалась река. Абсолютная отметка значения уровня грунтовых вод соответствовала результату полевого замера и составляла 108,93 м.

Для имитации естественного распределения уровней подземных вод в водоносном горизонте на западной границе модели задалось граничное условие первого рода с постоянной отметкой уровня, равной 110,9 м. Введением такого граничного условия удалось воссоздать распределение естественного потока подземных вод, направленного в сторону реки. Фильтрационные параметры водоносного горизонта задавались в соответствии с результатами лабораторных испытаний грунтов и в дальнейшем корректировались в ходе калибровки модели.

Геофильтрационная модель состоит из одного расчетного слоя, описывающего первый от поверхности водоносный горизонт. В качестве отметки кровли расчетного слоя использовался рельеф земной поверхности, мощность слоя составила 10–15 м. Калибровка модели выполнялась по данным трех наблюдательных скважин и проводилась в стационарном режиме. В ходе калибровки подбиралось значение сопротивления ложа реки на западной границе модели. По результатам калибровки удалось добиться приемлемого совпадения модельного и фактического уровней подземных вод в наблюдательных скважинах. Пространственная дискретизация и распределение уровня

подземных вод на участке исследований в соответствии с геофильтрационной моделью представлены на рис. 1.

На втором этапе на основе геофильтрационной модели разработана геомиграционная модель, главной задачей которой являлась имитация естественного процесса аэробной деградации углеводородов. Геомиграционная модель переноса загрязняющих веществ в подземных водах через пористые среды создавалась на базе пакета программ MT3DMS, реактивный перенос загрязняющих веществ моделировался в трех измерениях. Пакет MT3DMS решает уравнения, включающие адвекцию, диспергирование, диффузию и химические реакции загрязняющих веществ в системе стока подземных вод в обобщенных гидрогеологических условиях, полученных путем моделирования с помощью кода MODFLOW (Zheng et al., 2012). Для моделирования процессов аэробной деградации углеводородов использовался пакет RT3D (модифицированная версия MT3DMS), описывающий многокомпонентный перенос различных загрязнителей. В программном коде учитываются механизмы конвекции, дисперсии, сорбции, распада и биodeградации по кинетике Моно. Программный код применяется для описания естественного разложения загрязнителя и усиленной биоремедиации загрязненных областей (Румынин, 2020; Поташев и др., 2011).

На первом этапе геомиграционного моделирования восстанавливался уровень загрязнения водоносного горизонта углеводородами до его обработки. Так, в ходе полевых исследований по результатам опробования 10 скважин установлено, что осредненное содержание растворенных нефтепродуктов в скважинах до начала очистки составило 4–5 мг/дм³. На восточной границе модели задавалась область с постоянным содержанием растворенных углеводородов. При эпигнозном моделировании достигнуто значение содержания нефтепродуктов в скважинах, равное 4–5 мг/дм³. Значение активной пористости водоносного горизонта задавалось по экспертным данным с учетом литологического разреза и составило 0,08. Параметры гидродисперсии и молекулярной диффузии, от значений которых зависит рассеивание нефтепродуктов вдоль и поперек фильтрационного потока, ввиду их слабой изученности на участке проведения исследований также

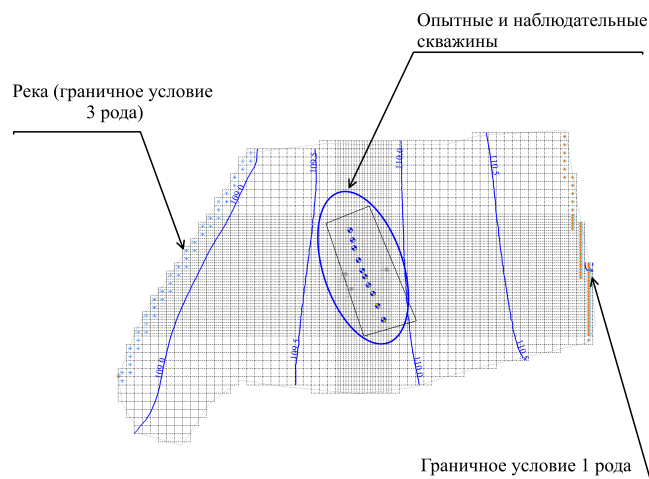


Рис. 1. Пространственная дискретизация и распределение уровня подземных вод на участке исследований по результатам геофильтрационного моделирования

брались из опубликованных данных для территорий со схожими гидрогеологическими условиями и уточнялись в ходе калибровки (Румынин, 2020). Распределение по модели содержания растворенных в грунтовых водах нефтепродуктов до начала обработки представлено на рис. 2.

На втором этапе моделью воспроизводилась работа очистных скважин по подаче кислорода в водоносный горизонт. Модель разбивалась на 22 стресс-периода, продолжительность которых варьировала от 2 до 5 сут. Общая продолжительность работы составила 92 сут. Калибровку модели проводили по данным, полученным в ходе натурных исследований.

Результаты и их обсуждение

В ходе наблюдений за основными параметрами подземных вод, а также за параметрами неустойчивых показателей выявлены следующие закономерности для исследуемой территории. Параметр TDS, характеризующий общее содержание растворенных частиц в воде, за время проведения экспериментальных работ изменялся незначительно и в среднем составлял 593,9–765,0 ppm. Это свидетельствует о том, что воды относятся к пресным, что характерно для обрабатываемого водоносного горизонта. Показатель pH воды практически не изменялся на всем протяжении исследований и составлял в среднем 6,6–7,0, что позволяет отнести воды к нейтральным.

Температура вод первого от поверхности водоносного горизонта составляла в среднем 7,5 °C с выявленной тенденцией к ее умеренному росту, связанному с сезонными колебаниями в летний период и незначительным общим техногенным влиянием промышленной площадки, расположенной в непосредственной близости от территории исследований. Глубина залегания грунтовых вод незначительно и постепенно снижалась в среднем на 0,4 м, что также вызвано естественными сезонными колебаниями уровня вод в летний период.

Показатели содержания растворенного кислорода в воде и степени насыщения им воды в исследуемых водах являются одними из ключевых параметров при проведении мониторинга и оценке работы системы эмиттеров в целом. Чтобы избежать возможного искажения данных при отборе проб воды и их транспортировке, замер этих параметров проводили непосредственно в полевых

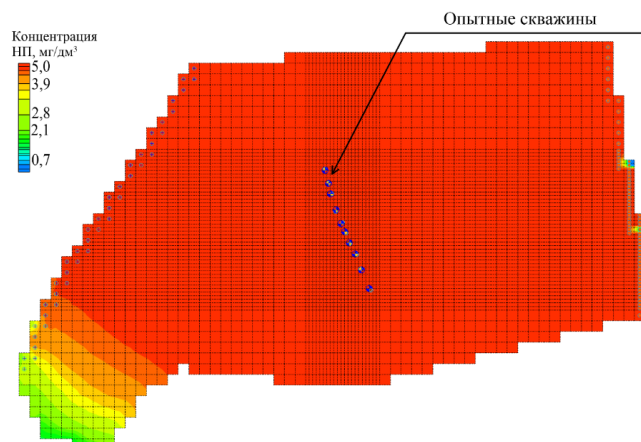


Рис. 2. Распределения содержания нефтепродуктов в грунтовых водах до начала обработки по результатам моделирования

условиях. Динамика содержания растворенного кислорода в исследуемых водах представлена в табл. 1.

До начала работ среднее содержание растворенного кислорода в воде менялось в пределах 1,0–2,0 мг/дм³. После установки системы эмиттеров и начала подачи кислорода уже на 10-й день эксперимента среднее содержание растворенного кислорода значительно возросло, достигнув максимального значения 45 мг/дм³. За время эксперимента максимальное среднее содержание растворенного кислорода в воде составило 39,2 мг/дм³, при этом насыщение воды кислородом достигало 321,5%. В ходе исследования установлены периоды снижения и стабилизации концентрации водорастворенного кислорода, связанные, скорее всего, с температурными колебаниями, разбавлением подземных вод атмосферными осадками, а также с особенностями технологического процесса подачи кислорода через систему эмиттеров.

Изменение концентрации растворенных нефтепродуктов. До начала эксплуатации технологического комплекса проводилось опробование подземных вод территории исследований с минимально возможным временным интервалом до начала работы системы. По результатам отбора среднее содержание растворенных нефтепродуктов в подземных водах исследуемого участка составило 4–5 мг/дм³. Снижение содержания нефтепродуктов в зоне очистки начинает прослеживаться в первые 30 сут подачи кислорода, при этом формируется общая тенденция к снижению содержания нефтепродуктов в зоне очистки (Demenev et al., 2022).

Довольно ярко выраженный минимум среднего содержания нефтепродуктов зафиксирован при отборе проб на 47-е сутки эксперимента в скважинах 1, 6 и 9, он равен 0,11 мг/дм³ (средняя степень очистки для системы – 95%). Последующий рост содержания нефтепродуктов может быть объяснен поступлением новой массы углеводородов из постоянного источника загрязнения или грунтов, обладающих значительной остаточной нефтенасыщенностью, при их промывании атмосферными осадками. Однако из полученных данных видно, что система очистки потенциально способна справляться с поступлением новых порций загрязнителя. Отметим, что тенденция к снижению содержания нефтепродуктов в зоне очистки в дальнейшем сохраняется на протяжении всего эксперимента, а зафиксированные особенности в целом могут быть характерны для большинства реальных объектов, где сформирован источник загрязнения и происходит постоянное поступление нефтепродуктов в подземные воды (Demenev et al., 2022). Тот факт, что разрабатываемая система очистки

продолжает эффективно функционировать в подобных условиях, является ее явным преимуществом.

Результаты моделирования позволили подтвердить тенденцию снижения содержания нефтепродуктов, зафиксированную при проведении натурных работ. Так, среднее значение содержания растворенных нефтепродуктов по наиболее репрезентативным очистным скважинам 1, 6 и 9 на время окончания исследования составило 0,62 мг/дм³. По данным, полученным на основе геомиграционной модели, среднее значение содержания углеводородов на момент заключительного временного интервала составило 0,53 мг/дм³. Для оценки скорости снижения содержания нефтепродуктов и дополнительной калировки модели проводилось сравнение фактической и модельной динамик снижения содержания углеводородов (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что динамика снижения содержания углеводородов в процессе аэробной биодegradации, установленная в результате моделирования, близка к фактической. Локальные отклонения данных полевых замеров от общей линии тренда можно объяснить притоком новых порций загрязнения при промывании загрязненных

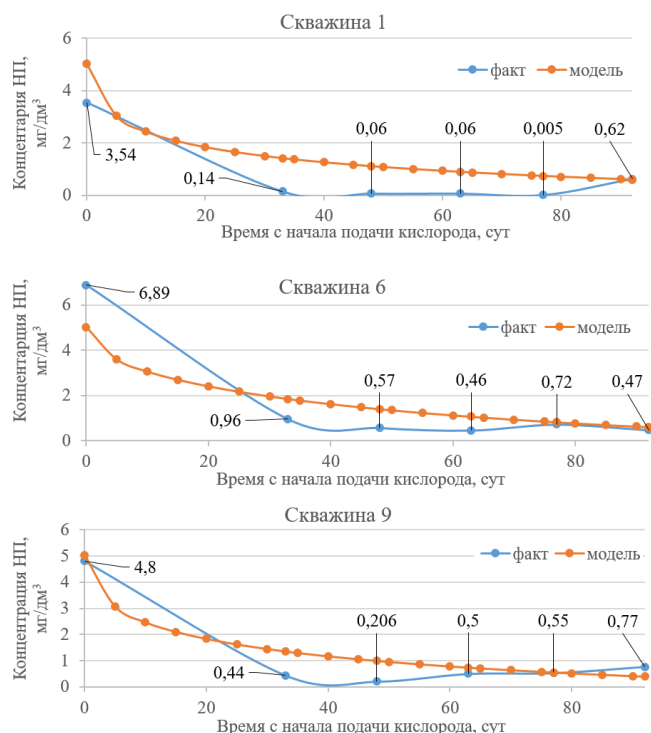


Рис. 3. Содержание нефтепродуктов в грунтовых водах по данным химического анализа и результатам моделирования

Дата замера	№ скважины										Среднее значение
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
28.05.20	1,00	1,00	1,00	1,30	1,00	1,00	1,80	1,00	1,50	2,70	1,33
10.06.20	41,00	44,00	32,00	34,00	45,00	42,00	34,00	10,00	45,00	27,00	35,4
15.06.20	44,00	43,00	49,00	30,00	44,00	44,00	35,00	8,00	52,00	40,00	38,9
25.06.20	29,00	22,00	24,00	21,00	24,00	26,00	22,00	11,00	29,00	25,00	23,3
30.06.20	45,00	41,00	41,00	39,00	37,00	45,00	38,00	17,00	52,00	37,00	39,2
15.07.20	41,10	37,60	35,30	35,50	39,00	36,10	33,20	16,70	42,20	33,60	35,03
30.07.20	26,70	24,90	23,90	22,30	22,50	23,10	23,60	12,80	29,10	24,70	23,36
13.08.20	15,90	14,70	16,00	18,50	21,00	35,00	32,00	12,00	34,00	27,00	22,61
28.08.20	11,70	10,30	12,20	10,80	9,70	12,80	8,60	4,70	15,00	9,90	10,57

Табл. 1. Содержание растворенного кислорода (мг/дм³) в очистных скважинах в ходе работ

грунтов зоны аэрации в процессе инфильтрации осадков, процессом, который не учитывался при моделировании.

Влияние подачи кислорода на снижение содержания углеводородов в подземных водах участка исследований по результатам эпигнозного этапа моделирования показано на рис. 4.

На заключительном этапе с помощью откалиброванной геомиграционной модели проведены прогнозные расчеты снижения содержания углеводородов при продолжающейся подаче кислорода в очистные скважины. Параметры работы очистных скважин не менялись. Прогнозные расчеты выполнялись на следующие временные точки: 120-е, 180-е и 365-е сутки с момента подачи кислорода в скважины. В результате получено

распределение содержания углеводородов исследуемого участка, которое приведено на рис. 5.

Результаты моделирования показывают, что на 365-е сутки проведения работ зона очистки подземных вод от нефтепродуктов значительно расширяется вниз по направлению движения подземных вод и фиксируется практически полное очищение водоносного горизонта от нефтепродуктов.

Для оценки эффективности проводимых мероприятий на модели дополнительно выполнены прогнозные расчеты с разным количеством очистных скважин и оценкой эффективности работы системы при этом. В дальнейшем данная методика может применяться при предпроектном моделировании, что, в свою очередь, поможет подобрать оптимальное число очистных скважин.

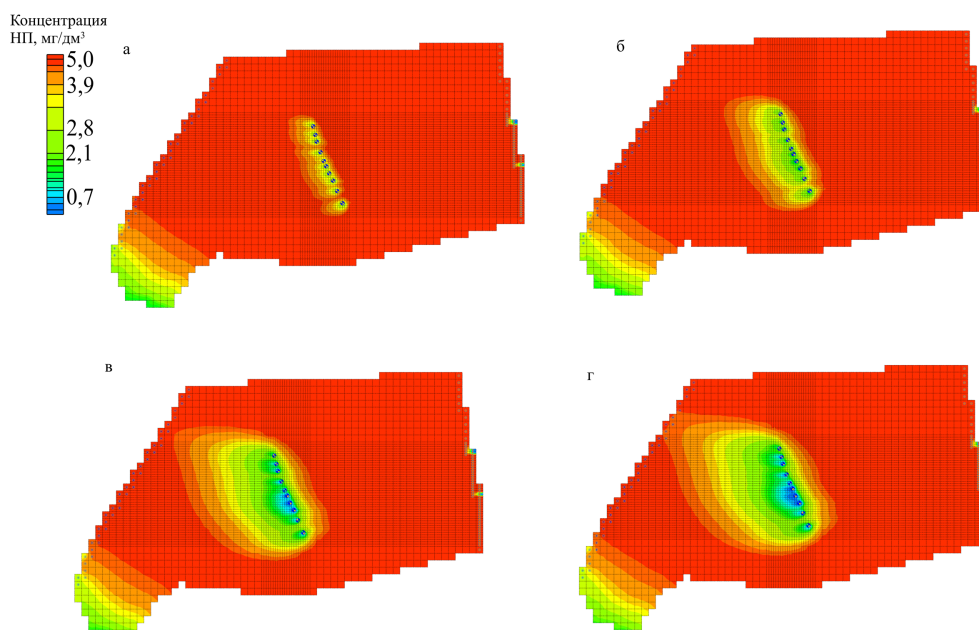


Рис. 4. Содержание растворенных углеводородов в подземных водах исследуемого участка по данным моделирования: а) на 33-и сутки; б) на 63-и сутки; в) на 77-е сутки; г) на 92-е сутки

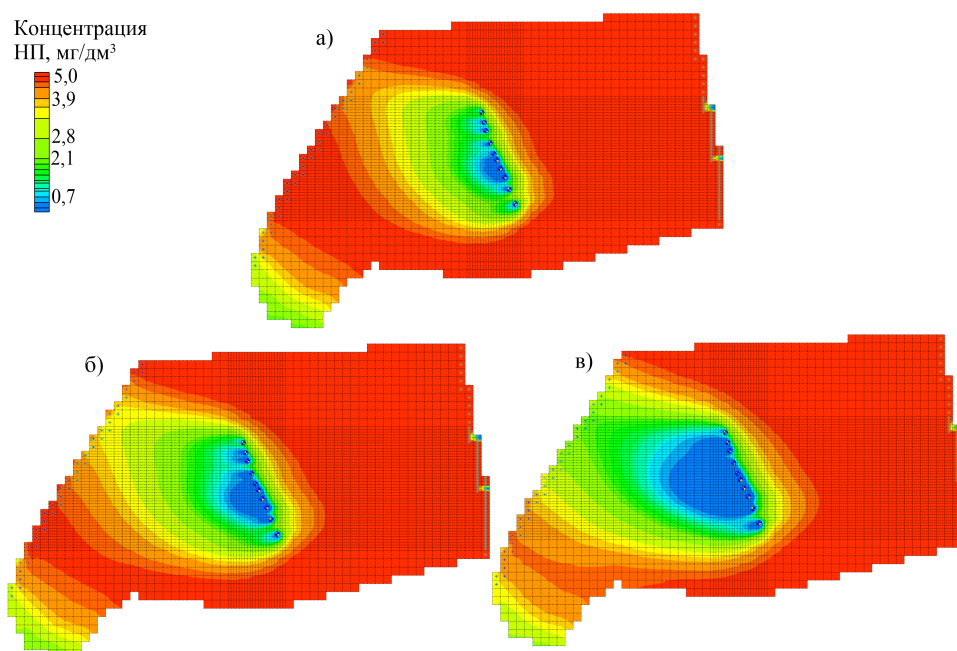


Рис. 5. Содержание растворенных углеводородов в подземных водах исследуемого участка после подачи кислорода по данным моделирования: а) на 120-е сутки; б) на 180-е сутки; в) на 365-е сутки

При выполнении дополнительных прогнозных расчетов фильтрационная и транспортная схематизации модели не изменялись. Расчет выполнялся по двум сценариям:

- три очистных скважины в системе с расстоянием между ними около 4 м;
- шесть очистных скважин в системе с расстоянием между ними около 2 м.

Распределение содержания нефтепродуктов в подземных водах в соответствии с первым сценарием представлено на рис. 6. Результаты моделирования показывают, что система из трех скважин обеспечивает эффективную очистку водоносного горизонта только вблизи очистной скважины и неэффективна для всего участка в целом как в случае с системой из десяти скважин.

Распределение содержания нефтепродуктов в подземных водах в соответствии со вторым сценарием представлено на рис. 7. Эффективность системы из шести скважин приближается к эффективности исходной системы

из десяти скважин, что позволяет провести очистку водоносного горизонта вблизи скважин в короткие сроки.

Таким образом, в ходе исследований установлено, что разработанная геомиграционная модель, использующая пакет мгновенной аэробной деградации углеводородов в водоносном горизонте, адекватно описывает проведенные полевые исследования, результаты расчетов в целом совпадают с данными натурных измерений. Геомиграционная модель может служить в качестве инструмента для прогноза снижения содержания углеводородов в подземных водах при их очистке и может быть рекомендована к использованию при разработке стратегии очистки подземных вод от растворенных углеводородов. На основе данных моделирования возможно внесение корректировок в план проведения природоохранных мероприятий до начала их осуществления на практике, что может значительно снизить издержки при реализации подобных проектов.

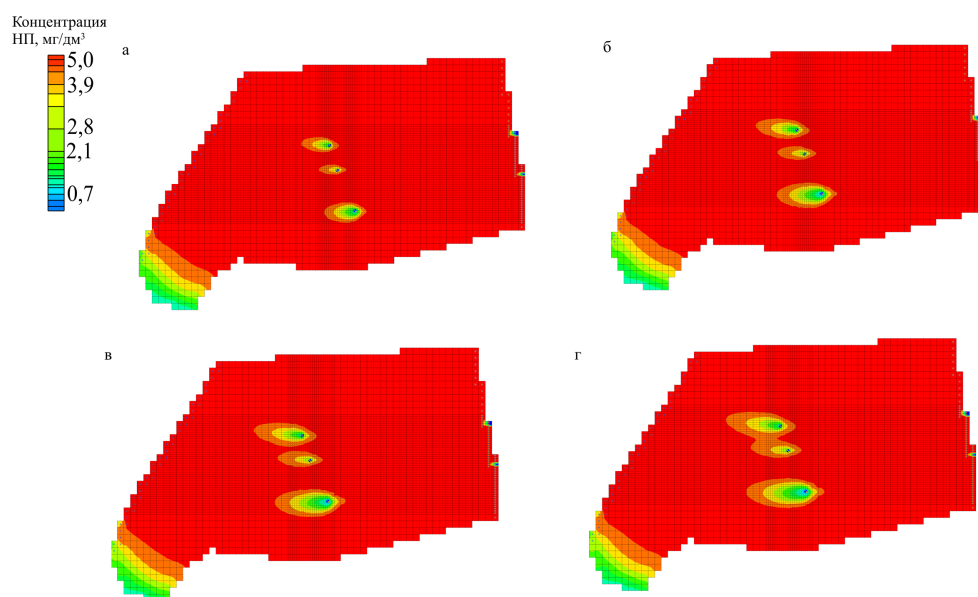


Рис. 6. Содержание растворенных углеводородов в подземных водах исследуемого участка по данным прогнозного моделирования при функционировании трех скважин: а) на 33-и сутки; б) на 63-и сутки; в) на 77-е сутки; г) на 92-е сутки

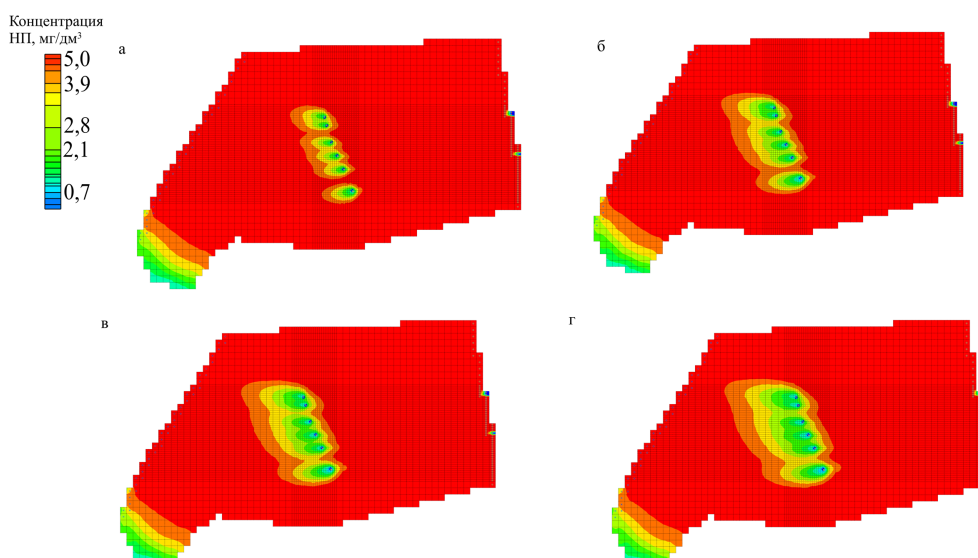


Рис. 7. Содержание растворенных углеводородов в подземных водах исследуемого участка по данным прогнозного моделирования при функционировании шести скважин: а) на 33-и сутки; б) на 63-и сутки; в) на 77-е сутки; г) на 92-е сутки

Заключение

Загрязнение подземных вод растворенными нефтепродуктами остается до сих пор нерешенной экологической проблемой и требует разработки эффективных мероприятий, в том числе с экономической точки зрения. В рамках настоящих исследований разработаны геофильтрационная и геомиграционная модели, рассмотрены различные сценарии проведения очистки подземных вод: с использованием 10, 6 и 3 скважин для подачи кислорода. По результатам выполненного комплекса работ, а также по данным натурных исследований сформулированы следующие выводы.

Биотехнологический метод очистки подземных вод с применением дозированной подачи кислорода показал довольно высокую результативность при проведении натурных работ – по данным мониторинга содержание нефтепродуктов снизилось более чем на 90%.

Насыщение воды кислородом наблюдалось на протяжении всего эксперимента, а среднее содержание растворенного кислорода в подземных водах в зоне очистки составило 28,5 мг/дм³.

Подобные мероприятия требуют детального изучения территории проведения работ, в особенности ее гидрогеологических условий.

В результате моделирования установлено, что динамика снижения содержания углеводородов в процессе аэробной биodeградации близка к фактической: среднее значение содержания растворенных нефтепродуктов по наиболее репрезентативным очистным скважинам на время окончания исследований составило 0,62 мг/дм³, по данным моделирования – 0,53 мг/дм³.

Таким образом, использованный подход может быть применен для других подобных объектов с учетом внесения корректировок в зависимости от природных и техногенных особенностей участка проведения работ. При этом программно-инструментальные средства численного моделирования на этапе разработки стратегии очистки подземных вод от растворенных углеводородов позволяют подобрать наиболее оптимальную схему очистки еще до сооружения технологического комплекса, что может значительно снизить затраты при реализации подобных проектов. Предлагаемая природоохранная технология позволяет значительно улучшить общее экологическое состояние загрязненных территорий, что является важной социально-ориентированной и актуальной задачей в сфере рационального природопользования.

Финансирование/Благодарности

Исследование выполнено при поддержке Пермского научно-образовательного центра «РАЦИОНАЛЬНОЕ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ», 2023.

Литература

- Жернов И.Е., Шестаков В.М. (1971). Моделирование фильтрации подземных вод. М.: Недра. 226 с.
- Коронелли Т.В. (1996). Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводородов в окружающей среде. *Прикладная биохимия и микробиология*, 32(6), с. 579–585.
- Максимович Н.Г., Хмурчик В.Т., Мещерякова О.Ю. (2009). Опыт очистки подземных вод от нефтяного загрязнения биологическими методами. *Промышленная безопасность и экология*, (4), с. 34–36.

Оборин А.А., Хмурчик В.Т., Иларионов С. А., Маркарова М.Ю., Назаров А.В. (2008). Нефтезагрязненные биогеоценозы (Процессы образования, научные основы восстановления, медико-экологические проблемы). Пермь: Изд-во УрО РАН, 511 с.

Поташев К.А., Малов П.В., Бреус И.П. (2011). Учет биodeградации в математических моделях транспорта органических загрязнителей в природных пористых средах. Обзор современной литературы. *Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки*, 153(3), с. 144–170.

Пряничникова В.В. (2018). Электрохимический способ ликвидации последствий нефтяного загрязнения грунтов: Дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 162 с.

Румынин В.Г. (2020). Теория и методы изучения загрязнения подземных вод. СПб.: Наука, 559 с.

Соколов Э.М., Максимович Н.Г., Мещерякова О.Ю. (2015). Формирование нефтяного загрязнения сульфатного массива в карстовых районах и методы его ликвидации. *Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле*, (2), с. 79–89.

Anderson M.P., Woessner W.W., Hunt R.J. (2015). Applied Groundwater Modeling: Simulation of Flow and Advective Transport. Acad. Press, 630 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-21563-7>

Baldwin B.R., Biernacki A., Blair J., Purchase M.P., Baker J.M., Sublette K., Davis G., Ogles A. (2010). Monitoring gene expression to evaluate oxygen infusion at a gasoline-contaminated site. *Environmental Science & Technology*, 44(17), pp. 6829–6834. <https://doi.org/10.1021/es101356t>

Baldwin B.R., Nakatsu C.H., Nies L. (2008). Enumeration of aromatic oxygenase genes to evaluate monitored natural attenuation at gasoline-contaminated sites. *Water Research*, 42(3), pp. 723–731. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.052>

Bear J., Cheng A.H.-D. (2010). Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport. Dordrecht: Springer, XXI, 834 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6682-5>

Carey G.R., McBean E.A., Feenstra S. (2014). DNAPL source depletion: 2. Attainable goals and cost-benefit analyses. *Remediation*, 24(4), pp. 79–106. <https://doi.org/10.1002/rem.21406>

Demenev A., Maksimovich N., Khmurchik V., Rogovskiy G., Rogovskiy A., Baryshnikov A. (2022). Field test of in situ groundwater treatment applying oxygen diffusion and bioaugmentation methods in an area with sustained total petroleum hydrocarbon (TPH) contaminant flow. *Water*, 14(2), 192. <https://doi.org/10.3390/w14020192>

Garg S., Newell C.J., Kulkarni P.R., King D.C., Adamson D.T., Renno M.I., Sale T. (2017). Overview of natural source zone depletion: Processes, controlling factors, and composition change. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 37(3), pp. 62–81. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12219>

Gaur V.K., Gupta S., Pandey A. (2022). Evolution in mitigation approaches for petroleum oil-polluted environment: Recent advances and future directions. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, pp. 61821–61837. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16047-y>

Harbaugh A.W. (2005). MODFLOW-2005, the U.S. Geological Survey modular ground-water model – the Ground-Water Flow Process: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A16. <https://doi.org/10.3133/tm6A16>

Juwarikar A.A., Misra R.R., Sharma J.K. (2014). Recent trends in bioremediation. *Parman N., Singh A. (Eds.) Geomicrobiology and Biogeochemistry. Soil Biology, Vol. 39*. Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 81–100. https://doi.org/10.1007/978-3-642-41837-2_5

Kavanaugh M.C., Arnold W.A., Beck B.D., Chin Y., Chowdhury Z., Ellis D.E., Illangasekare T.H., Johnson P.C., Mehran M., Mercer J.W., Pennell K.D., Rabideau A.J., Shapiro A.M., Siegel L.M., Walsh W.J., Ehlers L.J., Johnson S.E., Schaffer K., Aquilino J., Deguzman E., Hall A. (2013). Alternatives for managing the nation's complex contaminated groundwater sites. Washington, DC: Nat. Acad. Press, 422 p. <https://doi.org/10.17226/14668>

Logeshwaran P., Megharaj M., Chadalavada S., Bowman M., Naidu R. (2018). Petroleum hydrocarbons (PH) in groundwater aquifers: An overview of environmental fate, toxicity, microbial degradation and risk-based remediation approaches. *Environmental Technology & Innovation*, 10, pp. 175–193. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.02.001>

Maksimovich N., Meshcheriakova O., Khmurchik V. (2019). Bacterial processes in oil-polluted karst environments in Perm region (Russian Federation). *Shakoor A., Cato K. (Eds.) IAEG/AEG Annual Meeting Proceedings*. Springer, Cham, Vol. 3, pp. 103–107. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93130-2_15

Maksimovich N.G., Khmurchik V.T. (2015). Remediation of oil-polluted groundwater aquifers at karst region. *Lollino G., Arattano M., Rinaldi M., Giustolisi O., Marechal J.C., Grant G. (Eds.) Engineering Geology for*

Society and Territory. Springer, Cham., Vol. 3. pp. 417–419. https://doi.org/10.1007/978-3-319-09054-2_86

McHugh T.E., Kulkarni P.R., Newell C.J., Connor J.A., Garg S. (2014). Progress in remediation of groundwater at petroleum sites in California. *Groundwater*, 52(6), pp. 898–907. <https://doi.org/10.1111/gwat.12136>

Naeem U., Qazi M.A. (2020). Leading edges in bioremediation technologies for removal of petroleum hydrocarbons. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(9), pp. 27370–27382. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06124-8>

Nwachukwu M.A. (2014). Prospective techniques for in-situ treatment and protection of aquifers: A sustainable hydrology review. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, 6(4), pp. 131–143. <https://doi.org/10.5897/IJWREE2013.0458>

Ossai I.C., Ahmed A., Hassan A., Hamid F.S. (2020). Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100526. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100526>

Robertson W.D., Cherry J.A. (1997). Long term performance of the Waterloo denitrification barrier. *International Containment Technology Conference: Proceedings*, pp. 691–696.

Suthersan S., Koons B., Schnobrich M. (2015). Contemporary management of sites with petroleum LNAPL presence. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 35(1), pp. 23–29. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12099>

Tischer K., Kleinstuber S., Schleinitz K.M., Fetzler I., Spott O., Stange F., Lohse U., Franz J., Neumann F., Gerling S., Schmidt C., Hasselwander E., Harms H., Wendeberg A. (2013). Microbial communities along biogeochemical gradients in a hydrocarbon-contaminated aquifer. *Environmental Microbiology*, 15(9), pp. 2603–2615. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12168>

Wilson R.D., Mackay D.M., Cherry J.A. (1997). Arrays of unpumped wells for plume migration control by semi-passive in situ remediation. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 17(3), pp. 185–193. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1997.tb00594.x>

Zheng C., Hill M.C., Cao G., Ma R. (2012). MT3DMS: Model use, calibration, and validation. *Transactions of the ASABE*, 55(4), pp. 1549–1559. <https://doi.org/10.13031/2013.42263>

Статья поступила в редакцию 01.11.2023;

Принята к публикации 17.04.2024;

Опубликована 30.06.2024

Сведения об авторах

Николай Георгиевич Максимович – кандидат геол.-минерал. наук, доцент, заслуженный эколог РФ, заместитель директора по научной работе Естественного института, Пермский государственный национальный исследовательский университет

Россия, 614990, Пермь, ул. Генкеля, д. 4

e-mail: nmax@psu.ru

Артём Дмитриевич Деменев – кандидат геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник лаборатории геологии техногенных процессов Естественного института, Пермский государственный национальный исследовательский университет

Россия, 614990, Пермь, ул. Генкеля, д. 4

e-mail: demenevartem@gmail.com

Вадим Тарасович Хмурчик – доктор геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории геологии техногенных процессов Естественного института, Пермский государственный национальный исследовательский университет

Россия, 614990, Пермь, ул. Генкеля, д. 4

e-mail: khmurchik.vadim@mail.ru

Ольга Алексеевна Березина – кандидат географ. наук, доцент кафедры картографии и геоинформатики, Пермский государственный национальный исследовательский университет

Россия, 614068, Пермь, ул. Букирева, д. 15

e-mail: berezina.olga16@gmail.com

Мухаметдинов Артём Владимирович – главный специалист отдела геологии, ООО «Спб-гипрошахт»

Россия, 197046, Санкт-Петербург, ул. Чапаева, д. 15А

e-mail: artem.muhametdinoff@yandex.ru

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Hydrogeological Modeling of Groundwater Treatment from Dissolved Hydrocarbons Using Biotechnological Solutions

N.G. Maksimovich¹, A.D. Demenev^{1*}, V.T. Khmurchik¹, O.A. Berezina¹,
A.V. Mukhametdinov²

¹Perm State National Research University, Perm, Russian Federation

²Spb-Giproshakht LLC, St. Petersburg, Russian Federation

*Corresponding author: Artem D. Demenev, e-mail: demenevartem@gmail.com

Abstract. The development of the oil industry is accompanied by a technogenic impact on the environment. According to various estimates, annual losses of hydrocarbons can reach 15% of the produced volumes at the transportation stage alone. These losses are accompanied by the formation of more than 510 million tons of contaminated soil. Emergency situations, which are difficult to predict, may arise at oil production and oil refining enterprises. That situations also lead to environmental pollution. The remediation of groundwater from dissolved petroleum products is one of the difficult tasks. There are two main approaches to remediation

of oil pollution: *ex situ*, i.e. at special sites, and *in situ*, i.e. at the site of contamination. Using *in situ* techniques can be significantly cheaper and more effective. The applying of *in situ* techniques should be based on a well-developed strategy for implementing environmental protection measures. Mathematical modeling allows one to reliably determine and justify hydrogeological studies and to obtain parameters for the development of designed solutions. This article studies the possibility of mathematical modeling methods applying for the biotechnological process of groundwater remediation used a dosed supply of oxygen into a contaminated aquifer.

The results of field observations and model data were compared. During the research, it was established that the developed geomigration model, which uses a package of instantaneous aerobic degradation of hydrocarbons, adequately describes the dynamics of pollutant reduction in groundwater when compared with field measurements. To assess the effectiveness of the measures taken, forecast calculations were additionally performed on the model with different numbers of treatment wells and the distance between them. The data obtained allowed us to conclude that the development of mathematical modeling at the preliminary stage makes it possible to select the most optimal scheme for groundwater treatment even before the construction of the technological complex, which can significantly reduce costs when implementing such projects.

Keywords: groundwater remediation, water-dissolved oil products, hydrogeological modeling, biotechnology, environmental measures

Acknowledgements

The study was carried out with the support of Perm Scientific and Educational Center «RATIONAL SUBSOIL MANAGEMENT», 2023.

Recommended citation: Maksimovich N.G., Demenev A.D., Khmurchik V.T., Berezina O.A., Mukhametdinov A.V. (2024). Hydrogeological Modeling of Groundwater Treatment from Dissolved Hydrocarbons Using Biotechnological Solutions. *Georesursy = Georesources*, 26(2), pp. 124–134. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.11>

References

- Anderson M.P., Woessner W.W., Hunt R.J. (2015). Applied Groundwater Modeling: Simulation of Flow and Advective Transport. Acad. Press, 630 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-21563-7>
- Baldwin B.R., Biernacki A., Blair J., Purchase M.P., Baker J.M., Sublette K., Davis G., Ogles A. (2010). Monitoring gene expression to evaluate oxygen infusion at a gasoline-contaminated site. *Environmental Science & Technology*, 44(17), pp. 6829–6834. <https://doi.org/10.1021/es101356t>
- Baldwin B.R., Nakatsu C.H., Nies L. (2008). Enumeration of aromatic oxygenase genes to evaluate monitored natural attenuation at gasoline-contaminated sites. *Water Research*, 42(3), pp. 723–731. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.052>
- Bear J., Cheng A.H.-D. (2010). Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport. Dordrecht: Springer, XXI, 834 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6682-5>
- Carey G.R., McBean E.A., Feenstra S. (2014). DNAPL source depletion: 2. Attainable goals and cost-benefit analyses. *Remediation*, 24(4), pp. 79–106. <https://doi.org/10.1002/rem.21406>
- Coronelli T.V. (1996) Principles and methods of intensification of biological degradation of hydrocarbons in the environment. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 32(6), pp. 579–585. (In Russ.)
- Demenev A., Maksimovich N., Khmurchik V., Rogovskiy G., Rogovskiy A., Baryshnikov A. (2022). Field test of in situ groundwater treatment applying oxygen diffusion and bioaugmentation methods in an area with sustained total petroleum hydrocarbon (TPH) contaminant flow. *Water*, 14(2), 192. <https://doi.org/10.3390/w14020192>
- Garg S., Newell C.J., Kulkarni P.R., King D.C., Adamson D.T., Renno M.I., Sale T. (2017). Overview of natural source zone depletion: Processes, controlling factors, and composition change. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 37(3), pp. 62–81. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12219>
- Gaur V.K., Gupta S., Pandey A. (2022). Evolution in mitigation approaches for petroleum oil-polluted environment: Recent advances and future directions. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, pp. 61821–61837. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16047-y>
- Harbaugh A.W. (2005). MODFLOW-2005, the U.S. Geological Survey modular ground-water model – the Ground-Water Flow Process: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A16. <https://doi.org/10.3133/tm6A16>
- Juwarkar A.A., Misra R.R., Sharma J.K. (2014). Recent trends in bioremediation. *Parmar N., Singh A. (Eds.) Geomicrobiology and Biogeochemistry. Soil Biology. Vol. 39*. Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 81–100. https://doi.org/10.1007/978-3-642-41837-2_5
- Kavanaugh M.C., Arnold W.A., Beck B.D., Chin Y., Chowdhury Z., Ellis D.E., Illangasekare T.H., Johnson P.C., Mehran M., Mercer J.W., Pennell K.D., Rabideau A.J., Shapiro A.M., Siegel L.M., Walsh W.J., Ehlers L.J., Johnson S.E., Schaffer K., Aquilino J., Deguzman E., Hall A. (2013). Alternatives for managing the nation's complex contaminated groundwater sites. Washington, DC: Nat. Acad. Press, 422 p. <https://doi.org/10.17226/14668>
- Logeshwaran P., Megharaj M., Chadalavada S., Bowman M., Naidu R. (2018). Petroleum hydrocarbons (PH) in groundwater aquifers: An overview of environmental fate, toxicity, microbial degradation and risk-based remediation approaches. *Environmental Technology & Innovation*, 10, pp. 175–193. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.02.001>
- Maksimovich N., Meshcheriakova O., Khmurchik V. (2019). Bacterial processes in oil-polluted karst environments in Perm region (Russian Federation). *Shakoor A., Cato K. (Eds.) IAEG/AEG Annual Meeting Proceedings*. Springer, Cham., Vol. 3, pp. 103–107. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93130-2_15
- Maksimovich N.G., Khmurchik V.T. (2015). Remediation of oil-polluted groundwater aquifers at karst region. *Lollino G., Arattano M., Rinaldi M., Giustolisi O., Marechal J.C., Grant G. (Eds.) Engineering Geology for Society and Territory*. Springer, Cham., Vol. 3, pp. 417–419. https://doi.org/10.1007/978-3-319-09054-2_86
- Maksimovich N.G., Khmurchik V.T., Meshcheryakova O.Y. (2009). Experience of groundwater purification from oil pollution by biological methods. *Industrial safety and ecology*, 4, pp. 34–36. (In Russ.)
- McHugh T.E., Kulkarni P.R., Newell C.J., Connor J.A., Garg S. (2014). Progress in remediation of groundwater at petroleum sites in California. *Groundwater*, 52(6), pp. 898–907. <https://doi.org/10.1111/gwat.12136>
- Naeem U., Qazi M.A. (2020). Leading edges in bioremediation technologies for removal of petroleum hydrocarbons. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(9), pp. 27370–27382. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06124-8>
- Nwachukwu M.A. (2014). Prospective techniques for in-situ treatment and protection of aquifers: A sustainable hydrology review. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, 6(4), pp. 131–143. <https://doi.org/10.5897/IJWREE2013.0458>
- Oboin A.A., Khmurchik V.T., Ilarionov S.A., Markarova M.Y., Nazarov A.V. (2008). Oil polluted biogeocenoses (Processes of formation, scientific bases of restoration, medico-ecological problems). Perm: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 511 p. (In Russ.)
- Ossai I.C., Ahmed A., Hassan A., Hamid F.S. (2020). Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100526. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100526>
- Potashkev K.A., Malov P.V., Breus I.P. (2011). Accounting for biodegradation in mathematical models of transport of organic pollutants in natural porous media. Review of modern literature. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta Seriya Estestvennye Nauki*, 153(3), pp. 144–170. (In Russ.)
- Pryanichnikova, V.V. (2018). Electrochemical method of liquidation of consequences of oil pollution of soils. *Cand. tech. sci. diss.* Ufa, 162 p. (In Russ.)
- Robertson W.D., Cherry J.A. (1997). Long term performance of the Waterloo denitrification barrier. *International Containment Technology Conference: Proceedings*, pp. 691–696.
- Rumanin V.G. (2020). Theory and methods for studying groundwater pollution. St. Petersburg: Nauka, 559 pp. (In Russ.)
- Sokolov E.M., Maksimovich N.G., Meshcheryakova O.Y. (2015). Formation of oil pollution of sulfate massif in karst areas and methods of its elimination. *Izvestiya Tula State University. Ser. Earth Sciences*, 2, pp. 79–89. (In Russ.)
- Suthersan S., Koons B., Schnobrich M. (2015). Contemporary management of sites with petroleum LNAPL presence. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 35(1), pp. 23–29. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12099>
- Tischer K., Kleinstaub S., Schleinitz K.M., Fetzer I., Spott O., Stange F., Lohse U., Franz J., Neumann F., Gerling S., Schmidt C., Hasselwander E., Harms H., Wendeberg A. (2013). Microbial communities along biogeochemical gradients in a hydrocarbon-contaminated aquifer. *Environmental Microbiology*, 15(9), pp. 2603–2615. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12168>
- Wilson R.D., Mackay D.M., Cherry J.A. (1997). Arrays of unpumped wells for plume migration control by semi-passive in situ remediation. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 17(3), pp. 185–193. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1997.tb00594.x>

Zheng C., Hill M.C., Cao G., Ma R. (2012). MT3DMS: Model use, calibration, and validation. *Transactions of the ASABE*, 55(4), pp. 1549–1559. <https://doi.org/10.13031/2013.42263>

Zhernov I.E., Shestakov V.M. (1971). Modeling groundwater filtration. Moscow: Nedra, 226 pp. (In Russ.)

About the Authors

Nikolay G. Maksimovich – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Assistant Professor, Honored Ecologist of Russian Federation, Deputy Director for Science of Natural-Science Institute

Perm State National Research University
4, Genkel st., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: nmax@psu.ru

Artem D. Demenev – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Laboratory of Technogenic Processes Geology, Natural-Science Institute

Perm State National Research University
4, Genkel st., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: demenevartem@gmail.com

Vadim T. Khmurchik – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Laboratory of Technogenic Processes Geology, Natural-Science Institute, Perm State National Research University

4, Genkel st., Perm, 614990, Russian Federation
e-mail: khmurchik.vadim@mail.ru

Olga A. Berezina – Cand. Sci. (Geography), Assistant Professor, Chair of Cartography and Geoinformatics Department, Perm State National Research University

15, Bukirev st., Perm, 614068, Russian Federation
e-mail: berezina.olga16@gmail.com

Artem V. Mukhametdinov – Chief Specialist, Geology Department, Spb-Giproshakht LLC

15A, Chapaev St., St. Petersburg, 197046, Russian Federation
e-mail: artem.muhametdinoff@yandex.ru

*Manuscript received 1 November 2021;
Accepted 17 April 2024; Published 30 June 2024*

Опоки: полиморфный состав, генезис и проблемы их изучения

П.В. Смирнов^{1,2}

¹Тюменский научный центр СО РАН, Тюмень, Россия

²Казанский федеральный университет, Казань, Россия

e-mail: geolog.08@mail.ru

В работе дан комплексный обзор, посвященный актуальным вопросам изучения опок – морских осадочных кремневых пород мелового-палеогенового возраста. За почти двухсотлетнюю историю изучения этих осадочных образований сам термин «опока» не получил должного признания из-за отсутствия подробного минералогического определения и общего несовершенства систематики кремневых горных пород. Отличительной чертой опок является наличие леписфер опала-СТ, которые образуют узнаваемый каркас кремниевой породы или формируют неясно леписферную/скрытокристаллическую массу. Описана история изучения опок, перечислены номенклатуры, использующиеся для их классификации, охарактеризованы минералогический состав, микроструктура и микротекстура, распространение мел-палеогеновых опок и др. Критически рассмотрены этимология генезиса опоки и модели ее происхождения на ранней и поздней стадиях диагенеза. В обзоре особое внимание уделено недавним исследованиям, в результате которых установлены типы полиморфных форм кремнезема, встречающихся в опоке, а также его характерная микроструктура. Представлена модель генезиса опок с учетом взаимосвязи с глобальными процессами, включая биогеохимический круговорот кремния. Различия, фиксируемые в опоках разного возраста и геолого-тектонической позиции, указывают как на заданность многих параметров минерального состава изначально, так и на несоразмерность вклада отдельных факторов в эволюцию опок. Опоки – это горные породы, а именно источники кремнекислоты, роли кремнистого биоса в мобилизации кремнекислоты для дальнейшего породообразования, характера и объема терригенного сноса с прилегающей суши, масштаба вторичных изменений и др.

Ключевые слова: опока, силициты, опал-СТ, опал, кристобалит, кремниевые породы, цикл кремнезема, Зауралье

Для цитирования: Смирнов П.В. (2024). Опоки: полиморфный состав, генезис и проблемы их изучения. *Георесурсы*, 26(2), с. 135–154. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.1>

Введение

Отличительной чертой верхнемеловых и палеогеновых морских отложений Северной Евразии является широкое распространение карбонатно-кремневых и кремневых отложений. Последние сформированы преимущественно биогенным и хемогенным кремнеземом и объединяют группу осадочных горных пород от диатомитов и диатомовых глин до трепелов и опок. Среди всего многообразия кремневых пород особое место занимают именно опоки, основу которых составляет опал-кристобалит-тридимитовая фаза. Заметим, что, несмотря на двухсотлетнюю историю изучения этих осадочных образований, многие положения – от их генезиса до структурных и физико-химических параметров – до сих пор остаются предметом острой дискуссии. Из-за общего несовершенства мировой номенклатуры кремневых пород, сам термин «опока» в мировой научной литературе общепринятым не является, до сих пор трактуется чрезвычайно разнообразно и к этому типу осадочных образований нередко относят совершенно различные по внешнему облику,

физико-химическим параметрам и минеральному составу горные породы (Peryt, 2000; Machalski, 2012; Jurkowska, 2016; Malchuk et al., 2017).

Опоки приобрели широкое географическое и стратиграфическое распространение, формируя мощные (до 700 м) меловые и палеогеновые толщи, задокументированные и изученные в пределах современных Франции, Польши, Германии, Беларуси, Украины, России и стран Центральной Азии, т.е. в пределах древних эпиконтинентальных бассейнов (рис. 1). Сами горные породы являют собой уникальный архив океанографических условий эпиконтинентальных морских бассейнов в те периоды геологического времени, когда происходили существенные изменения в масштабах осадочного кремненакопления и глобального цикла кремния. При кажущемся значительном фактическом материале многие их свойства, параметры и механизмы формирования еще недостаточно познаны, а все аспекты проблематики тесно взаимосвязаны между собой, что не позволяет достигнуть существенного прогресса путем изучения аспектов проблемы обособленно друг от друга. На протяжении десятилетий не утрачивает своей остроты дискуссия о генезисе отдельных разновидностей опок. Ранее являлось утверждение, что опоки являются продуктами диагенетического «созревания»

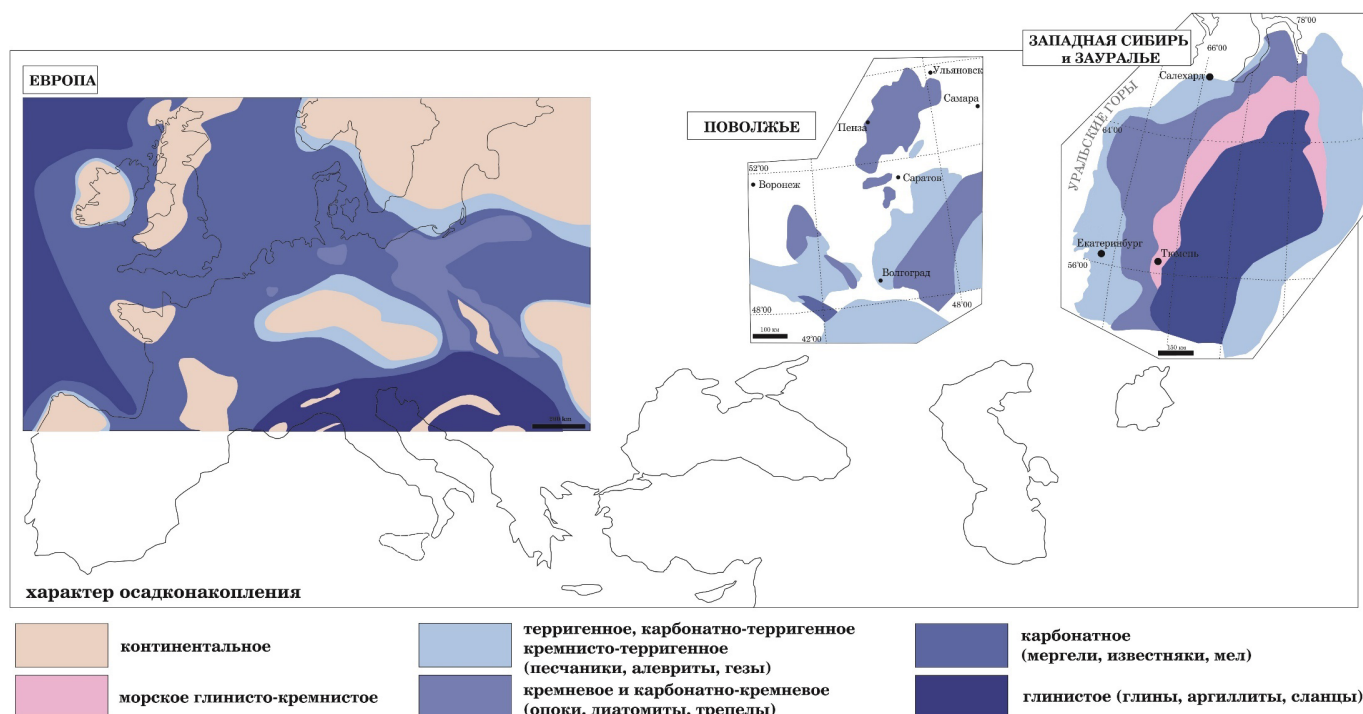


Рис. 1. Схема распространения осадочных формаций в мел-палеогеновых отложениях Европы, Поволжья, Зауралья и Западной Сибири

диатомитов, которое позже рядом экспертов стало подвергаться сомнению и критике.

Настоящая работа представляет собой обзор, систематизирующий сведения об истории изучения опок, их минеральном составе и структурно-текстурных параметрах, механизмах формирования. Рассматривая современное состояние изученности проблемы, для лучшего понимания проблемы мы считаем целесообразным придерживаться следующей структуры изложения: (1) история изучения опок; (2) полиморфы кремнезема в опоках; (3) терминология, номенклатура и синонимика; (4) источники кремнезема при формировании опок; (5) механизмы кристаллизации полиморфных модификаций кремнезема в опоке; (6) структурно-текстурные параметры опок и их связь с генезисом; (7) генетические модели опок.

История изучения опок

Термин «опока» имеет польское происхождение и, вероятнее всего, начал употребляться еще с XIII века для описания твердых пород, которые могли использоваться в качестве строительного материала (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2022). В научную литературу этот термин был введен геологом и палеонтологом Георгом Готлибом Пушем (Georg Gottlieb Pusch), который заимствовал его у польских горняков, повсеместно использовавших этот термин для описания меловых карбонатных мергелей, локализованных в пределах Малопольской возвышенности (Pusch, 1833, 1836). Г.Г. Пуш употреблял название «опок» для обозначения *Grube und Chloritishe Kreide*, называемой им *Polnische Opoka* – польской опоккой в пределах большей части Малопольской и Люблинской возвышенностей на северо-востоке Польши (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2022).

Основываясь на похожий характер фаций, наблюдаемых в Англии и Франции, Г.Г. Пуш показал, что мел

и опока представляют собой последовательно сменяющие друг друга по латерали фации. Несмотря на отсутствие детального минералогического и петрографического описания, термин «опока» получил распространение в литературе и активно использовался для характеристики различных карбонатно-кремнистых пород не только в Польше, но и в Российской Империи, а после в СССР (например, (Zejszner, 1847; Siemiradzki, 1905; Smoleński, 1906; Архангельский, 1912; Самойлов, Рожкова, 1925)). В 1931 г. Суйковский (Sujkowski, 1931) представил обширное исследование верхнемеловых опок в пределах Малопольской возвышенности, включающее результаты макроскопических и микроскопических наблюдений. Обобщение данных позволило выделить типичные особенности этих осадочных образований, а именно наличие «диспергированного кремнезема биогенного происхождения» (полученного из спикул губки), который предотвращает разрушение породы после обработки в соляной кислоте. В последующие годы многие исследователи пытались определить тип и происхождение полиморфных модификаций кремнезема, а также минералогический состав опок (например, (Poaryski, 1948; Poaryska, 1952)), но точного петрографического определения так и не было дано. В целом термин «опока» применялся в Северо-Восточной Европе по отношению ко всем типам твердых пород верхнемелового возраста, которые не являются мелом, а также к породам, которые обогащены биогенным кремнеземом (опалом) и содержат меньше карбоната кальция, и менее пористые, чем обычный мел.

Полиморфы кремнезема в опоках

При детальном изучении опок нельзя не остановиться на их полиморфном составе – невнимание к деталям распределения полиморфных модификаций в породе в том числе определило практику некорректного использования

термина «опока» по отношению к большому числу иных кремневых или карбонатно-кремневых пород.

Общеизвестно, что кремнезем осаждается в виде кристаллической, некристаллической и паракристаллической фаз. Наиболее распространенными полиморфами первой группы являются кварц, могонит, кристобалит и тридимит; среди паракристаллических форм – опал-СТ (опал-кристобалит-тридимит, опал-кристобалит-тридимитовая фаза, *син.* ОКТ-фаза) и опал-С, а некристаллические формы представлены опалом-А (Jones, Segnit, 1971; Williams, Crerar, 1985; Flörke et al., 1991; Jones, 2021).

В гейзеритах (кремнистых высокотемпературных агломерациях, англ. *siliceous hot sinters*) и процессе захоронения осадка опал-А трансформируется в более упорядоченные формы опала-СТ и опала-С, а затем в кварц за счет прогрессирующего повышения температуры (Lynne, Campbell, 2004; Lynne et al., 2007; Rodgers et al., 2004). Эти минералогические преобразования можно проследить с помощью рентгенографических исследований (Jones, Segnit, 1971; Flörke et al., 1991; Smith, 1998; Rodgers et al., 2004). Упорядоченность кристаллической решетки, возрастающая в ходе трансформационных переходов от опала-А в опал-СТ и кварц, фиксируется на рентгенограммах как увеличение резкости и сужение пиков (Jones, Segnit, 1971; Williams, Crerar, 1985; Flörke et al., 1991). Для идентификации различных типов опалов выполнен FWHM-анализ (Full width at half maximum – полная ширина на половине высоты) дифракционной полосы 4 Å с более узкими значениями FWHM, указывающими на большую степень упорядоченности и более зрелые фазы (Graetsch et al., 1994; Elzea, Rice, 1996).

Рентгенографический профиль ОКТ-фазы описывается наложением рефлексов полиморфов SiO_2 – опала (широким размытым гало низкой интенсивности с максимумом в области 4,10 Å), кристобалита (четко выраженный пик со значением межплоскостного расстояния $d \sim 4,05$ Å) и тридимита (триплеты рефлексов со значениями $d \sim 4,31$; 4,07; 3,81 Å). Различные типы опалового и кристаллического кремнезема также могут осаждаться прямо из раствора в зависимости от концентрации растворенного кремнезема (dissolved silica, DSi). Кварц будет осаждаться при низких концентрациях DSi (< 20 ppm), в то время как опал-СТ требует более высоких концентраций (20–60 ppm), а опал-А – самых высоких (> 60 ppm) (Morey et al., 1962; Mackenzie, Gees, 1971; Williams, Crerar, 1985). Другие полиморфы кристаллического кремнезема – тридимит и кристобалит – связаны с обогащенными кремнеземом вулканическими породами и формируются при высоких температурах (~ 1470 °C) (Smith, 1998). Хотя в ряде исследований аргументированно показано, что кристобалит генетически может быть связан с низкотемпературными условиями в почвах и морских отложениях (цеолитах и глинах) (Flörke, 1955; Jones, Segnit, 1971; Brindley, 1980), он является результатом его смешивания с опалом-С, с которым его отождествляли в течение многих лет (Fronde, 1962; Flörke et al., 1991; Smith, 1998). Отметим также, что в последнее время информативность методов дифракции рентгеновских лучей к короткодействующей сетчатой полимеризации кремнезема продолжают критически обсуждать. В качестве альтернатив рассматриваются инфракрасная и рамановская

спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, которые применяются для анализа структурного окружения кремния, характеристик связей и параметров элементарной ячейки опалового кремнезема (Curtis et al., 2019, 2021; Liesegang, Tomaschek, 2020).

Применительно к зауральским кремневым породам, в том числе к опокам, установлено, что широкий рефлекс рассеяния рентгеновских лучей в районе углов 2θ от 20° до 26° на рентгенограммах («аморфное гало»), полосы 525, 800, 1630 см^{-1} на инфракрасных спектрах, химический состав указывают на то, что преобладающей модификацией кремнезема в опал-кристобалитовых породах является опал с начальными признаками формирования решетки кристобалита (Ушатинский, 1987; Смирнов, 2017; Smirnov et al., 2017).

Опал-СТ в форме леписфер часто обозначают опал-СТ_М (massy, lepidospheric, т.е. массивный, *син.* леписферный) (Flörke et al., 1991; Smith, 1998). Леписферы опала-СТ/С варьируются по размеру от 2 до 30 мкм в разных типах опок. Так, В.И. Муравьев (1983) интерпретировал структуру основного компонента опок и трепелов в виде шаровидных зерен как ребристую внешнюю кристобалитовую оторочку на опаловом ядре. Кристаллографически определена заметная симметричная ультраструктура леписфер – постоянство углов между взаимопроницающими пластинчатыми кристаллами (Ильичева, 2013). Леписферы состоят из пластинок, сросшихся в соответствии с (3034) и (1016) законами двойникования тридимита (Ильичева, 2013). Леписферы опала-СТ (Wise, Kelts, 1972) обычно достигают размеров 0,5–0,05 мкм (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020a). Опал-СТ_М значительно отличается от опала-СТ_{ЛФ} (length-slow fibers) (Flörke et al., 1991; Smith, 1998), который уже состоит из волокнистых и параллельных пластинок, называемых также люссатинами (Flörke et al., 1991).

Леписферная (сложенная леписферами) структура опала-СТ_М отмечена в меловых и палеогеновых опоках Польши, Поволжья, Западной Сибири, Зауралья. Аналогичная микроструктура установлена и в миоценовой формации Монтерей (Monterey Formation, Калифорния, США) (Bramlette, 1946; Oehler, 1975). В зависимости от степени зрелости (повышения упорядоченности) опал-СТ_М образует едва различимые макроструктуры леписфер (Williams, Crerar, 1985; Lynne et al., 2007; Jones, 2021). В образцах зауральских опок зафиксированы слабо развитые леписферы опала-СТ и магнезиальные глинистые минералы. Подобные слабо развитые леписферы были отмечены и в меловых мергелистых комплексах в Польше (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020b) и, вероятно, представляют собой первичную или раннедиагенетическую форму опала-СТ_М (Kastner et al., 1977; Kastner, Clark, 1982; Minde et al., 2018). В польских опоках задокументированы леписферы с характерной перекрещивающейся структурой (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020a), которые обозначают зрелые фазы опала-СТ/С (Lynne et al., 2007). В опоках в Зауралье вместо каркаса леписфер могут также наблюдаться однородные, неясно леписферные, скрытокристаллические массы кремнезема, где эволюция фаз кремнезема привела к сращиванию леписфер в единую поверхность, в которых границы между частицами становятся неразличимыми. В таких образцах

леписферы опала-СТ_М распознаются только в полостях биокластов (например, в реликтах или репликах панцирей диатомовых водорослей) (Nesterov et al., 2021).

Терминология, номенклатура и синонимика

В научной практике имеются многочисленные примеры терминологической и понятийной разобщенности между отдельными научными школами при идентификации опок. Причины такой разобщенности, отмеченные выше, неразрывно связаны как с историей изучения этих пород, так и с изначальными различиями геолого-тектонической позиции опоковых пород в тех или иных регионах мира. Однако именно наличие кремневого леписферного каркаса пород, где леписферы опала-СТ/С плотно прилегают к другу, должно, вероятно, рассматриваться как главная отличительная черта опок (Wise, Kelts, 1972; Jurkowska et al., 2019a; Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020a,b; Nesterov et al., 2021).

С точки зрения польских исследователей опоку стоит определять как породу, состоящую из кальцита (38–90%) и нерастворимого остатка, основным компонентом которого является аутигенный опал-СТ (40–46%), образующий кремнистую матрицу пород, выполненную из примыкающих друг к другу леписфер (определение А. Юрковской (А. Jurkowska)). Наличие характерного каркаса породы из опала-СТ и незначительное количество терригенных компонентов отличают эту породу от других (например, от мела или гезов) (Jurkowska et al., 2019a; Jurkowska, 2022). В цикле работ под руководством А. Юрковской, включающем анализ данных по образцам опок, отобранных в Европе, утверждается, что опока была широко распространенной фацией в европейском бассейне позднего мела. Отмечалась целесообразность использования термина для всех карбонатных пород этого возрастного интервала, которые содержат опал-СТ в качестве основного компонента (Jurkowska et al., 2019a). В российской научной литературе опоками принято называть легкие, тонкопористые (3–5 нм) кремневые породы, состоящие из опала-СТ (до 98%) с примесью глин, обломочных или аутигенных минералов (кварца, полевых шпатов, глинистых минералов) (Дистанов и др., 1976; Сеньковский, 1977; Nesterov et al., 2021). Диагностика опок по цветам использовалась в русскоязычной литературе для выделения подтипов опоки (например, классификация трех цветовых типов: белые, кремово-белые, серо-белые и желто-серые («светлые опоки»), серые и темно-серые («серые опоки») и черно-серые («темные опоки») (Дистанов и др., 1976) (рис. 2). При этом опоки с различными колористическими характеристиками и структурно-текстурными параметрами залегают на одних глубинных уровнях и нередко образуют единые агрегаты (рис. 2e–f). Заметим, что темно-серые и черные опоки в российской научной практике рассматриваются как опоки одного типа.

В центральноевропейской научной литературе одними из наиболее часто используемых синонимов для обозначений верхнемеловых опок являются кремнистый мел (Machalski, Malchlyk, 2016) и кремнистый известняк (Jurkowska, 2016; Remin, 2018). С минералогической точки зрения кремнистый мел представляет собой мел (т.е. карбонатную породу, содержащую более 95% карбоната кальция в виде кокколлитов (Fabricius, 2007) с агрегатами

халцедона (Faÿ-Gomord et al., 2016) и аутигенным нано-α-кварцем (Jakobsen et al., 2000). Это определение однозначно указывает на то, что опока и кремнистый мел – совершенно разные породы, что и отражается в минералогическом составе полиморфных модификаций.

В отличие от мела опока имеет иную микроструктуру, включающую каркас из леписфер опала-СТ, обуславливающий высокую связанность породы, что позволяет не распадаться опоке после обработки в HCl, т.е. ее каркас кремниевый, сформированный частицами опалом-СТ (Jurkowska, Swierczewska-Gładysz, 2020a, b). Второй термин – *кремнистый известняк* – подразумевает, что порода представляет собой кремнисто-карбонатное образование, состоящее преимущественно из кристаллических агрегатов кальцита/арагонита и минералов кремнезема. В этом смысле, по мнению (Jurkowska et al., 2019b, 2021, 2022 и др.), и мел, и опока представляют собой особый тип известняка, в котором кальцит состоит в основном из скелетов кокколлитов.

Однако термин *кремнистый известняк* не отражает значимых особенностей «польских» опок – микроструктуры полиморфных форм кремнезема. Обыкновенно может быть абсолютно допустимым при условии, если карбонатная часть в породе сохраняет органогенную структуру. Очевидно, что опоки в российской практике изучения терминологически не ассоциируют с кремнистыми известняками, такой практики наименования или сравнения в России не существовало, даже в случаях с теми

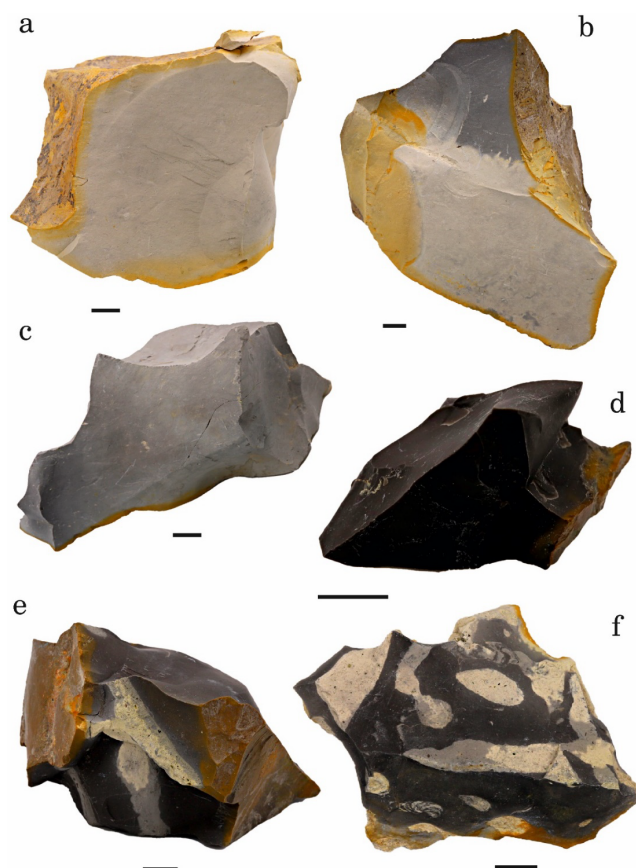


Рис. 2. Вариативность внешнего облика опок (местонахождение Реутинское. Разрез 3. Камышловский р-н, Свердловская обл., Зауралье). Длина штриха – 1 см. На e–f четко фиксируются переходы от светлоокрашенных опок к серым и черным

разностями, которые содержат карбонатные минералы в значимом количестве (например, в разрезах европейской части России, Беларуси, Украины).

Часто используемым в контексте изучения опок термином *гезы* (фр. *gaize*), как правило, обозначают карбонатно-кремнистые породы со значительным количеством (до четверти от общего состава) обломочного кварца (Cayeux, 1929; Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2022). Как следует из указанных минералогических особенностей, присутствие детритового кварца позволяет без проблем отличать опоки от гез, использование указанного термина по отношению к опокам отдельными авторами связано лишь с предыдущей некорректной практикой применения термина. Сводная информация по группе кремневых пород представлена в табл. 1.

Другое наименование из номенклатуры кремневых пород, которое использовалось/используется как синоним опок, – это порцелланит (*porcellanite*). В европейской геологической практике порцелланитами часто именуют кремнистые конкреции, которые состоят более чем на 50% из опала-СТ и которые могут рассматриваться как аналоги чертам (*cherts*, или кремни в русском литературе) (Bramlette, 1946; Calvert, 1975, 1977; Jeans, 1978; Riech, von Rad, 1979; Clayton, 1984; Hesse, Schacht, 2011; Maliva, Siever, 1989; Behl, 2011; Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020b). Более того, по данным сканирующей электронной микроскопии глубоководных порцелланитов было описано развитие этих структур от отдельных пластинок к большим коагулятированным агрегатам (Муравьев, 1983), которые отличаются от наблюдаемых в леписферной (образованной леписферами) структуре опок.

В ходе исследований миоценовой формации Монтерей в Калифорнии по данным электронной микроскопии высокого разрешения выявлены различия между кремнями (> 90 мас. % SiO₂) и порцелланитами (50–90 мас. % SiO₂) по степени структурного беспорядка и по когерентности пластинчатых сростков микрокристаллического опала (Cady et al. 1996, Ильичева, 2013).

Приведем еще один пример терминологической путаницы, вероятно, наиболее проблемный в контексте изучения опок: горные породы, идентифицируемые как *chert*

и *flint*. Ряд авторов отождествляют *chert* (черт, или часто кремнь) с флинтами (*flint*, в русскоязычной литературе означает также «кремни», что тоже приводит к разночтениям), т.к. последние первоначально толковались лишь как локальное датское наименование *chert* (кремня). Считалось, что минералогически это точно такой же тип породы с преобладанием кварца, что и кремнь (*chert*). Ряд исследователей, напротив, рассматривают *chert* и *flint* как минералогически отличные осадочные образования: сформированные опалом-СТ как черт (*chert*), а с преобладанием кварца как *flint* (см., например, (Jeans, 1978; Clayton, 1984; Mailva, Sievier, 1987; Behl, 2011, Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020b)). В такой номенклатурной системе *chert* по (Behl, 2011) становится синонимом породы, которая в палеогеновых осадочных секциях Зауралья преимущественно будет диагностирована как опока (аналогичное доминирование опала-СТ в минеральном составе), а с минералогической точки зрения, но без учета микроструктуры еще даже и как порцелланит (*porcellanite*). Такое несоответствие связано с тем, что «польская» опока – это двухкомпонентная система, в которой карбонатная часть количественно превышает или соразмерна кремнево-опалу-СТ (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2022), а в разрезах Зауралья опоки – горные породы, в которых кремнезем в виде опала-СТ доминирует абсолютно над всеми другими компонентами, такими как глинистые минералы, цеолиты, карбонаты и др. Распределение основных фаз в минеральном составе опок в сравнении с иными кремневыми и карбонатно-кремневыми опоками представлено в виде диаграмм на рис. 3 и 4. Для построения диаграмм использованы наши неопубликованные данные, а также результаты определения минерального состава опок и соответствующая систематика польских геологов (Jurkowska et al., 2019a; Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020a; Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020b; Jurkowska, 2022).

Принято также выделять различные типы опок на основе макроскопических полевых наблюдений: «чистые» (высококремнистые, или еще именуемые «звонкие») опоки, а также мергелистые, глинистые опоки и т.д. (Walszczyk, 2004; Leszczyński, 2010; Jurkowska et al.,

	Гезы (Gaize)	Черт (Chert)	Флинт (Flint)	Опока (Opoka)	Порцелланит (Porcellanite)
Общая характеристика	Карбонатно-кремнистые породы со значительным количеством обломочного кварца	Бескарбонатная кремневая ГП с преобладанием опал-СТ	Бескарбонатная кремневая ГП с преобладанием кварца	Кремнистые ГП с каркасом из опала-СТ _М	Кремневая горная порода
Микроструктура	Обломочная, зернистая	Зернистая, гранулярная	Зернистая, гранулярная	Леписферная, скрыто-кристаллическая	Пластинчатая, коагулятивная
Минеральный состав, %	Кварц (18–20), опал-СТ (14–26), глины (1–18), цеолиты (0–4)	Опал-СТ (> 50)	Кварц, халцедон (до 90–100 %)	Опал-СТ (> 20)* Опал-СТ (> 50)**	Опал-СТ (> 50)
Содержание SiO ₂ , %	30–45	65–99	87–99	до 50* до 90–95**	50–90

Табл. 1. Сравнение основных параметров основных кремневых пород. Примечание: ГП – горная порода; * – по Jurkowska et al., 2019a,b; ** – согласно российской практике

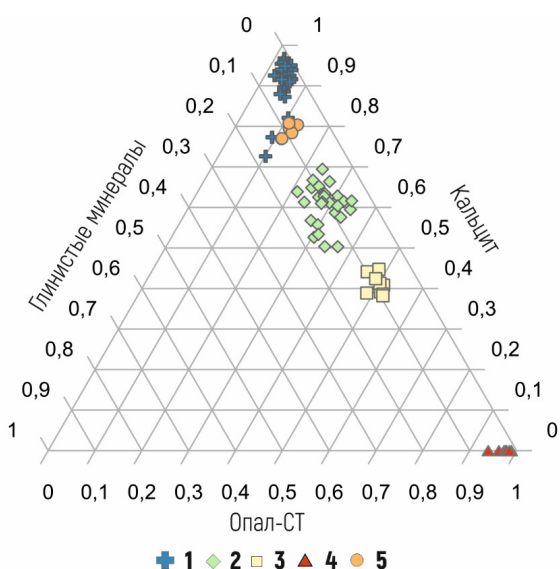


Рис. 3. Симулированная диаграмма минерального состава опок (по нашим неопубликованным данным и данным (Jurkowska, 2016; Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2022): 1 – высококарбонатные опоки (до 90% кальцита, содержание опала-СТ до 10%); 2 – опоки с содержанием опала-СТ 20–35%; 3 – опоки с содержанием опала-СТ 43–48%; опал-СТ количественно доминирует над кальцитом; 4 – бескарбонатные опоки с абсолютным доминированием опала-СТ над всеми компонентами («зауральские опоки»); 5 – опоки с доминированием карбонатных минералов (73–78%) и содержанием глинистых минералов (до 10–12%)

2019a; Nesterov et al., 2021 и др.). Такая «цветовая» диагностика, безусловно, не лишена смысла и оказывается весьма полезной при первичном изучении пород, однако не может быть принята в качестве надежной, поскольку она не отражает типичных минералогических особенностей опоки (параметры для описания «непетрографичны»: в качестве параметров не учитываются микроструктура и минеральный состав), т.е. как минимум нуждается в существенном подкреплении химико-минералогическими данными.

Заметим, что в современной российской научной практике термин «опока» также необоснованно и неоднократно использовался при диагностике пород, слагающих меловые горизонты, продуктивные в Западной Сибири на углеводородное сырье (Карымова, 2020). В изученных ею меловых породах кремнезем в основном (до 70%) представлен не опалом-СТ, а кварцем (аутигенным и детритовым), что делает изначально некорректным применение термина «опока» к таким осадочным образованиям.

Источники кремнезема при формировании опок

Рассмотрим источники кремнезема для формирования опочных пород, поскольку это в том числе напрямую связано с ролью опок в глобальном цикле кремния. Три известными источниками кремния в морской среде являются: (1) скелеты кремнистых организмов (диатомовые водоросли, кремнистые губки и радиолярии) (Yool, Tyrrell, 2003); (2) площадные коры выветривания

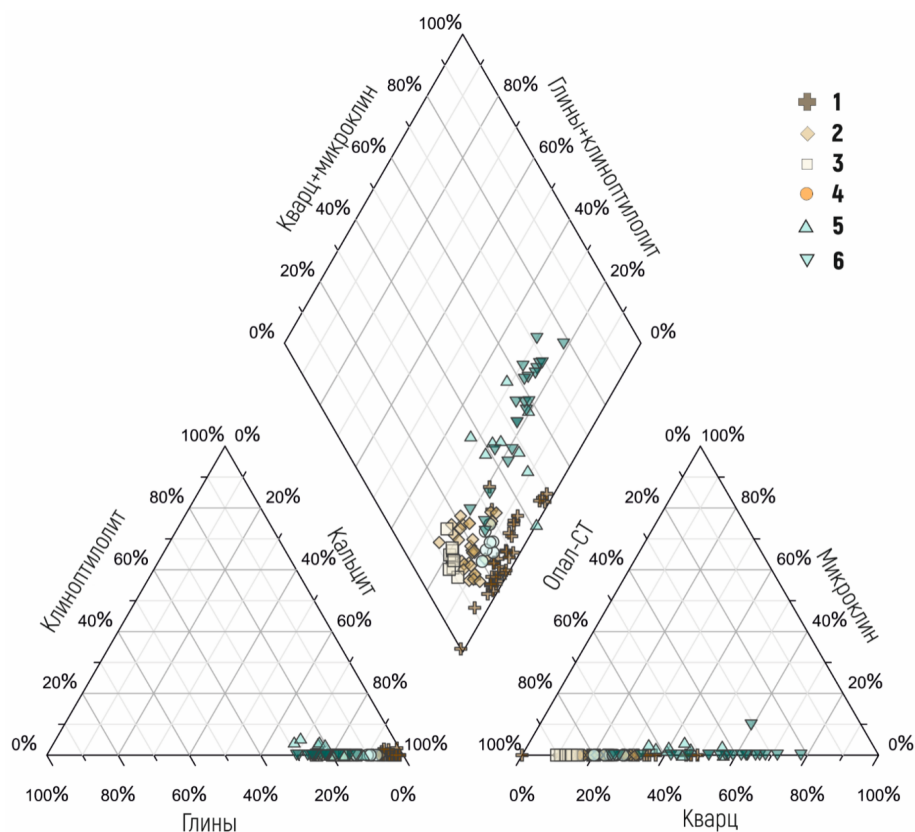


Рис. 4. Диаграммы минерального состава опок и смежных карбонатно-кремнистых пород (по нашим неопубликованным данным и данным (Jurkowska et al., 2019a; Świerczewska-Gładysz, 2022)) с учетом содержания цеолитов, кварца и полевых шпатов: 1 – высококарбонатные опоки (до 90% CaCO_3 , содержание опала-СТ до 10%); 2 – опоки с содержанием опала-СТ 20–35%; 3 – опоки с содержанием опала-СТ 43–48%; опал-СТ количественно доминирует над карбонатными минералами; 4 – опоки с доминированием карбонатных минералов (73–78%) и содержанием глинистых минералов (до 10–12%); 5 – геза; 6 – мергели

на прилегающей суше и (3) вулканогенно-гидротермальные процессы, обусловленные глобальными перестройками тектонического плана (Racki, Cordey, 2000; Penman, 2016; Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020a; Tréguer et al., 2021). В контексте глобального цикла кремнезема роль каждого из источников постоянно менялась на протяжении истории Земли в результате как биологической эволюции силицификаторов, так и крупных палеогеографических трансформаций, влияющих на масштаб и интенсивность наземного выветривания и подводную вулканогенно-гидротермальную деятельность (Kitchell, Clark, 1982; Siever, 1991; Racki, Cordey, 2000; Conley et al., 2017; Gao et al., 2020;).

Наличие многочисленных остатков кремнистых губок (Hurcewicz, 1968; Świerczewska-Gładysz, 2006; 2012) и пустот, образовавшихся после растворения спикул в меловой опоке (Sujkowski, 1926; 1931; Pożaryska, 1952; Pożaryski, 1960; Jurkowska et al., 2019a), а также стратиграфическое распространение этих пород в периоды значительного развития кремнистых губок (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020a) убедительно свидетельствуют о биогенном происхождении кремнезема (Sujkowski, 1931; Pożaryska, 1952; Rutkowski, 1965; Maliva, Siever, 1989). Аналогично для палеогеновой опоки в разрезах Зауралья совместное присутствие панцирей диатомей с многочисленными спикулами кремнистых губок (Дистанов и др., 1976; Александрова и др., 2012) интерпретировалось как указание на биогенный источник кремнезема. Центральной в отмеченных работах стала идея, что после разложения органических мембран опал-А кремнистой биоты растворялся и в форме DSi насыщал поровые воды до уровня, обеспечивающего осаждение опала-СТ на ранней стадии диагенеза (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020a). В указанной концепции должен существовать биогенный источник кремния, поставляющий в поровую воду значительное количество DSi. Микроструктурные исследования меловой опоки показали, что различная микроструктура леписфер опала-СТ, отмеченная в опоках и горизонтах кремнистых конкреций (кремней), вероятно, связана с разными механизмами конденсации и диффузии Si в поровых водах донных илов (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020b). Плотно упакованные большие (до 300 мкм) леписферы опала-СТ, обнаруженные в меловых кремнистых конкрециях, свидетельствуют о быстром осаждении опала-СТ, что характерно для повышенной концентрации DSi за короткий период времени (Kastner et al., 1977). Наличие повышенного количества Si может быть вызвано временными событиями (например, океаническими притоками DSi вулканогенно-гидротермального происхождения). В этой концепции биогенный источник Si играет подчиненную роль в формировании горизонтов кремней (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020b). Согласно лабораторным экспериментам (Kastner et al., 1977), рыхло упакованные мелкие (1–10 мкм) леписферы, отмеченные в меловой опоке, типичны для условий постоянного наличия DSi на уровне, обеспечивающем выпадение опала-СТ. Эти условия могли легко поддерживаться за счет постоянного поступления спикул кремнистых губок в донный ил, что имело место при непрерывном формировании опоки. Однако к этим предположениям следует относиться с должным вниманием, поскольку

другие факторы окружающей среды (например, наличие обломочных глин или диагенетические процессы) также могут влиять на микроструктуру леписфер (Kastner et al., 1977).

В более молодых (палеоцен-эоценовых) опоковых отложениях Русской платформы также обнаружены биогенные источники DSi (диатомовые и кремнистые губки) (Kidder, Erwin, 2001). Н.М. Страхов (1963, 1965) считал, что образование кремнистых пород шло биогенным путем растворения панцирей силицификаторов. С.И. Шуменко (1978), изучавший состав, строение и текстурные особенности опоки с помощью сканирующей электронной микроскопии, доказывал их планктонную природу. Гипотеза, развитая Я.В. Самойловым и Е.В. Рожковой (1925) и Н.М. Страховым (1965), исходит из положения о вторичном перераспределении биогенного кремнезема в процессе диагенеза. Реликты органического материала в скрытокристаллической кремнистой массе интерпретировались как аргумент в пользу формирования опок из диатомитов (Страхов, 1965). Совместное присутствие опоки и диатомита в одном разрезе, отмеченное еще М. Брамлеттом (Bramlette, 1946) в миоценовой формации Монтерей в Калифорнии, В.П. Казариновым и др. (Казаринов, 1958, Казаринов и др., 1969) в палеогеновых разрезах Западной Сибири в Поволжья, Н.Г. Бродской (1966) в миоцене Сахалина, В.И. Гречиным (1971) в миоцене Западной Камчатки, В.И. Муравьевым (1983) в палеогеновых разрезах Предмугуджарской возвышенности, также служило подтверждением наличия генетической связи между этими породами.

Другая гипотеза отводила роль основного источника DSi в генезисе опоки континентальному выветриванию; ее основные теоретические положения были представлены еще А.Д. Архангельским (1936), а впоследствии детализированы в работе (Казаринов и др., 1969). Архангельский одним из первых обратил внимание на синхронность накопления кремневых пород в платформенных бассейнах с эпохами пенеплена и образования коры выветривания на суше, что позволяет в качестве приоритетных выделить два фактора, способствовавших накоплению кремневых илов: (1) масштаб химического выветривания на прилегающей суше, поставлявшего речными водами необходимую кремнекислоту, и (2) малый принос обломочных частиц с суши, что препятствовало «разубоживанию» осадков (Волохин, 2013; Смирнов, Константинов, 2017; Амон, 2018). Авторы статьи (Казаринов и др., 1969) указывали на массивное выветривание в пределах Уральской и в меньшей степени Казахстанской и Алтайской орогенных структур как на источник кремнезема для Зауральского бассейна. По данным этой работы, в периоды значительного наземного поступления DSi морские силификаторы не могли ассимилировать всю массу, следовательно, биогенное отложение кремнезема количественно подавлялось абиотическим (хемогенным) на поверхности морского дна (именно поэтому в интерпретации Казаринова опока – хемогенная порода). В последующих и завершающих стадиях подобного трансфера кремнезема с суши развитие и численность кремнистых организмов достигали таких масштабов, что позволяло осаждалась избыточную массу кремнезема биогенным путем, давая начало диатомитам.

В.П. Казаринов (1969) особо подчеркивал стратиграфическую несинхронность диатомитов и опок – приуроченность диатомитов и радиоляритов к более верхним горизонтам и сосредоточение опок в нижних частях разрезов. В настоящий момент такая теория активно критикуется в цикле работ Agata Jurkowska. По ее мнению, наземный источник DSi маловероятен для меловой опоки Польши из-за повышения уровня моря и значительного сокращения площади суши/островов в это время в Центральной Европе, что привело к значительному уменьшению наземного выветривания (Jurkowska et al., 2019b). Но это утверждение требует дополнительного уточнения, так как увеличение трансфера осадочного материала могло происходить из-за эрозионного вреза морских водных масс в сушу при трансгрессии. Результаты петрографических исследований меловой опоки из прибрежных районов свидетельствуют о том, что скелеты кремнистых губок, принесенных из пелагических зон, были основным источником кремнезема для примыкающих к суше зон (Jurkowska et al., 2019b). При анализе стратиграфической несинхронности диатомитов и опок обращает на себя внимание то, что в разрезах Зауралья эта закономерность также нередко нарушается и фиксируются «нетипичные» разрезы, где опоки залегают на диатомитах или переслаиваются с ними (разрезы около дд. Шипицына, Шилкина, Камышловский р-н, Свердловская обл.).

На самом деле модель двухчастного разреза «биохемогенные + биогенные силициты» (Казаринов и др., 1969) оказалась валидной и при объяснении механизмов другой гипотезы абиогенного происхождения, где основное место в трансфере кремнезема в морские бассейны принадлежало не корам выветривания, а различной пепловой пирокластике и гидротермализму. Альтернативным абиотическим источником кремнезема в морской среде действительно могут являться вулканогенно-гидротермальные процессы, включающие перенос DSi, растворение богатого кремнием вулканического пирокластического материала и подводное выветривание вулканических пород (Maliva, Sievier, 1989; Sievier, 1992; Racki, Cordey, 2000). Такие процессы поставляют в морскую воду достаточное количество DSi для инициирования самопроизвольного выпадения кремнезема (Ахлестина, Иванов, 2002; Цеховский, 2015a,b, 2017a,b), а пирокластический материал, способный распространяться на большие расстояния, служил дополнительным источником кремнезема (Красный и др., 1962). Гипотезу о ключевой роли вулканического происхождения кремнезема активно поддерживал еще В.И. Муравьев (1983), опираясь на результаты исследований кремневых палеогеновых пород европейской части России. Он утверждал, что, помимо относительного близкого расположения вулканических аппаратов, существенную роль в формировании опоки на обширных территориях Сибирской и Русской платформ играли также их масштабы и интенсивность. Дальнейшую аргументацию идеи Муравьева получили при анализе «закамуфлированного» пирокластического материала в мел-палеогеновых породах Поволжья (Зорина и др., 2012, Зорина, Афанасьева, 2015). Согласно данным этих работ, в процессе диагенеза протекала трансформация пирокластике в более устойчивые минералы, включающие ассоциацию опала-СТ с цеолитами и глинами,

что, по широко распространенному мнению, является надежным прокси-индикатором вулканических процессов (Стрельчик, 2004; Цеховский, 2017a, 2017b; Зорина и др., 2012; Ахлестина, Иванов, 2000; Ахлестина, Иванов, 2002; Berger, von Rad, 1972; Pomerol, Aubry, 1977; Kastner et al., 1977). Этому мнению оппонируют авторы работы (Jurkowska et al., 2019b), отмечая, что в прибрежной среде ассоциация кремнезема биогенного происхождения (спикулы кремнистых губок) и привнос алюминия терригенного происхождения могут запускать диагенетическое образование цеолитов и опала-СТ без какой-либо связи с вулканическими процессами. Однако это не исключает того, что такая минеральная ассоциация весьма типична для вулканогенных отложений.

Рассматривая генетические типы кремнистых пород (туфогенных силицитов, фтанитов и биогенных кремнистых пород) и их локализацию, Н.Г. Бродская (1966) на примере комплексов Камчатки и Грузии по биостратиграфическим данным установила, что вулканические породы обычно перекрываются опокой и диатомитами, а сами периоды интенсивной вулканической деятельности коррелируют с наличием кремнистых пород. Аналогичное наблюдение было сделано для позднемеловых горизонтов кремнистых конкреций, содержащих кварц и опал-СТ; характерная микротекстура аутигенных кварцевых и опал-СТ-леписфер связана с наличием кремнезема (в концентрации осадков кварца и опала-СТ соответственно) в течение короткого периода времени и, по всей видимости, ассоциирует со значительным океаническим притоком кремнезема вулканогенно-гидротермального происхождения (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020b).

Механизмы кристаллизации полиморфных модификаций кремнезема в опоке

К настоящему моменту наибольшую аргументацию получили две основные концепции, которые объясняют механизмы диагенетического осаждения кремнезема и которые сформулированы в результате изучения происхождения кремнистых конкреций и отложений мелового и палеогенового возраста (Bromley, 1975; Calvert, 1975, 1977; Riech, von Rad, 1979; Clayton, 1984, 1986; Maliva, Siever, 1989; Wise, Weaver, 1974; Kastner et al., 1977; Madsen, Stemmerik, 2010; Hesse, Schacht, 2011; Lindgreen, Jakobsen, 2012). Первая теория – это теория созревания полиморфов кремнезема («*maturation*», *maturation*) (Barton, 1918; Bramlette, 1946), вторая – теория прямого осаждения кремнезема (Lancelot, 1973). Ключевые различия между концепциями лежат в области физико-химических механизмов и скорости осаждения. Первая теория предполагает образование опоки в ходе многочисленных фазовых превращений при позднедиагенетических процессах, вторая – выстраивает аргументацию раннедиагенетического происхождения опок.

Наиболее распространенная ранее теория созревания (Barton, 1918; Bramlette, 1946) основана на наблюдении, что в ходе диагенеза погребения последовательно происходит ряд трансформационных переходов кремнезема от опала-А к \rightarrow опалу-СТ \rightarrow и к кварцу в результате процессов растворения и повторного осаждения (Wise, Weaver, 1974; Williams et al., 1985; Maliva, Siever, 1989). В классической интерпретации (Bramlett, 1946)

на примере формации Монтерей факторами, контролировавшими последовательность созревания кремнезема, рассматриваются температура (которая постепенно увеличивается с глубиной) и время (Keller, Isaacs, 1985; Wise, Weaver, 1974; Williams et al., 1985; Maliva, Siever, 1989). Теория созревания была сформулирована на основе наблюдений, что кварцсодержащие кремневые конкреции встречаются в основном в более древних верхнемеловых отложениях, которые подвергались более высоким температурам во время захоронения, тогда как кремнистые конкреции (опал-СТ) преимущественно известны из более молодых эоцен-плиоценовых слоев. (Bramlett, 1946). Оценки температуры преобразования опала-СТ в кварц, полученные при изучении формации Монтерей, колеблются от 55–110 °C (Murata, Larson, 1975; Murata et al., 1977) до 35–61 °C (Pissciotto, 1981). В отдельных исследованиях постулировались и более низкие температуры превращения опала-СТ в кварц (17–48 °C) (например, Behl, 1992; Madsen, Stemmerik, 2010).

Диагенетическая полимеризация кремнезема и фазовые превращения интерпретируются как управляемые процессом Оствальда. Оствальдовское созревание (или переконденсация, когда крупные частицы растут за счет более мелких) является механизмом, обеспечивающим рост полимеров кремнезема из раствора, а также увеличение размеров новоосажденных форм (Williams, Crerar, 1985). Фазовые превращения кремнезема аморфной фазы опала-А (аморфной нестабильной фазы) через промежуточный опал-СТ далее в кварц (кристаллической стабильной фазы) рассматривались как пример действия ступенчатого правила Оствальда (Williams, Crerar, 1985; Hesse, Schacht, 2011). Согласно теории созревания, после растворения опала-А опал-СТ выпадает в осадок за счет снижения концентрации DSi в поровой воде до уровня, препятствующего осаждению опала-А. Когда весь опал-А растворился, опал-СТ начал переосаждаться в виде более упорядоченных форм опала-СТ или кварца. Наконец, когда весь опал-СТ растворился, концентрация DSi снизилась до уровня, при котором мог осаждаться только кварц (Williams et al., 1985; Williams, Crerar, 1985; Madsen, Stemmerik, 2010). При этом все исследования кремнистой формации Монтерей в Калифорнии, меловых горизонтов в Европе и глубоководных кернов показывают, что на небольших глубинах залегания опал-А встречается совместно с опалом-СТ, в нижележащих горизонтах опал-СТ встречается вместе с кварцем, а в еще более глубоководных осадках опал-СТ полностью отсутствует, что обусловлено его фазовым переходом в кварц. Теория диагенетического созревания полиморфных модификаций кремнезема использовалась для объяснения сосуществования опоки и диатомита в том числе в палеогеновых осадочных разрезах Поволжья и Зауралья, где опока рассматривалась как продукт диагенеза диатомитов (Ушатинский, Гаврилова, 1985; Зорина и др., 2012; Nesterov et al., 2021). По мнению авторов работы (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020b), теория созревания противоречит опыту изучения осадочных секций, в которых опоки совместно залегают с кремнистыми конкрециями позднемелового периода, т.к. в идеальных условиях в породах с этих изученных местонахождений должен присутствовать только аутигенный кварц, но не метастабильный опал-СТ. Кроме

того, петрографический анализ позднемеловых кремнистых конкреций и опок выявил отсутствие микротекстурных признаков преобразований полиморфных форм кремнезема (таких как сонахождение остатков первичных структур, промежуточных фаз, слабо развитых фаз и наростов), которые должны устанавливаться при фазовых переходах опал-А/опал-СТ/кварц (Lynne et al., 2007; Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020b). В разрезах Зауралья эта закономерность также местами нарушается, фиксируются «нетипичные» разрезы, где опоки залегают на диатомитах или переслаиваются с ними, а также формируют сонахождение различных цветовых разностей опок в одном агрегате (рис. 2е–ф). При этом представление о том, что разноокрашенные опоки имеют неодинаковое распределение полиморфных модификаций кремнезема в составе каждой из них, заставляет искать иные причины, контролирующие процессы генезиса опок.

Другой концепцией является теория осаждения кварца (Tarr, 1917; Lancelot, 1973) (см. также обсуждение в (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020a)). В основе гипотезы лежит тезис о возможности осаждения обоих полиморфов кремнезема (опал-СТ и кварц) во время раннего диагенеза в зависимости от геохимических условий осадконакопления (таких как концентрация DSi в поровой воде) (Kastner et al., 1977). По сравнению с теорией созревания научные изыскания Ланселота (Lancelot, 1973) ставили под сомнение ведущую роль температуры и времени на стадии глубокого диагенеза, тем самым отрицали путь созревания кремнезема, управляемый процессами растворения и повторного осаждения. В классической интерпретации теории осаждения кварца Ланселота (1973) фактором, определяющим осаждение полиморфов кремнезема, была литология вмещающих отложений. Такое предположение было основано на наблюдении, что горизонты кремнистых (опал-СТ) конкреций встречаются исключительно в слоях цеолитовых глин и мергелистых туфоизвестняков, а кварцитовые кремневые конкреции – в мелах и известняках. Процесс прямого осаждения опала-СТ из насыщенного раствора DSi при комнатной температуре был экспериментально подтвержден в (Kastner et al., 1977), в то время как прямая кристаллизация кварца из морской воды комнатной температуры – в (Mackenzie, Gees, 1971). На прямое осаждение кварца без промежуточной стадии опала-СТ также указывается в работе (Meister et al., 2014) в миоценовых отложениях. Прямое осаждение опала-СТ и кварца в ходе раннего диагенеза без процессов растворения-перекристаллизации установлено также в осадочных секциях кремнистых конкреций и опоках позднемеловых толщ (Lindgreen, Jakobsen, 2012; Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020b).

В теории созревания ступенчатое правило Оствальда использовалось для объяснения фазового превращения кремнезема в соответствии с последовательностью созревания путем осаждения менее стабильных полиморфов (опала-СТ) и превращения его в стабильный кварц (Wise, Weaver, 1974; Clayton, 1984; Williams et al., 1985; Maliva, Siever, 1989). В теории осаждения кварца ступенчатое правило Оствальда также может быть использовано для объяснения механизмов кристаллизации полиморфов кремнезема, но с замечанием, что перенасыщение метастабильной фазой может препятствовать образованию

стабильной фазы (Meister et al., 2014). Другими словами, из поровой воды, насыщенной опалом-СТ, опал-СТ будет осаждаться непосредственно из раствора.

Механизм осаждения раннедиагенетических полиморфов кремнезема требует уточнения характера мобилизации и миграции DSi в водных растворах. Химический механизм, обеспечивающий подвижность и конденсацию DSi (в форме конкреций и горизонтов), представляет собой диффузионный процесс Ландмессера (Landmesser, 1995). Этот процесс происходит между двумя объектами, связанными водной пленкой и имеющими разные химические потенциалы (например, фазы кремнезема разной растворимости или степени кристаллического несовершенства), из которых один выступает источником DSi (кремнистые скелеты организма с опалом-А) и второй как область стока (где образуется кремнистый «зародыш» опала-СТ). Диффузия Ландмессера, в отличие от созревания Оствальда, может действовать на большие расстояния между различными фазами полиморфов кремнезема и без ограничения размера конечного продукта (Rodgers et al., 2004). Гипотеза осаждения кварца (Lancelot, 1973) позволила объяснять появление различных полиморфных модификаций кремнезема в одних и тех же стратиграфических интервалах за счет различной геохимии поровых вод, а не за счет преобразования одной полиморфной модификации кремнезема в другую.

Последние исследования микротекстуры и минералогических параметров позднемиоценовых опок и кремнистых конкреций указывают, что прямое осаждение кремнезема из поровых вод происходило во время раннего диагенетического образования этих пород (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020b). Более того, прямое осаждение кремнезема происходило не по ступенчатому правилу Оствальда, как предполагалось во многих исследованиях (Clayton, 1984, 1986; Maliva, Siever, 1989; Madsen, Stemmerik, 2010), а в ходе диффузии Ландмессера (1995).

Структурно-текстурные параметры опок и их связь с генезисом

Структурные параметры опок в разное время описывались научными группами, которые подготовили весьма содержательные отчеты по отдельным регионам мира: по Западной и Центральной Европе – это (Jurkowska et al., 2019a, Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2022); по Поволжью – (Ахлестина, Иванов, 2002; Зорина и др., 2012; Зорина, Афанасьева, 2015); по Зауралью и Западной Сибири – (Генералов, Дрожащих, 1987; Сидоренков и др., 1989; Смирнов, 2017; Nesterov et al., 2021) и др.

Весьма типичными для светлоокрашенных опок палеогена Зауралья некриптокристаллическими структурами, т.е. для опок, где основным структурным компонентом служит леписферный кремнезем (рис. 5), являются: 1) леписферные; 2) обломочно-леписферные; 3) органогенно(биоморфно)-леписферные; 4) биоморфно-леписферные; 5) хлопьевидно-леписферные; 6) обломочно-хлопьевидно-биоморфно-леписферные; 7) обломочно(кластогенно)-леписферные и другие комбинации этих структур.

Фактически такая вариативность отражает распределение тех или иных минеральных компонентов с весьма характерной морфологией: леписферы опала-СТ

формируют леписферные структуры; биоморфная структура предполагает наличие многочисленных реплик опала-СТ по фрагментам кремнистой биоты (спикулы губок легко диагностируются по узким и вытянутым пустотам на поверхности породы, реплики от диатомовых водорослей соответствуют морфологии диатомей и имеют округлые, треугольные, бочонковидные и другие формы); глинистые минералы формируют преимущественно хлопьевидные, листоватые, пластинчатые агрегаты, обломки кварца, реже полевого шпата создают обломочные структуры и т.д. Вместе с тем все многообразие структур изученных палеогеновых опок можно свести к трем основным типам: биоморфно-леписферные, (обломочно)-органогенно-леписферные и неясно леписферные/скрытокристаллические.

Малораспространенной является «органогенно-леписферная» структура опок – леписферная структура с крупными кремнистыми микрофоссилиями хорошей сохранности (рис. 4а), для которой характерны створки диатомовых водорослей без признаков деградации и потери первичной биогенной структуры. Леписферные структуры с хорошо различимыми репликами кремнескелетных фоссилий типичны для светлоокрашенных опок (рис. 4b–d) и интерпретируются как биоморфно-леписферные (т.е. воспроизводящие морфологию биокластов и создающие «реплики» биокластов при их фактическом отсутствии).

В опоках в Зауралье вместо каркаса леписфер могут также наблюдаться однородные, криптокристаллические,

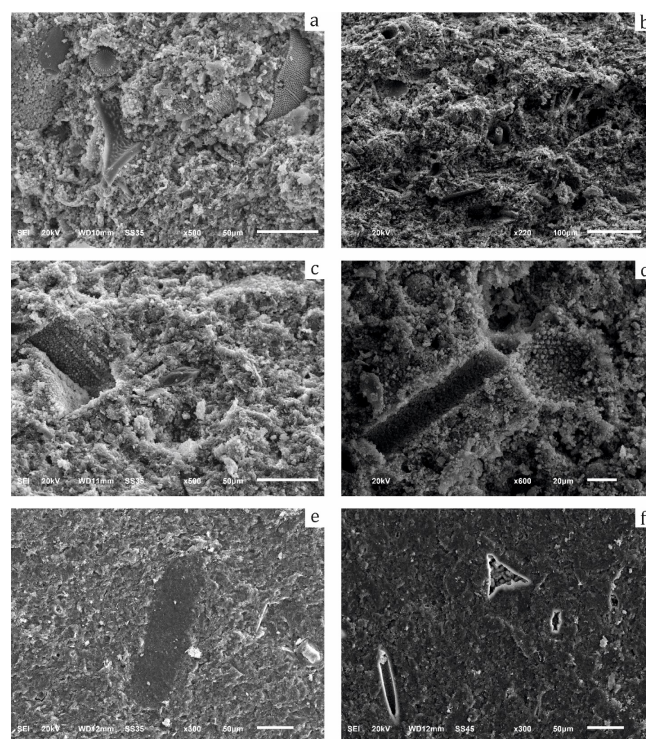


Рис. 5. Типичные микроструктуры опок Зауралья: а – органо-генно-леписферная (местонахождение Ожгиха); б – биоморфно-леписферная (местонахождение Ипатово 5,6); в – обломочно-биоморфно-леписферная (местонахождение Ипатово 5,6); д – биоморфно-леписферная (в центре – в массе леписферного кремнезема легко различимые реплики от спикулы губок и диатомей) местонахождение Ипатово 2,3–2,4); е – скрытокристаллические (Реутинское 3-2,8); ф – биоморфно-скрытокристаллические (Реутинское 3-2,8)

стекловатые массы кремнезема, где распространен неяснолеписферный/скрытокристаллический опал-СТ, а в общей однородной массе границы между частицами неразличимы. В таких образцах леписферы опала-СТ распознаются исключительно в полостях биокластов (например, в репликах панцирей диатомовых водорослей). Макроскопически такие опоки почти всегда темноокрашенные, однако, согласно иностранной классификации пород, могут описаны отлично от опок (чаще как порцеланиты; см. текст выше).

Недавние исследования опок мелового периода из европейских местонахождений показали, что отличительная микроструктура, состоящая из леписфер опала-СТ_м, типична для раннего диагенетического осаждения кремнезема, которое произошло прямо из насыщенных поровых вод (Lancelot, 1973). Не имеется микроструктурных свидетельств того, что леписферы опала-СТ образуются в результате созревания и являются предшественником кварцитов кремней (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020b). Аналогичное предположение было сделано в работе (Oehler, 1975) на основании исследований леписфер опала-СТ формации Монтерей. Более того, авторы работы (Kastner et al., 1977) в ходе лабораторных экспериментов в условиях морской воды воспроизвели леписферы опала-СТ, которые осаждались непосредственно из карбонатного ила с диатомовыми водорослями. Вторая микротекстура опала-СТ_м, состоящая из однородной кремнеземной основной массы и полостей, заполненных леписферами опала-СТ, могла возникнуть в результате длительной ранней диагенетической кристаллизации кремнезема, которая вызывает нарастание леписфер опала-СТ друг на друга и формирование гомогенной массы. В близком микроокружении (например, в панцирях диатомовых водорослей) леписферы опала-СТ осаждаются медленнее, сохраняя при этом первичную текстуру. Аналогичная ситуация наблюдается и в меловых опоках, в которых леписферы опала-СТ, выпадающие в близком микроокружении камер фораминифер, значительно крупнее (200–300 мкм) и лучше развиты по сравнению с сетью пород опала-СТ (Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020a). Другая интерпретация генезиса микротекстуры типа гомогенной массы опала-СТ_м состоит в том, что такая микроструктура образуется в результате вторичного осаждения леписфер, произошедшего после растворения кремнистой однородной основной массы на более поздней стадии диагенеза (Oehler, 1975).

Генетические модели опок

Совокупность полученных нами данных позволяет предложить, что в геологической практике мы имеем дело с породами, которые формируются как раннедиагенетические с ограниченным масштабом постдиагенетических преобразований.

Для кристаллизации полиморфных модификаций кремнезема важны три фактора: 1) концентрация растворимого кремнезема; 2) высокие щелочность и pH; 3) ионы Mg^{2+} (Williams et al., 1985; Kastner et al., 1977). Концентрация DSi определяет, какой тип полиморфов кремнезема будет осаждаться: кварц преимущественно кристаллизуется при низких концентрациях DSi (ниже 20 ppm) (Mackenzie, Gees, 1971; Lindgreen, Jakobsen, 2012;

Meister et al., 2014), в то время как опал-СТ имеет тенденцию осаждаться при более высоких концентрациях DSi (20–60 ppm) (Mackenzie, Gees, 1971). Для полимеризации кремнезема требуется обеспечить высокую щелочность (под щелочностью в данном случае подразумевается показатель, который количественно измеряет кислотную буферную способность воды, ее способность нейтрализовать или смягчать изменения кислотности; в то время как pH – это мера кислотности или основности раствора, которая определяется количественным соотношением в воде ионов H^+ и OH^- , образующихся при диссоциации воды). Ионы Mg^{2+} необходимы для кристаллизации полиморфных модификаций кремнезема в виде леписфер (Iler, 1979; William, Crerar, 1985; Kastner et al., 1977).

Модель образования опоки через раннедиагенетическое осаждение кремнезема, реконструированная на основе изучения формаций мелового периода в Польше, предполагает, что источником кремнезема в поровых водах является растворение биогенного кремнезема (в форме опала-А) из скелетов кремнистых губок. Ключевым становится факт, что в ходе диагенеза концентрации DSi в поровой воде достигают уровня, обеспечивающего кристаллизацию опала-СТ/С, а геохимические условия, обеспечивающие его осаждение, достигаются в сульфатредуцирующей зоне донных отложений (Clayton, 1984, 1986; Zijlstra, 1987, 1994; Jurkowska et al., 2019b; Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020a). Геохимическая зональность формируется в самой верхней, близкой к поверхности морского дна зоне, где кислород расходуется на аэробную деградацию органического вещества, а в более глубокой субкислородной зоне роль рецепторов электронов вместо кислорода принимают на себя Mn и Fe. В более глубоких зонах аналогичные процессы протекают в зоне сульфатредукции за счет анаэробного разложения органического вещества, за пределами зоны восстановления сульфатов оставшееся органическое вещество может быть преобразовано в CO_2 и метан. Последовательность геохимических зон в отложениях известна по составу поровой воды современных отложений (Curtis et al. 1986; Balzer et al. 1987; Middleton, Nelson, 1996) и контролируется бактериальным разложением органического вещества. Процесс окислительно-восстановительного каскада меняет pH и Eh поровой воды, что инициирует аутигенное осаждение минералов. В такой модели раннего диагенеза опок геохимические изменения, происходящие в толще первых нескольких сантиметров ниже поверхности морского дна, обуславливают растворение кальцита, осаждение полиморфных форм кремнезема и дальнейшую перекристаллизацию кальцита в виде микритовых зерен (Clayton, 1984; Zijlstra, 1987; 1994; Jurkowska et al., 2019a,b; Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2020a). Из-за бактериального разложения органического вещества в самой верхней геохимической зоне сероводород (H_2S) (образующийся в нижней сульфатредуцирующей зоне) диффундирует вверх и окисляется до серной кислоты, что влияет на pH за счет подкисления поровой воды. В результате первоначально растворяются более склонные к растворению скелеты из арагонита и высокомагнезиального кальцита, выделяя в раствор Mg^{2+} (Jurkowska et al., 2019a).

В верхней зоне происходят разложение органической оболочки, покрывающей спиккулы, полное растворение

метастабильного биогенного опала (опала-А) и насыщение поровых вод DSi. В самой верхней кислородной зоне есть два существенных фактора, способствующих кристаллизации кремнезема: концентрация DSi и ионы Mg^{2+} . Последний недостающий фактор – щелочность, отмечен в зоне сульфат-редукции, которая находилась примерно на 25 см ниже поверхности морского дна. Щелочность в этой зоне обусловлена восстановлением сульфатов и анаэробным окислением метана (который диффундировал из нижележащей зоны метаногенеза) (Wetzel, Allia, 2000). Осаждение полиморфных модификаций кремнезема началось в верхней части зоны сульфат-редукции. Принимая во внимание, что в опоке зафиксирован только аутигенный тип полиморфных модификаций кремнезема – опал-СТ/С, концентрация DSi в поровой воде должна достигать значений 20–40 ppm, что является уровнем кристаллизации опала-СТ/С (Mackenzie, Gees, 1971; Kastner et al., 1977). При снижении концентрации DSi в поровых водах за счет осаждения аутигенных полиморфов кремнезема с последующим снижением скорости щелочности кальцит перекристаллизовался в микрит (Bojanowski et al., 2016; Jurkowska et al., 2019a). Снижение концентрации DSi ниже уровня осаждения опала-СТ (< 40 ppm – 8 ppm) (Mackenzie, Gees, 1971) могло спровоцировать отложение кварца, но это не было отмечено в опоках в Европе и России. Такое состояние может быть вызвано недостатком железа, катализирующего кристаллизацию кварца (Williams, Crerar, 1985; Meister et al., 2014). Концептуальная схема генезиса опок с учетом цикла кремнезема представлена на рис. 6.

Механизмы формирования палеогеновой безкарбонатной опоки, вероятно, несколько отличались от предложенной польскими геологами для меловых

опок (Jurkowska et al., 2019a, Jurkowska, Świerczewska-Gładysz, 2022). Фактическое отсутствие карбонатного биоса в седиментационных процессах в раннепалеогеновом эпиконтинентальном бассейне в Зауралье должно было повлиять на кристаллизацию полиморфных форм кремнезема за счет снижения доступности Mg^{2+} и может ионов OH^- . Обычно эти факторы в сочетании с высокой концентрацией DSi опала-СТ должны инициировать полимеризацию кремнезема и кристаллизацию опала-СТ в виде, отличном от леписфер. При таком генетическом сценарии в бассейне одновременно наблюдается высокое содержание кремнезема и дефицит элементов (Mg^{2+}), способствующих формированию леписферной структуры. В условиях отсутствия карбоната накопления в этом секторе морского бассейна должен(ы) быть элемент(ы), обеспечивающий(е) полимеризацию кремнезема с формированием характерной структуры леписфер, их источниками рассматриваются сульфатредукция и анаэробное окисление метана, который диффундировал из нижележащей зоны метаногенеза.

Сохранение леписферного и биокластогенного кремнезема в опоках с органо-генно-леписферной структурой является возможным в условиях, если основная масса кремнезема поступила валлообразно в бассейн седиментации, что не сопровождалось трансфером необходимого количества нутриентов, позволивших бы организмам-силицификаторам (диатомеям и губкам), использовать избыток кремниевой кислоты для активного размножения в бассейне. Другие механизмы, объясняющие отсутствие деструкции диатомовых в таких опоках при общем ОКТ-леписферном каркасе, неочевидны, а геологические обстановки, вероятнее, соответствуют валлообразному трансферу кремнезема в бассейн седиментации при вулканизме.

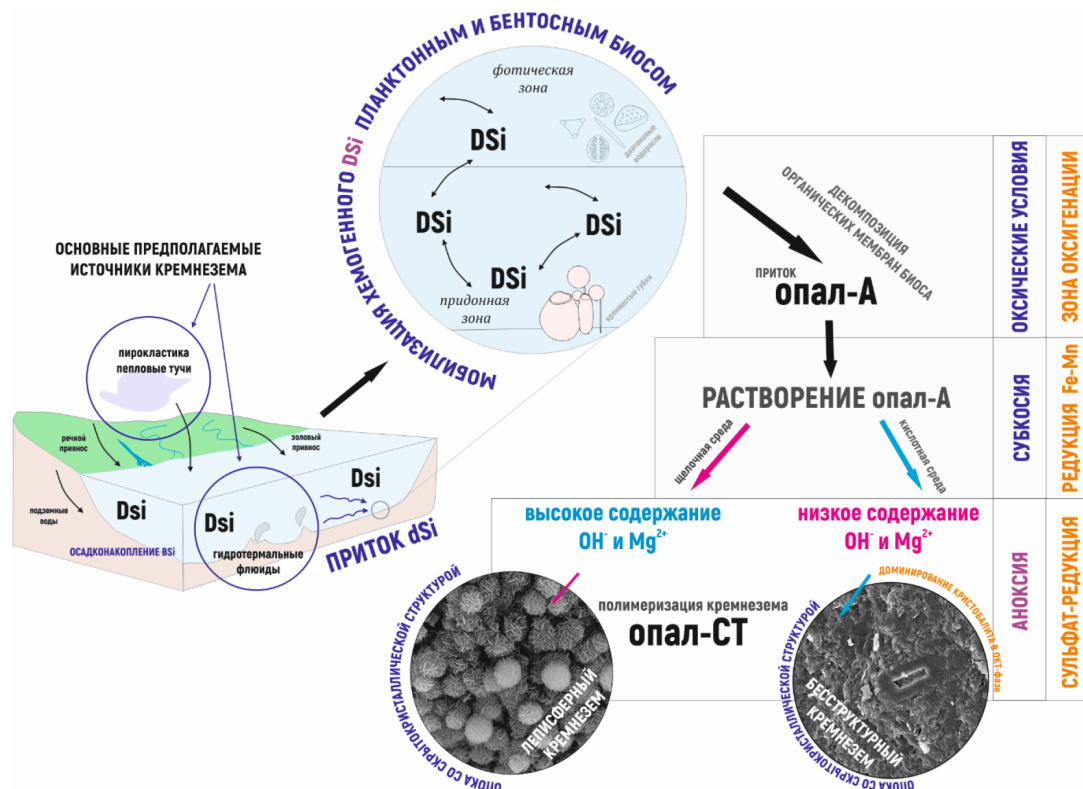


Рис. 6. Общая концептуальная схема генезиса опок с формированием различных микроструктур пород. Общая информация по элементам цикла кремнезема представлена в соответствии с (Frings et al., 2016)

При изучении опок, формирующих единый глубинный профиль, наблюдается в основном уменьшение содержания кварца, а не опала-СТ (его количество, напротив, обыкновенно увеличивается). Подобное распределение минеральных компонентов возможно в условиях первоначальной заданности такого распределения полиморфного состава в породах и по разрезу либо в условиях чрезвычайно интенсивной гидротермальной переработки таких пород, на что должны быть соответствующие минералогические или геохимические сигналы.

Наши неопубликованные данные о минеральном составе опок Зауралья (Свердловская и Челябинская обл.) указывают на то, что увеличение общего количества кремнезема в составе опок со скрытокристаллическими структурами не сопровождается увеличением количества кристаллических фаз кремнезема типа кварца, а фиксируемый кварц в зауральских опоках имеет преимущественно терригенное происхождение (данные приведены по скв. 15 Артемовского профиля, пробуренной Уральской комплексной геолого-съёмочной экспедицией, г. Екатеринбург). По глубинному профилю сверху вниз отмечены изменения в распределении минеральных компонентов в ОКТ-фазе. Для светлоокрашенных опок леписферной структуры соотношение опал : кристобалит : тридимит (О:К:Т) меняется в пределах (36–10) : (46–60) : (18–30). Подстилающие их опокы со скрытокристаллическими структурами имеют содержание в диапазоне (11–14) : (83–87) : (1–2). Однако для всех из типов опок основным компонентом остается именно ОКТ-фаза.

Для опок с органогенно-леписферной структурой, которые, как указывалось ранее, представляют частный случай и отличаются существенным присутствием биокластики, соотношение О:К:Т лежит в диапазоне 58:30:12.

Ниже нами представлена обобщенная схема поэтапного формирования опоквых пород, которая опирается кроме собственных данных на материалы российских и зарубежных коллег. Предлагаемая модель рассматривает формирование опок как раннедиагенетических образований в контексте рециркуляции хемогенного кремнезема биосом (частичной или почти полной) с последующим отложением леписферного кремнезема в придонной зоне с формированием геохимической стратификации этой толщи. Подобная модель не исключает в том числе прогрессивных фазовых переходов кремнезема в толщах значительной мощности, что наблюдается в сокращении метастабильных фаз кремнезема с глубиной, но сочетается с общим увеличением опала-СТ с глубиной.

Для составления концептуальной генетической схемы определены основные факторы, оказавшие влияние на формирование опок: источник растворенного кремнезема, глубина, роль биоса в мобилизации растворенного кремнезема dSi , количество нутриентов для развития биоса, трансфер осадочного материала с прилегающей суши и т.д. С учетом уже имеющихся и представленной генетических схем (работы А. Jurkowska, Е. Świerczewska-Gładysz, Н.И. Афанасьевой, С.О. Зориной и др.) также следует обратить внимание на следующие моменты.

1. Основным типом биоты-мобилизатора хемогенного кремнезема в опоках палеогена Зауралья и Западной Сибири принято было считать диатомеи, которые, как известно, достигли доминирующего положения здесь

в эпиконтинентальном морском бассейне. При этом потребление кремниевой кислоты и производство биогенного кремнезема диатомовыми водорослями ограничены фотическим слоем моря, и мобилизация фототрофными и нефототрофными потребителями кремнезема в глубоководных условиях осуществлялась неодинаково с различным количеством доступных для процесса иных компонентов. Губки, будучи бентосными организмами, изначально осуществляют ремобилизацию хемогенного кремнезема в той части, где он будет захоронен. Диатомеи, напротив, – это планктонные организмы, они включаются в цикл кремнезема в другой биономической зоне. Несмотря на известную роль диатомей в кремневом осадконакоплении в Зауралье и Западной Сибири в раннем палеогене, их роль в формировании опок, вероятно, была вспомогательной и далекой от лидирующей.

2. Обыкновенно ограниченно рассматривается в генетических моделях опок вопрос о сонахождении различных типов опок в одном образце. Любопытными в этой части являются результаты изучения опок серовской свиты, описанных нами еще в 2019 г. в окрестностях г. Камышлов в береговых обнажениях р. Реутинка (Свердловская обл.). Указанные образцы позднее стали объектами для биоседиментологических исследований (Трубин, Ян, 2020). В общей массе темно-серых опок хорошо фиксируются каналоподобные включения светло-серых и кремово-белых опок (фото из (Трубин, Ян, 2020) и рис. 2). Включения светлоокрашенных опок в общей вмещающей массе темных опок ими интерпретировались как системы ходов *Thalassinoides* (Ehrenberg, 1944), наиболее морфологически близкие к ихновиду *Thalassinoides suevicus*. Норы заполнены светлой опокой, которая имеет леписферное строение, а в ее общей массе фиксируются реликты створок диатомовых и пластинчатые и хлопьевидные агрегаты глинистых минералов. Вмещающая ходы порода – это «типичная» темная опока, сложенная бесструктурной массой кремнезема. В работе (Clayton, 1984) представлены доказательства связи образования кремневых отложений с норами животных, т.к. последние облегчают осаждение кремнезема и способствуют повышенной концентрации DSi в каналах (предпосылки формирования опала-СТ именно в виде леписфер). Однако широко и детально это явление стало обсуждаться относительно недавно и в (Meysman, Montserrat, 2017) описывалось как «бентосный двигатель выветривания» (*benthic weathering engine*), который предполагает, что организмы могут ускорять растворение минералов и действовать как катализаторы подщелачивания. Согласно такому подходу, наблюдаемые нами контрастные по литологии и окраске опоквые толщи, с одной стороны, сформированы в изменчивых условиях, с другой – являются интенсивно биотурбированными.

Заключение

Подробно рассмотрены основные проблемы, возникающие при изучении опок. Решение поднятых в работе вопросов лежит в области унификации и согласования методических подходов с международным опытом в первую очередь для тех пород, для которых существуют довольно подробные генетические модели. Совместное использование этих моделей с огромным фактическим

материалом о минералогии и структурно-текстурных параметрах опок, который получен отечественными исследователями, приблизит нас к пониманию их генезиса и эволюции. Валидацию уже имеющихся генетических моделей целесообразно провести на примере меловых отложений Западной Сибири, например нижнеберезовской свиты, где разрез сложен силицитами, а взаимоотношения, генезис и другие параметры этих осадочных пород продолжит изучать с точки зрения различных интерпретаций.

Имеющиеся фактические данные указывают как на заданность многих параметров минерального состава изначально, так и на несоразмерность вклада отдельных факторов в эволюцию опоковых пород, а именно: 1) источника кремнекислоты; 2) роли кремнистого биоса в мобилизации кремнекислоты для дальнейшего породообразования; 3) характера и объема терригенного сноса с прилегающей суши; 4) масштаба вторичных изменений и др.

При определении номенклатуры пород критическими моментами остаются неопределенности, связанные с многообразной и весьма дискуссионной синонимикой осадочных пород, в которых содержание карбонатных минералов несущественно, а основная масса сложена минералами кремнезема (горными породами, такими как черт, флинт и опока). В предложенной польскими учеными систематике опоками продолжают называться породы, практически полностью сложенные кальцитом с сильно подчиненным содержанием ОКТ-фазы.

В общем случае ответ на вопрос о непосредственном источнике DSi для образования опок требует осмысления с учетом того, что силицификаторы поглощают DSi из морской воды, обогащенной кремнеземом вулканического/гидротермального и океанического (апвеллинг) происхождения. Существующие аналитические методы для диагностики биогенных, вулканических или гидротермальных источников кремнезема преимущественно основаны на анализе стабильных изотопов кислорода и кремния и анализе элементного состава кремнезема, что делает их применимыми только для первичных полиморфных модификаций кремнезема (таких как опал-А), но не для опала-СТ, претерпевающего переход в процессе диагенеза. Фазовые превращения кремнезема могут изменить первичный изотопный состав, а также элементный состав новообразованных фаз полиморфных модификаций кремнезема. Такие механизмы установления первичной природы представляются весьма перспективными.

Финансирование/Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда 22-77-00056.

Автор выражает искреннюю признательность А.О. Константинову за помощь в оформлении иллюстраций, а также огромную благодарность за профессиональные советы и помощь в подборе литературы профессору Горно-металлургической академии им. Станислава Сташица в Кракове (Польша) Агате Юрковской, сотрудничество с которой в части изучения кремневых пород было чрезвычайно продуктивным, и без профессиональных советов которой эта работа не состоялась.

Литература

- Амон Э.О. (2018). Факторы и условия накопления биогенных силицитов в палеогеновом бассейне Западной Сибири. *Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел геологический*, 93(4), с. 51–67.
- Архангельский А.Д. (1912). Верхнемеловые отложения востока европейской России. СПб: Тип. Имп. акад. наук, 631 с.
- Ахлестина Е.Ф., Иванов А.В. (2000). Атлас кремнистых пород мела и палеогена Поволжья. Саратов: Изд-во ГосУНЦ «Колледж», 166 с.
- Ахлестина Е.Ф., Иванов А.В. (2002). Модели кремненакопления в морских бассейнах Нижнего Поволжья. *Известия Саратовского университета. Новая серия*, 2(2), с. 91–95.
- Александрова Г.Н., Орешкина Т.В., Яковлева А.И., Радионова Э.П. (2012). Диатомеи и диноцисты в интервале позднего палеогена – раннего эоцена в биокремнистых фациях среднего Зауралья. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*, 20(4), с. 68–94. <https://doi.org/10.1134/S0869593812030021>
- Бродская Н.Г. (1966). О трех генетических типах кремнистых пород в геосинклинальных формациях. *Геохимия кремнезема. Под ред. Н.М. Страхова*. М.: Наука, с. 394–401.
- Волохин Ю.Г. (2013). Мезозойское и кайнозойское кремненакопление в окраинных бассейнах востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 434 с.
- Генералов П.П., Дрожащих Н.Б. (1987). Опалиты эоцена Западной Сибири. *Опалиты Западной Сибири: Сб. науч. тр. Под ред. П.П. Генералова*. Тюмень: ЗапСибНИГНИ, с. 3–10.
- Гречин В.И. (1971). Кремнистые породы миоцена Западной Камчатки. *Литология и полезные ископаемые*, (4), с. 117–123.
- Дистанов У.Г., Копейкин В.А., Кузнецова Т.А. и др. (1976). Кремнистые породы СССР. Казань: Тат. кн. изд-во, 411 с.
- Ильичева О.М. (2013). Структурное состояние и трансформации форм кремнезема в кремнистых и цеолитсодержащих карбонатно-кремнистых породах: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Казань, 155 с.
- Зорина С., Афанасьева Н., Жабин А.В. (2012). Следы пирокластиков в сантоно-кампанских отложениях разреза «Вишневое» (Среднее Поволжье). *Литосфера*, (3), с. 3–13.
- Зорина С.О., Афанасьева Н.И. (2015). «Камуфлированная» пирокластита в верхнемеловых-миоценовых толщах юго-востока Русской плиты. *Доклады Академии наук*, 463(4), с. 443–445. <https://doi.org/10.7868/S0869565215220235>
- Казаринов В.П. (1958). Мезозойские и кайнозойские отложения Западной Сибири. М.: Гостоптехиздат, 324 с.
- Казаринов В.П., Бгатов В.И., Гурова Т.И. и др. (1969). Выветривание и литогенез. М.: Недра, 456 с.
- Карымова Я.В. (2020). Роль минералогического фактора в формировании фильтрационно-емкостных свойств газонасыщенных кремнистых отложений нижнеберезовской подсвиты севера Западной Сибири. Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Тюмень, 153 с.
- Красный Л.И., Жамойда А.И., Моисеева А.И. (1962). О связи развития организмов с кремневым скелетом (радиолярий и диатомей) с тектоническими и вулканическими процессами. *Значение биосферы в геологических процессах: Вопросы взаимосвязи палеонтологии и тектоники. Тр. V и VI сессий Всесоюз. палеонт. о-ва*. М.: Госгеолтехиздат, 171–182.
- Муравьев В.И. (1983). Минеральные парагенезисы глауконитово-кремнистых формаций. М.: Наука, 218 с.
- Самойлов Я.В., Рожкова Е.В. (1925). Отложение кремнезема органического происхождения (кремнеземистые биолиты – силикобиолиты). М., 71 с. (Тр. Ин-та прикл. минералогии и металлургии, Вып. 18)
- Сеньковский Ю.Н. (1977). Литогенез кремнистых толщ юго-запада СССР. Киев: Наукова думка, 128 с.
- Сидоренков А.И., Зарубко Н.С., Самошин А.А. (1989). Модель механизма образования трепелов и опок. *Критерии прогноза минерального сырья в приповерхностных образованиях севера Западной Сибири и Урала: Сб. науч. тр. Под ред. П.П. Генералова*. Тюмень: ЗапСибНИГНИ, с. 46–63.
- Смирнов П.В. (2017). Предварительные результаты ревизии минерально-сырьевой базы опал-кристобалитовых пород в Среднем Зауралье. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 328(4), с. 28–37.
- Смирнов П.В., Константинов А.О. (2017). Биогенное кремненакопление в Западно-Сибирском морском бассейне в палеоэоцене: факторы и стадии. *Литосфера*, 17(4), с. 26–47. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2017-4-026-047>

- Страхов Н.М. (1965). Проблемы осадочного породообразования в освещении В.П. Казаринова. *Литология и полезные ископаемые*, (6), с. 91–105.
- Страхов Н.М. (1963). Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Госгеолтехиздат, 535 с.
- Стрельчик Н.В. (2004). Особенности вещественного состава и формирования верхнемеловых карбонатных силицитов месторождения Стальное на востоке Беларуси. *Литасфера*, 1(20), с. 69–76.
- Трубин Я.С., Ян П.А. (2020). Ископаемые норы *Thalassinoides* в опоках Серовской свиты (Среднее Зауралье, верхний палеоцен). *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 331(6), с. 32–40. <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/6/2672>
- Цеховский Ю.Г. (2017а). Участие вулканизма и гидротерм в платформенном осадконакоплении пограничной мел-палеогеновой эпохи деструктивного тектогенеза в Центральной Евразии. Статья 1. Палеогеография, продукты вулканизма и гидротермальной деятельности. *Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел геологический*, 92(4), с. 34–48.
- Цеховский Ю.Г. (2017б). Участие вулканизма и гидротерм в платформенном осадконакоплении пограничной мел-палеогеновой эпохи деструктивного тектогенеза в Центральной Евразии. Статья 2. особенности платформенного осадконакопления. *Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел геологический*, 92(6), с. 3–13.
- Цеховский Ю.Г. (2015а). Седиментогенез и геодинамика в пограничную мел-палеогеновую эпоху пенеппенизации континентов. Сообщение 1. Центральная и восточная Евразия. *Литосфера*, (1), с. 5–23.
- Цеховский Ю.Г. (2015б). Седиментогенез и геодинамика в пограничную мел-палеогеновую эпоху пенеппенизации континентов. Сообщение 2. Платформы и подвижные пояса. *Литосфера*, (2), с. 5–16.
- Ушатинский И.Н. (1987). Состав и условия формирования кремнистых формаций Западно-Сибирской геосинеклизы. *Опалиты Западной Сибири: Сб. науч. тр.* Под ред. П.П. Генералова. Тюмень: ЗапСибНИГНИ, с. 39–48.
- Ушатинский И.Н., Гаврилова Л.М. (1985). Вещественный состав и формы кремнезема кремнистых пород кайнозоя и мезозоя Западной Сибири. *Комплексное освоение минерально-сырьевых ресурсов Западной Сибири: Сб. науч. тр.* Под ред. И.И. Нестерова. Тюмень: ЗапСибНИГНИ, с. 10–15.
- Шуменко С.И. (1978). Нанопетрография трепелов и опок в связи с вопросом об их генезисе. *Доклады АН СССР*, 240(2), с. 427–430.
- Balzer W., Erlenkeuser H., Hartmann M., Müller P.J., Pollehn, F. (1987). Diagenesis and exchange processes at the benthic boundary layer. Rumohr J., Walger E., Zeitschel B. (Eds.). *Seawater-Sediment Interactions in Coastal Waters*. Berlin, Springer, pp. 111–161. <https://doi.org/10.1029/LN013p0111>
- Barton D.C. (1918). Notes on the Mississippian chert of St. Louis area. *The Journal of Geology*, 26(4), pp. 361–374.
- Berger W.H., von Rad U. (1972). Cretaceous and Cenozoic sediments from the Atlantic Ocean. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 14, pp. 787–954.
- Bojanowski M.J., Dubicka Z., Minoletti F., Olszewska-Nejbert D., Surowski M. (2016). Stable C and O isotopic study of the Campanian chalk from the Mielnik section (Eastern Poland): signals from bulk rock, belemnite. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 465, pp. 193–211. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.10.032>
- Bramlette M.N. (1946). The Monterey Formation of California and the origin of its siliceous rocks: Professional Paper 212. Washington, DC: USGS, 57 p. <https://doi.org/10.3133/pp212>
- Brindley G.W. (1980). Quantitative X-ray analysis of Clays. Brindley G.W., Brown G. (Eds.). *Crystalline Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. London: Mineralogical Society, pp. 411–438.
- Bromley R.G. (1975). Trace fossils at omission surfaces. Frey R.W. (Ed.). *The Study of Trace Fossils*. Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 399–428. https://doi.org/10.1007/978-3-642-65923-2_18
- Calvert S.E. (1975). Deposition and diagenesis of silica in marine sediments. Hsü K.J., Jenkyns H.C. (Eds.). *Pelagic Sediments: On Land and under the Sea*, pp. 273–299. <https://doi.org/10.1002/9781444304855.ch12>
- Calvert S.E. (1977). Mineralogy of silica phases in deep-sea cherts and porcelanites. *Philosophical Transactions for the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 286, pp. 239–252.
- Cady S.L., Wenk H.R., Downing K.H. (1996). HRTEM of microcrystalline opal in chert and porcelanite from the Monterey Formation California. *American Mineralogist*, 81(11–12), pp. 1380–1395. <https://doi.org/10.2138/am-1996-11-1211>
- Clayton C.J. (1984). The Geochemistry of Chert Formation in Upper Cretaceous Chalk: PhD Thesis. London: King's College London, 394 p.
- Clayton C.J. (1986). The chemical environment of flint formation in Upper Cretaceous Chalks. *The Scientific Study of Flint and Chert: Proc. of the Fourth Int. Flint Symposium Held at Brighton Polytechnic*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, pp. 43–54.
- Conley D.J., Frings P.J., Fontorbe G., Clymans W., Stadmark J., Hendry K.R., Marron A.O., De La Rocha, C.L. (2017). Biosilicification drives a decline of dissolved Si in the oceans through geologic time. *Frontiers in Marine Science*, 4, 397. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00397>
- Curtis C.D., Coleman M.L., Love L.G. (1986). Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concretions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10), pp. 2321–2334. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90085-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90085-2)
- Curtis N.J., Gascooke J.R., Johnson M.R., Pring A. (2019). A review of the classification of opal with reference to recent new localities. *Minerals*, 9(5), 299. <https://doi.org/10.3390/min9050299>
- Curtis, N.J.; Gascooke, J.R.; Pring, A. (2021). Silicon-Oxygen Region Infrared and Raman Analysis of Opals: The Effect of Sample Preparation and Measurement Type. *Minerals*, 11, p. 173. <https://doi.org/10.3390/min11020173>
- Elzea J.M., Rice S.B. (1996). Tem and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal. *Clays and Clay Minerals*, 44, pp. 492–500. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440407>
- Fabricius I.L. (2007). Chalk: composition, diagenesis and physical properties. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 55, pp. 97–128.
- Fay-Gomord O., Descamps F., Tshibangu J.-P., Vandycke S., Swennen R. (2016). Unraveling chalk microtextural properties from indentation tests. *Engineering Geology*, 209, pp. 30–43. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2016.05.005>
- Flörke O.W. (1955). Zur frage des “Hoch-Cristobalit” in Opalen, Bentoniten und Glasern. *Neues Jahrbuch für Mineralogie (Abhandlungen)*, 149, pp. 523–336.
- Flörke O.W., Graetsch H., Martin B., Röller K., Wirth R. (1991). Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. *Neues Jahrbuch für Mineralogie (Abhandlungen)*, 163, pp. 19–42.
- Frings P.J., Clyman W., Fontorbe G., De La Rocha Ch.L., Conley D.J. (2016). The continental Si cycle and its impact on the ocean Si isotope budget. *Chemical Geology*, 425, 12–36. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.020>
- Fronde C. (1962). The system of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, Yale University, 1837–1892, Vol. III: The Silica Minerals. N. Y., London: Wiley, 346 pp.
- Gao P., S Lib S., Lash G.G., Hed Z., Xiao X., Zhang D., Hao Y. (2020). Silicification and Si cycling in a silica-rich ocean during the Ediacaran-Cambrian transition. *Chemical Geology*, 552, 119787. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119787>
- Graetsch H., Gies H., Topalović I. (1994). NMR, XRD, and IR study on microcrystalline opals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21, pp. 166–175. <https://doi.org/10.1007/BF00203147>
- Hesse R., Schacht U. (2011). Chapter 9 – Early diagenesis of deep-sea sediments. In: Deep-Sea Sediments. HüNeke H., Mudler T. (Eds.). *Developments in Sedimentology. V. 63*. Amsterdam: Elsevier, pp. 557–713. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53000-4.00009-3>
- Hesse R., Schacht U. (2011). Early diagenesis of deep-sea sediments. In: Deep-Sea Sediments. *Developments in Sedimentology* (Eds. HüNeke, H., Mudler, T.), 63. Elsevier, Amsterdam, pp. 557–713.
- Hurciewicz H. (1968). Siliceous sponges from the Upper Cretaceous of Poland; Part II, Monaxonina and Triaxonina. *Acta Palaeontologica Polonica*, 13, pp. 3–9.
- Jurkowska A. (2016). Inoceramid stratigraphy and depositional architecture of the Miechów Synclinorium (Southern Poland). *Acta geologica Polonica*, 66(1), pp. 59–84. <https://doi.org/10.1515/agp-2015-0025>
- Jurkowska A., Świerczewska-Gładysz E., Bąk M., Kowalik S. (2019a). The role of biogenic silica in formation of Upper Cretaceous pelagic carbonates and its paleoecological implications. *Cretaceous Research*, 93, pp. 170–187. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2018.09.009>
- Jurkowska A., Barski M., Worobiec E. (2019b). The relation of the coastal environment to early diagenetic clinoptilolite (zeolite) formation – New data from the Late Cretaceous European Basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 524, pp. 166–182. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.03.025>
- Jurkowska A., Świerczewska-Gładysz E. (2020a). New model of Si balance in the Late Cretaceous epicontinental European Basin. *Global and Planetary Change*, 186, 103108. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.103108>

- Jurkowska A., Świerczewska-Gładysz E. (2020b). Evolution of Late Cretaceous Si cycling reflected in formation of siliceous nodules (flints and cherts). *Global and Planetary Change*, 195, 103334. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103334>
- Jurkowska A. (2022). The biotic-abiotic control of Si burial in marine carbonate systems of the pre-Eocene Si cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 36, e2021GB007079. <https://doi.org/10.1029/2021GB007079>
- Jurkowska A., Świerczewska-Gładysz E. (2022). Opoka – a mysterious carbonate-siliceous rock: an overview of general concepts. *Geology, Geophysics and Environment*, 48(3), pp. 257–278. <https://doi.org/10.7494/geol.2022.48.3.257>
- Jones B. (2021). Siliceous sinters in thermal spring systems: review of their mineralogy, diagenesis, and fabrics. *Sedimentary Geology*, 413, 105820. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2020.105820>
- Jones J.B., Segnit, E.R. (1971). The nature of opal. I. Nomenclature and constituent phases. I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18(1), pp. 57–68. <https://doi.org/10.1080/00167617108728743>
- Keller M.A., Isaacs C.M. (1985). An evaluation of temperature scales for silica diagenesis in diatomaceous sequences including a new approach based on the Miocene Monterey Formation, California. *Geo-Marine Letters*, 5, pp. 31–35. <https://doi.org/10.1007/BF02629794>
- Kidder D.L., Erwin D.H. (2001). Secular distribution of biogenic silica through the Phanerozoic: Comparison of silica-replaced fossils and bedded cherts at the series level. *The Journal of Geology*, 109(4), pp. 509–522.
- Kitchell J.A., Clark D.L. (1982). Late Cretaceous–Paleogene paleogeography and paleocirculation: Evidence of north polar upwelling. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 40(1–3), pp. 135–65. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(82\)90087-6](https://doi.org/10.1016/0031-0182(82)90087-6)
- Kastner M., Keene J.B., Gieskes J.M. (1977). Diagenesis of siliceous ooze. – I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation – an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(8), pp. 1041–1059. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90099-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90099-0)
- Lancelot Y. (1973). Chert and Silica Diagenesis in Sediments from the Central Pacific. *Deep Sea Drilling Project Reports and Publications*, Vol. 17, pp. 377–405.
- Landmesser M. (1995). Mobilität durch Metastabilität: SiO₂ Transport und Akkumulation bei niedrigen Temperaturen. *Chemie der Erde*, 55(3), pp. 149–176.
- Lindgreen H., Jakobsen F. (2012). Marine sedimentation of nano-quartz forming flint in North Sea Danian chalk. *Marine and Petroleum Geology*, 38(1), pp. 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2012.08.007>
- Lynne B.Y., Campbell K.A. (2004). Morphologic and mineralogic transitions from opal-A to opal-CT in low-temperature siliceous sinter diagenesis, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal of Sedimentary Research*, 74, pp. 561–579. <https://doi.org/10.1306/011704740561>
- Lynne B.Y., Campbell K.A., James B.J., Browne P.R.L., Moore J. (2007). Tracking crystallinity in siliceous hot-spring deposits. *American Journal of Science*, 307(3), pp. 612–641. <https://doi.org/10.2475/03.2007.03>
- Machalski M., Malchuk O. (2016). Classic palaeontological sites in the Upper Cretaceous of western Ukraine: History of research and biostratigraphy. *Przegląd Geologiczny*, 64(8), pp. 570–576.
- Mackenzie F.T., Gees R. (1971). Quartz: Synthesis at earth-surface conditions. *Science*, 173, pp. 533–535. <https://doi.org/10.1126/science.173.3996.533>
- Madsen H.B., Stemmerik L. (2010). Diagenesis of flint and porcellanite in the Maastrichtian Chalk at Stevns Klint, Denmark. *Journal of Sedimentary Research*, 80(6), pp. 578–588. <https://doi.org/10.2110/jsr.2010.052>
- Malchuk O., Machalski M., Waksmundzik B., Duda, M. (2017). Shell ornament, systematic position and hatching size of *Epicymatoceras vaelsense* (Nautilida): New insights based on specimens in mould preservation from the Upper Cretaceous of Poland. *Cretaceous Research*, 80, pp. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2017.08.006>
- Maliva R.G., Siever R. (1989). Nodular chert formation in carbonate rock. *The Journal of Geology*, 97(4), pp. 421–433.
- Meister P., Chaplin B., Picard A., Meyer H., Fischer C., Rettenwander D., Amthauer G., Vogt Ch., Aiello I.W. (2014). Early diagenetic quartz formation at a deep iron oxidation front in the Eastern Equatorial Pacific – A modern analogue for banded iron/chert formations? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 137, pp. 188–207. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.035>
- Middleton H.A., Nelson C.S. (1996). Origin and timing of siderite and calcite concretions in late Palaeogene non- to marginal-marine facies of the Te Kuiti Group, New Zealand. *Sedimentary Geology*, 103(1–2), pp. 93–115. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(95\)00092-5](https://doi.org/10.1016/0037-0738(95)00092-5)
- Minde M.W., Wang W., Madland M.V., Zimmermann U., Korsnes R.I., Bertolino S.R.A., Andersen P.O. (2018). Temperature effects on rock engineering properties and rock-fluid chemistry in opal-CT-bearing chalk. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 169, pp. 454–470. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.072>
- Morey G.W., Fournier R.O., Rowe J.J. (1962). The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25° to 300° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26(10), pp. 1029–1043. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(62\)90027-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(62)90027-3)
- Nesterov I.I., Smirnov P.V., Konstantinov A.O., Gursky H.-J. (2021). Types, features, and resource potential of Palaeocene–Eocene siliceous rock deposits of the West Siberian Province: A review. *International Geology Review*, 63(4), pp. 504–525. <https://doi.org/10.1080/00206814.2020.1719370>
- Oehler J.H. (1975). Origin and distribution of silica lepispheres in porcelanite from the Monterey Formation of California. *Journal of Sedimentary Research*, 45(1), pp. 252–257. <https://doi.org/10.1306/212F6D25-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Penman D.E. (2016). Silicate weathering and North Atlantic silica burial during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum. *Geology*, 44(9), pp. 731–734. <https://doi.org/10.1130/G37704.1>
- Peryt D. (2000). O wieku opok z Piotrowina nad Wisłą, Polska Środkowa. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 393, pp. 81–94.
- Pusch G.G. (1833). Geognostische Beschreibung von Polen, so wie der übrigen Nordkarpathen-Länder. Stuttgart; Tübingen: J.G. Cotta'schen Buchhandlung, V. 1, 358 p.
- Pusch G.G. (1836). Geognostische Beschreibung von Polen, so wie der übrigen Nordkarpathen-Länder. Stuttgart; Tübingen: J.G. Cotta'sche Buchhandlung, V. 2, 707 p.
- Pomerol B., Aubry M.B. (1977). Relation between Western European chalks and opening of the North Atlantic. *Journal of Sedimentary Research*, 47(3), pp. 1027–1035. <https://doi.org/10.1306/212F72CF-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Požaryski W. (1960). An outline of stratigraphy and palaeogeography of the Cretaceous in the Polish Lowland. *Prace Instytutu Geologicznego*, 30, pp. 377–418.
- Požaryska K. (1952). The sedimentological problems of Upper Maastrichtian and Danian of the Pulawy Environment (Middle Vistula). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 81, pp. 1–104.
- Racki G., Cordey F. (2000). Radiolarian palaeoecology and radiolarites: is the present the key to the past? *Earth-Science Reviews*, 52(1–3), pp. 83–120. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00024-6](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00024-6)
- Remin Z. (2018). Understanding coleoid migration patterns between eastern and western Europe e belemnite faunas from the upper lower Maastrichtian of Hrebennie, Southeast Poland. *Cretaceous Research*, 87, pp. 368–384. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2017.06.010>
- Riech V., von Rad U. (1979). Eocene porcellanites and Early Cretaceous cherts from the Western North Atlantic Basin. *Initial Report of Deep-Sea Drilling Project*, 43, pp. 437–455.
- Rodgers K.A., Browne P.R.L., Buddle T.F., Cook K.L., Greatrex R.A., Hampton W.A., Herdianita, N.R., Holland G.R., Lynne B.Y., Martin R., Newton Z., Pastars, D., Sannazarro, K.L., Teece, C.I.A. (2004). Silica phases in sinters and residues from geothermal fields of New Zealand. *Earth Science Review*, 66(1–2), pp. 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2003.10.001>
- Rutkowski J. (1965). Senonian in the area of Miechów, southern Poland. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 35, pp. 3–53.
- Siemiradzki J. (1905). O utworach górnokredowych w Polsce. *Kosmos*, 30, pp. 471–492.
- Siever R. (1991). Silica in the oceans: Biological-geochemical interplay. *Schneider S.H., Boston P.J. (Eds.) Scientists on Gaia*. Cambridge, MA: MIT Press, pp. 287–295.
- Smirnov P.V., Konstantinov A.O., Gursky H.-J. (2017). Petrology and industrial application of main diatomite deposits in the Transsuralian region (Russian Federation). *Environmental Earth Sciences*, 76, 682.
- Smith D.K. (1998). Opal, cristobalite and tridymite: Noncrystallinity versus crystallinity, nomenclature of the silica minerals and bibliography. *Powder Diffraction*, 13(1), pp. 2–19. <https://doi.org/10.1017/S0885715600009696>
- Smoleński J. (1906). Dolny senon w Bonarce. I. Głównogi i inoceramy. *Rozprawy Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Akademii Umiejętności, Serii B*, 46, 47 p.
- Sujkowski Z. (1926). Sur le Jurassique, le Cretace' et le Quaternaire des environs de Wolbrom. *Sprawozdania Polskiego Instytutu Geologicznego*, 3, pp. 382–467.
- Sujkowski Z. (1931). Petrografia kredy Polski. Kreda z głębokiego wiercenia w Lublinie w porównaniu z kredą, niektórych innych obszarów Polski. *Sprawozdania Państwowego Instytutu Geologicznego*, 6, pp. 485–628.
- Tarr W.A. (1917). Origin of chert in the Burlington Limestone. *American Journal of Sciences*, 44, pp. 409–452.
- Tréguer P.J., Sutton J.N., Brzezinski M., Charette M.A., Devries T., Dutkiewicz S., Ehlert C., Hawkins J., Leynaert A., Liu S.M., Llopis

Monferrer N., López-Acosta M., Maldonado M., Rahman S., Ran L., Rouxel O. (2021). Reviews and syntheses: The biogeochemical cycle of silicon in the modern ocean. *Biogeosciences*, 18, pp. 1269–1289. <https://doi.org/10.5194/bg-18-1269-2021>

Wetzel A., Allia V. (2000). The significance of hiatus beds in shallow-water mudstones: An example from the Middle Jurassic of Switzerland. *Journal of Sedimentary Research*, 70(1), pp. 170–180. <https://doi.org/10.1306/2DC40908-0E47-11D7-8643000102C1865D>

Wise S.W. Jr., Kelts K.R. (1972). Inferred diagenetic history of a weakly silicified deep-sea chalk. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 22, pp. 177–203.

Wise S.W. Jr., Weaver F.M. (1974). Chertification of oceanic sediments. Hsu, K.J., Jenkyns, H.C. (Eds.) *Pelagic Sediments: On Land and under the Sea*. Int. Assoc. Sedimentol., Spec. Publ., 1, pp. 301–326. <https://doi.org/10.1002/9781444304855.ch13>

Williams L.A., Parks G.A., Crerar D.A. (1985). Silica diagenesis; I. Solubility controls. *Journal of Sedimentary Research*, 55(3), pp. 301–311. <https://doi.org/10.1306/212F86AC-2B24-11D7-8648000102C1865D>

Williams L.A., Crerar D.A. (1985). Silica diagenesis; II. General mechanisms. *Journal of Sedimentary Research*, 55(3), pp. 312–321. <https://doi.org/10.1306/212F86B1-2B24-11D7-8648000102C1865D>

Yool A., Tyrrell T. (2003). Role of diatoms in regulating the ocean's silicon cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(4), 1103. <https://doi.org/10.1029/2002gb002018>

Zejszner L. (1847). Ogniwa formacji kredy, czyli opoki Wyżyny Krakowskiej. *Przegląd Naukowy*, 1(7), pp. 191–201; 1(8), pp. 223–234.

Zijlstra J.J.P. (1987). Early diagenetic silica precipitation, in relation to redox boundaries and bacterial metabolism in late Cretaceous chalk of the Maastrichtian type locality. *Geologie en Mijnbouw*, 66, pp. 343–355.

Zijlstra J.J.P. (1994). Sedimentology of the Late Cretaceous and Early Tertiary (Tuffaceous) Chalk of Northwest Europe. *Geologica Ultraiect*, 119, pp. 1–192.

Сведения об авторе

Павел Витальевич Смирнов – кандидат геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, Тюменский научный центр СО РАН

Россия, 625026, Тюмень, ул. Малыгина, д. 86

e-mail: geolog.08@mail.ru

Статья поступила в редакцию 14.06.2023;

Принята к публикации 14.02.2024;

Опубликована 30.06.2024

IN ENGLISH

REVIEW ARTICLE

Opoka: Polymorphic Composition, Genesis, Problems of Study

P.V. Smirnov^{1,2}

Tyumen Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tyumen, Russian Federation

Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

e-mail: geolog.08@mail.ru

Abstract. This paper is a comprehensive review devoted to topical issues in the study of opoka – marine sedimentary siliceous rocks of the Cretaceous-Paleogene age. For almost two hundred years of studying these sedimentary formations, the term “opoka” itself has not received proper recognition globally due to the lack of a detailed mineralogical definition and the general imperfection of the systematics of siliceous rocks. A distinctive feature of the opoka is the presence of opal-CT lepispheres, which form a recognizable framework of siliceous rock or form an obscure lepispheric/cryptocrystalline mass. The article discusses various aspects of opoka – history of study, nomenclature, mineralogical composition, microtexture, the distribution of Cretaceous-Paleogene opoka, etc. The etymology of the genesis of the opoka and models of its origin at the early and late stages of diagenesis are critically discussed. In this review, attention is focused on recent studies, that provide detailed information about silica polymorphic forms distributed in the opoka, as well as its typical microtexture types. A model of the genesis of opoka and the relationship with global biogeochemical cycle of silica is presented. Differences recorded in opoka of different ages, geological and tectonic positions, indicate both the predetermination of many parameters of the mineral composition from the very genesis, and the disproportionate contribution of individual factors to the evolution of opoka rocks, namely the source of silicic acid, the role of siliceous bios in the mobilization of dissolved silica, the nature and volume of terrigenous influx from the adjacent landmass, secondary changes and mineral formation, etc.

Keywords: opoka, silicites, opal-ST, opal, cristobalite, silicic rocks, silica cycle, Trans-Urals

Acknowledgements

The study was supported by the grant from the Russian Science Foundation 22-77-00056.

The author expresses his sincere gratitude to A.O. Konstantinov for help with illustrations.

The author expresses his deep gratitude for professional advice and assistance in the selection of literature to my colleague, Agata Jurkowska from Stanisław Staszic Academy of Mining and Metallurgy in Krakow (Poland), cooperation with whom in terms of studying opoka rocks was extremely fruitful and without whose professional advice this work would not take place.

Recommended citation: Smirnov P.V. (2024). Opoka: Polymorphic Composition, Genesis, Problems of Study. *Georesursy = Georesources*, 26(2), pp. 135–154. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.1>

References

Akhlestina E.F., Ivanov, A.V. (2000). Atlas of Cretaceous and Paleogene siliceous rocks of the Volga region. Saratov, 166 p. (In Russ.)

Akhlestina E.F., Ivanov, A.V. (2002). Silica accumulation models in the sea basins of the Lower Volga region. *Izvestiya of Saratov University*, 2(2), pp. 91–95. (In Russ.)

Aleksandrova G.N., Oreshkina T.V., Iakovleva A.I., Radionova, E.P. (2012). Late Paleocene-Early Eocene diatoms and dinocysts from biosiliceous facies of the middle Trans-Urals region. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 20(4), pp. 380–404. <https://doi.org/10.1134/S0869593812030021>

Amon E.O. (2018). Factors and conditions for the accumulation of biogenic silicites in the Paleogene basin of Western Siberia. *Byulleten' Moskovskogo obshchestva ispytatelei prirody = Bulletin of the Moscow Society of Natural Scientists*, 93(4), pp. 51–67. (In Russ.)

Arkhangelsky A.D. (1912). Upper Cretaceous deposits of Eastern European Russia. St.Petersburg, 631 p. (In Russ.)

- Balzer W., Erlenkeuser H., Hartmann M., Müller P.J., Pollehn, F. (1987). Diagenesis and exchange processes at the benthic boundary layer. Rumohr J., Walger E., Zeitschel B. (Eds.). *Seawater-Sediment Interactions in Coastal Waters*. Berlin, Springer, pp. 111–161. <https://doi.org/10.1029/LN013p0111>
- Barton D.C. (1918). Notes on the Mississippian chert of St. Louis area. *The Journal of Geology*, 26(4), pp. 361–374.
- Berger W.H., von Rad U. (1972). Cretaceous and Cenozoic sediments from the Atlantic Ocean. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 14, pp. 787–954.
- Bojanowski M.J., Dubicka Z., Minoletti F., Olszewska-Nejbert D., Surowski M. (2016). Stable C and O isotopic study of the Campanian chalk from the Mielnik section (Eastern Poland): signals from bulk rock, belemnite. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 465, pp. 193–211. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.10.032>
- Bramlette M.N. (1946). The Monterey Formation of California and the origin of its siliceous rocks: Professional Paper 212. Washington, DC: USGS, 57 p. <https://doi.org/10.3133/pp212>
- Brindley G.W. (1980). Quantitative X-ray analysis of Clays. Brindley G.W., Brown G. (Eds.). *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. London: Mineralogical Society, pp. 411–438.
- Brodskaia N.G. (1966). About three genetic types of siliceous rocks in geosynclinal formations in book: *Geochemistry of silicon*. Moscow: Nauka, pp. 394–401. (In Russ.)
- Bromley R.G. (1975). Trace fossils at omission surfaces. Frey R.W. (Ed.). *The Study of Trace Fossils*. Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 399–428. https://doi.org/10.1007/978-3-642-65923-2_18
- Cady S.L., Wenk H.R., Downing K.H. (1996). HRTEM of microcrystalline opal in chert and porcelainite from the Monterey Formation California. *American Mineralogist*, 81(11–12), pp. 1380–1395. <https://doi.org/10.2138/am-1996-11-1211>
- Calvert S.E. (1975). Deposition and diagenesis of silica in marine sediments. Hsü K.J., Jenkyns H.C. (Eds.). *Pelagic Sediments: On Land and under the Sea*, pp. 273–299. <https://doi.org/10.1002/9781444304855.ch12>
- Calvert S.E. (1977). Mineralogy of silica phases in deep-sea cherts and porcelainites. *Philosophical Transactions for the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 286, pp. 239–252.
- Clayton C.J. (1984). The Geochemistry of Chert Formation in Upper Cretaceous Chalk: PhD Thesis. London: King's College London, 394 p.
- Clayton C.J. (1986). The chemical environment of flint formation in Upper Cretaceous Chalks. *The Scientific Study of Flint and Chert: Proc. of the Fourth Int. Flint Symposium Held at Brighton Polytechnic*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, pp. 43–54.
- Conley D.J., Frings P.J., Fontorbe G., Clymans W., Stadmark J., Hendry K.R., Marron A.O., De La Rocha, C.L. (2017). Biosilicification drives a decline of dissolved Si in the oceans through geologic time. *Frontiers in Marine Science*, 4, 397. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00397>
- Curtis C.D., Coleman M.L., Love L.G. (1986). Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concretions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10), pp. 2321–2334. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90085-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90085-2)
- Curtis N.J., Gascooke J.R., Johnson M.R., Pring A. (2019). A review of the classification of opal with reference to recent new localities. *Minerals*, 9(5), 299. <https://doi.org/10.3390/min9050299>
- Curtis, N.J., Gascooke, J.R., Pring, A. (2021). Silicon-Oxygen Region Infrared and Raman Analysis of Opals: The Effect of Sample Preparation and Measurement Type. *Minerals*, 11, p. 173. <https://doi.org/10.3390/min11020173>
- Distanov U.G. (1976). Siliceous rocks of USSR. Kazan, 411 p. (In Russ.)
- Elzea J.M., Rice S.B. (1996). Tem and X-ray diffraction evidence for christobalite and tridymite stacking sequences in opal. *Clays and Clay Minerals*, 44, pp. 492–500. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440407>
- Fabricius I.L. (2007). Chalk: composition, diagenesis and physical properties. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 55, pp. 97–128.
- Fay-Gomord O., Descamps F., Tshibangu J.-P., Vandycke S., Swennen R. (2016). Unraveling chalk microtextural properties from indentation tests. *Engineering Geology*, 209, pp. 30–43. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2016.05.005>
- Flörke O.W. (1955). Zur frage des “Hoch-Cristobalit” in Opalen, Bentoniten und Glasern. *Neues Jahrbuch für Mineralogie (Abhandlungen)*, 149, pp. 523–336.
- Flörke O.W., Graetsch H., Martin B., Röller K., Wirth R. (1991). Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. *Neues Jahrbuch für Mineralogie (Abhandlungen)*, 163, pp. 19–42.
- Frings P.J., Clyman W., Fontorbe G., De La Rocha Ch.L., Conley D.J. (2016). The continental Si cycle and its impact on the ocean Si isotope budget. *Chemical Geology*, 425, 12–36. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.020>
- Frondel C. (1962). The system of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, Yale University, 1837–1892, Vol. III: The Silica Minerals. N. Y., London: Wiley, 346 pp.
- Gao P., S Lib S., Lashe G.G., Hed Z., Xiao X., Zhang D., Hao Y. (2020). Silicification and Si cycling in a silica-rich ocean during the Ediacaran-Cambrian transition. *Chemical Geology*, 552, 119787. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119787>
- Generalov P.P., Drozhshchikh N.B. (1987). Eocene opalites of Western Siberia. In: *Opalite of Western Siberia*. Tyumen, pp. 3–10. (In Russ.)
- Graetsch H., Gies H., Topalović I. (1994). NMR, XRD, and IR study on microcrystalline opals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21, pp. 166–175. <https://doi.org/10.1007/BF00203147>
- Grechin V.I. (1971). Miocene siliceous rocks of Western Kamchatka. *Litologiya i poleznye iskopaemye = Lithology and minerals*, (4), pp. 117–123. (In Russ.)
- Hesse R., Schacht U. (2011). Chapter 9 – Early diagenesis of deep-sea sediments. In: *Deep-Sea Sediments*. HüNeke H., Mudler T. (Eds.). *Developments in Sedimentology*. V. 63. Amsterdam: Elsevier, pp. 557–713. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53000-4.00009-3>
- Hesse R., Schacht U. (2011). Early diagenesis of deep-sea sediments. In: *Deep-Sea Sediments. Developments in Sedimentology* (Eds. Hüneke, H., Mudler, T.), 63. Elsevier, Amsterdam, pp. 557–713.
- Hurciewicz H. (1968). Siliceous sponges from the Upper Cretaceous of Poland; Part II, Monaxonina and Triaxonina. *Acta Palaeontologica Polonica*, 13, pp. 3–9.
- Il'icheva O.M. (2013). Structural state and transformation of silica forms in siliceous and zeolite-containing carbonate-siliceous rocks. Cand. Geol. and Mineral. Sci. Diss. Kazan, 155 p. (In Russ.)
- Jones B. (2021). Siliceous sinters in thermal spring systems: review of their mineralogy, diagenesis, and fabrics. *Sedimentary Geology*, 413, 105820. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2020.105820>
- Jones J.B., Segnit, E.R. (1971). The nature of opal. I. Nomenclature and constituent phases. I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18(1), pp. 57–68. <https://doi.org/10.1080/00167617108728743>
- Jurkowska A. (2016). Inoceramid stratigraphy and depositional architecture of the Miechów Synclinerium (Southern Poland). *Acta geologica Polonica*, 66(1), pp. 59–84. <https://doi.org/10.1515/agp-2015-0025>
- Jurkowska A. (2022). The biotic-abiotic control of Si burial in marine carbonate systems of the pre-Eocene Si cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 36, e2021GB007079. <https://doi.org/10.1029/2021GB007079>
- Jurkowska A., Barski M., Worobiec E. (2019b). The relation of the coastal environment to early diagenetic clinoptilolite (zeolite) formation – New data from the Late Cretaceous European Basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 524, pp. 166–182. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.03.025>
- Jurkowska A., Świerczewska-Gładysz E. (2020a). New model of Si balance in the Late Cretaceous epicontinental European Basin. *Global and Planetary Change*, 186, 103108. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.103108>
- Jurkowska A., Świerczewska-Gładysz E. (2020b). Evolution of Late Cretaceous Si cycling reflected in formation of siliceous nodules (flints and cherts). *Global and Planetary Change*, 195, 103334. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103334>
- Jurkowska A., Świerczewska-Gładysz E. (2022). Opoka – a mysterious carbonate-siliceous rock: an overview of general concepts. *Geology, Geophysics and Environment*, 48(3), pp. 257–278. <https://doi.org/10.7494/geol.2022.48.3.257>
- Jurkowska A., Świerczewska-Gładysz E., Bąk M., Kowalik S. (2019a). The role of biogenic silica in formation of Upper Cretaceous pelagic carbonates and its paleoecological implications. *Cretaceous Research*, 93, pp. 170–187. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2018.09.009>
- Kastner M., Keene J.B., Gieskes J.M. (1977). Diagenesis of siliceous oozes. – I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation – an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(8), pp. 1041–1059. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90099-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90099-0)
- Kazarinov V.P. (1958). Mesozoic and Cenozoic deposits of Western Siberia. Moscow, 322 p. (In Russ.)
- Kazarinov V.P., Bgatov V.I., Gurova T.N. et al. (1969). Weathering and lithogenesis. Moscow: Nedra, 456 p. (In Russ.)
- Keller M.A., Isaacs C.M. (1985). An evaluation of temperature scales for silica diagenesis in diatomaceous sequences including a new approach based on the Miocene Monterey Formation, California. *Geo-Marine Letters*, 5, pp. 31–35. <https://doi.org/10.1007/BF02629794>

- Kidder D.L., Erwin D.H. (2001). Secular distribution of biogenic silica through the Phanerozoic: Comparison of silica-replaced fossils and bedded cherts at the series level. *The Journal of Geology*, 109(4), pp. 509–522.
- Kitchell J.A., Clark D.L. (1982). Late Cretaceous–Paleogene paleogeography and paleocirculation: Evidence of north polar upwelling. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 40(1–3), pp. 135–65. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(82\)90087-6](https://doi.org/10.1016/0031-0182(82)90087-6)
- Krasny L.I., Zhamoyda A.I., Moiseeva A.I. (1962). On the relationship of the development of organisms with a silicon skeleton (radiolarians and diatoms) with tectonic and volcanic processes (on the example of the northwestern part of the Pacific belt). *Significance of the biosphere in geological processes: Questions of the relationship between paleontology and tectonics: Coll. papers*. Moscow, pp. 171–182. (In Russ.)
- Lancelot Y. (1973). Chert and Silica Diagenesis in Sediments from the Central Pacific. *Deep Sea Drilling Project Reports and Publications*, Vol. 17, pp. 377–405.
- Landmesser M. (1995). Mobilität durch Metastabilität: SiO₂ Transport und Akkumulation bei niedrigen Temperaturen. *Chemie der Erde*, 55(3), pp. 149–176.
- Lindgreen H., Jakobsen F. (2012). Marine sedimentation of nano-quartz forming flint in North Sea Danian chalk. *Marine and Petroleum Geology*, 38(1), pp. 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2012.08.007>
- Lynne B.Y., Campbell K.A. (2004). Morphologic and mineralogic transitions from opal-A to opal-CT in low-temperature siliceous sinter diagenesis, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal of Sedimentary Research*, 74, pp. 561–579. <https://doi.org/10.1306/011704740561>
- Lynne B.Y., Campbell K.A., James B.J., Browne P.R.L., Moore J. (2007). Tracking crystallinity in siliceous hot-spring deposits. *American Journal of Science*, 307(3), pp. 612–641. <https://doi.org/10.2475/03.2007.03>
- Machalski M., Malchuk O. (2016). Classic palaeontological sites in the Upper Cretaceous of western Ukraine: History of research and biostratigraphy. *Przegląd Geologiczny*, 64(8), pp. 570–576.
- Mackenzie F.T., Gees R. (1971). Quartz: Synthesis at earth-surface conditions. *Science*, 173, pp. 533–535. <https://doi.org/10.1126/science.173.3996.533>
- Madsen H.B., Stemmerik L. (2010). Diagenesis of flint and porcellanite in the Maastrichtian Chalk at Stevns Klint, Denmark. *Journal of Sedimentary Research*, 80(6), pp. 578–588. <https://doi.org/10.2110/jsr.2010.052>
- Malchuk O., Machalski M., Waksmundzki B., Duda, M. (2017). Shell ornament, systematic position and hatching size of *Epicymatoceras vaelsense* (Nautilida): New insights based on specimens in mould preservation from the Upper Cretaceous of Poland. *Cretaceous Research*, 80, pp. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2017.08.006>
- Maliva R.G., Siever R. (1989). Nodular chert formation in carbonate rock. *The Journal of Geology*, 97(4), pp. 421–433.
- Meister P., Chaplin B., Picard A., Meyer H., Fischer C., Rettenwander D., Amthauer G., Vogt Ch., Aiello I.W. (2014). Early diagenetic quartz formation at a deep iron oxidation front in the Eastern Equatorial Pacific – A modern analogue for banded iron/chert formations? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 137, pp. 188–207. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.035>
- Middleton H.A., Nelson C.S. (1996). Origin and timing of siderite and calcite concretions in late Palaeogene non- to marginal-marine facies of the Te Kuiti Group, New Zealand. *Sedimentary Geology*, 103(1–2), pp. 93–115. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(95\)00092-5](https://doi.org/10.1016/0037-0738(95)00092-5)
- Minde M.W., Wang W., Madland M.V., Zimmermann U., Korsnes R.I., Bertolino S.R.A., Andersen P.Ø. (2018). Temperature effects on rock engineering properties and rock-fluid chemistry in opal-CT-bearing chalk. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 169, pp. 454–470. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.072>
- Morey G.W., Fournier R.O., Rowe J.J. (1962). The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25° to 300° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26(10), pp. 1029–1043. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(62\)90027-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(62)90027-3)
- Muraviev V.I. (1983). Mineral Parageneses of Glauconite-Siliceous Formations. Moscow, 218 p. (In Russ.)
- Nesterov I.I., Smirnov P.V., Konstantinov A.O., Gursky H.-J. (2021). Types, features, and resource potential of Palaeocene–Eocene siliceous rock deposits of the West Siberian Province: A review. *International Geology Review*, 63(4), pp. 504–525. <https://doi.org/10.1080/00206814.2020.1719370>
- Oehler J.H. (1975). Origin and distribution of silica lepispheres in porcellanite from the Monterey Formation of California. *Journal of Sedimentary Research*, 45(1), pp. 252–257. <https://doi.org/10.1306/212F6D25-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Penman D.E. (2016). Silicate weathering and North Atlantic silica burial during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum. *Geology*, 44(9), pp. 731–734. <https://doi.org/10.1130/G37704.1>
- Peryt D. (2000). O wieku opok z Piotrowina nad Wisłą, Polska Środkowa. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 393, pp. 81–94.
- Pomerol B., Aubry M.B. (1977). Relation between Western European chalks and opening of the North Atlantic. *Journal of Sedimentary Research*, 47(3), pp. 1027–1035. <https://doi.org/10.1306/212F72CF-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Požaryska K. (1952). The sedimentological problems of Upper Maastrichtian and Danian of the Pulawy Environment (Middle Vistula). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 81, pp. 1–104.
- Požaryski W. (1960). An outline of stratigraphy and palaeogeography of the Cretaceous in the Polish Lowland. *Prace Instytutu Geologicznego*, 30, pp. 377–418.
- Pusch G.G. (1833). Geognostische Beschreibung von Polen, so wie der übrigen Nordkarpathen–Länder. Stuttgart; Tübingen: J.G. Cotta'schen Buchhandlung, T. 1, 358 S.
- Pusch G.G. (1836). Geognostische Beschreibung von Polen, so wie der übrigen Nordkarpathen–Länder. Stuttgart; Tübingen: J.G. Cotta'sche Buchhandlung, T. 2, 707 S.
- Racki G., Cordey F. (2000). Radiolarian palaeoecology and radiolarites: is the present the key to the past? *Earth-Science Reviews*, 52(1–3), pp. 83–120. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00024-6](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00024-6)
- Remin Z. (2018). Understanding coleoid migration patterns between eastern and western Europe e belemnite faunas from the upper lower Maastrichtian of Hrebenne, Southeast Poland. *Cretaceous Research*, 87, pp. 368–384. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2017.06.010>
- Riech V., von Rad U. (1979). Eocene porcellanites and Early Cretaceous cherts from the Western North Atlantic Basin. *Initial Report of Deep-Sea Drilling Project*, 43, pp. 437–455.
- Rodgers K.A., Browne P.R.L., Buddle T.F., Cook K.L., Greatrex R.A., Hampton W.A., Herdianita, N.R., Holland G.R., Lynne B.Y., Martin R., Newton Z., Pastars, D., Sannazarro, K.L., Teece, C.I.A. (2004). Silica phases in sinters and residues from geothermal fields of New Zealand. *Earth Science Review*, 66(1–2), pp. 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2003.10.001>
- Rutkowski J. (1965). Senonian in the area of Miechów, southern Poland. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 35, pp. 3–53.
- Samoilov Ya.V., Rozhkova E.V. (1925). Deposits of silica of organogenic origin (siliceous bioliths – silicobioliths). Moscow, p. 71. (In Russ.)
- Senkovsky Ju.N. (1977). Lithogenesis of the siliceous strata of the southwestern USSR. Kiev: Naukova dumka, 128 p. (In Russ.)
- Shumenko S.I. (1978). Nanopetrography of tripolite and opoka in connection with the issue of their genesis. *Doklady Academy of Sciences*, 240(2), pp. 427–430. (In Russ.)
- Sidorenkov, A.I., Zarubko N.S., Samoshkin A.A. (1985). Model of the mechanism of formation of tripolite and opoka. *Complex development of mineral resources of Western Siberia*. Tyumen: ZapSibNIGNI, pp. 46–63. (In Russ.)
- Siemiradzki J. (1905). O utworach górnokredowych w Polsce. *Kosmos*, 30, pp. 471–492.
- Siever R. (1991). Silica in the oceans: Biological-geochemical interplay. Schneider S.H., Boston P.J. (Eds.). *Scientists on Gaia*. Cambridge, MA: MIT Press, pp. 287–295.
- Smirnov P.V., Konstantinov A.O. (2017). Biogenic siliceous accumulation in Early Paleogene marine basins of Western Siberia: Factors and stages. *Litosfera*, 17(4), pp. 26–47. (In Russ.)
- Smirnov P.V., Konstantinov A.O., Gursky H.-J. (2017). Petrology and industrial application of main diatomite deposits in the Transuralian region (Russian Federation). *Environmental Earth Sciences*, 76, 682.
- Smirnov, P.V. (2017). Preliminary results of revision of mineral-raw material base of opal-cristobalite rocks in middle Trans-urals). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University: Geo Assets Engineering*, 328, pp. 28–37. (In Russ.)
- Smith D.K. (1998). Opal, cristobalite and tridymite: Noncrystallinity versus crystallinity, nomenclature of the silica minerals and bibliography. *Powder Diffraction*, 13(1), pp. 2–19. <https://doi.org/10.1017/S0885715600009696>
- Smoleński J. (1906). Dolny senon w Bonarce. 1. Głównogi i inoceramy. *Rozprawy Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Akademii Umiejętności, Seryi B*, 46, 47 p.
- Strakhov N.M. (1963). Types of lithogenesis and their evolution in the history of the Earth. Moscow, 536 p. (In Russ.)
- Strakhov N.M. (1965). Problems of sedimentary rock formation in the coverage of V.P. Kazarinov. *Lithology and mineral resources*, 6, pp. 91–105. (In Russ.)

- Strelchik N.V. (2004). Peculiarities of composition and formation of upper cretaceous carbonate-siliceous rocks of the Stalnoye deposit in the east of Belarus. *Litosfera*, 1(20), pp. 69–76. (In Russ.)
- Sujkowski Z. (1926). Sur le Jurassique, le Cretace' et le Quaternaire des environs de Wolbrom. *Sprawozdania Polskiego Instytutu Geologicznego*, 3, pp. 382–467.
- Sujkowski Z. (1931). Petrografia kredy Polski. Kreda z głębokiego wiercenia w Lublinie w porównaniu z kredą, niektórych innych obszarów Polski. *Sprawozdania Państwowego Instytutu Geologicznego*, 6, pp. 485–628.
- Tarr W.A. (1917). Origin of chert in the Burlington Limestone. *American Journal of Sciences*, 44, pp. 409–452.
- Tréguer P.J., Sutton J.N., Brzezinski M., Charette M.A., Devries T., Dutkiewicz S., Ehlert C., Hawkings J., Leynaert A., Liu S.M., Llopis Monferrer N., López-Acosta M., Maldonado M., Rahman S., Ran L., Rouxel O. (2021). Reviews and syntheses: The biogeochemical cycle of silicon in the modern ocean. *Biogeosciences*, 18, pp. 1269–1289. <https://doi.org/10.5194/bg-18-1269-2021>
- Trubin Ya.S., Yan P.A. (2020). Fossil burrows of Thalassinoides in the opoks of the Serov Formation (Middle Trans-Urals, Upper Paleocene). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University: Geo Assets Engineering*, 331(6), pp. 32–40. (In Russ.) <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/6/2672>
- Tsekhovskiy Y.G. (2015a). Sedimentogenesis and geodynamics in the Cretaceous-Paleogene boundary at the epoch of continental peneplanation. Article 1. Central and Eastern Eurasia. *Litosfera*, 1, pp. 5–23. (In Russ.)
- Tsekhovskiy Y.G. (2015b). Sedimentogenesis and geodynamics in the Cretaceous-Paleogene boundary at the epoch of continental peneplanation. Article 2. Platforms and mobile belts. *Litosfera*, 2, pp. 5–16. (In Russ.)
- Tsekhovskiy Y.G. (2017a). The participation of volcanism and hydrothermal in platform sedimentation of the boundary Cretaceous-Paleogene era of destructive tectogenesis in Central Eurasia. Article 1. Paleogeography, products of volcanism and hydrothermal activity. *Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Geological series*, 92(4), pp. 34–48. (In Russ.)
- Tsekhovskiy Y.G. (2017b). The participation of volcanism and hydrothermal in platform sedimentation of the boundary Cretaceous-Paleogene era of destructive tectogenesis in Central Eurasia. Article 2. features of platform sedimentation. *Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Geological series*, 92(6), pp. 3–13. (In Russ.)
- Ushatinskii I.N. (1987). Composition and formation conditions of silica formations of West Siberia syncline, in West Siberian opalites. Tyumen: ZapSibNIGNI, pp. 39–48. (In Russ.)
- Ushatinskii I.N., Gavrilova L.M. (1985). Material composition and silica phases of siliceous rocks on Cenozoic and Mesozoic of Western Siberia. Complex development of mineral resources of Western Siberia. Tyumen: ZapSibNIGNI, 197, pp. 10–15. (In Russ.)
- Volokhin Yu.G. (2013). Mesozoic and Cenozoic silica accumulation in the marginal basins of eastern Asia. Vladivostok: Dal'nauka, 434 p. (In Russ.)
- Wetzel A., Allia V. (2000). The significance of hiatus beds in shallow-water mudstones: An example from the Middle Jurassic of Switzerland. *Journal of Sedimentary Research*, 70(1), pp. 170–180. <https://doi.org/10.1306/2DC40908-0E47-11D7-8643000102C1865D>
- Williams L.A., Crerar D.A. (1985). Silica diagenesis; II. General mechanisms. *Journal of Sedimentary Research*, 55(3), pp. 312–321. <https://doi.org/10.1306/212F86B1-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Williams L.A., Parks G.A., Crerar D.A. (1985). Silica diagenesis; I. Solubility controls. *Journal of Sedimentary Research*, 55(3), pp. 301–311. <https://doi.org/10.1306/212F86AC-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Wise S.W. Jr., Kelts K.R. (1972). Inferred diagenetic history of a weakly silicified deep-sea chalk. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 22, pp. 177–203.
- Wise S.W. Jr., Weaver F.M. (1974). Chertification of oceanic sediments. *Hsü, K.J., Jenkyns, H.C. (Eds.) Pelagic Sediments: On Land and under the Sea*. Int. Assoc. Sedimentolog., Spec. Publ., 1, pp. 301–326. <https://doi.org/10.1002/9781444304855.ch13>
- Yool A., Tyrrell T. (2003). Role of diatoms in regulating the ocean's silicon cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(4), 1103. <https://doi.org/10.1029/2002gb002018>
- Zejszner L. (1847). Ogniwa formacji kredy, czyli opoki Wyżyny Krakowskiej. *Przegląd Naukowy*, 1(7), s. 191–201; 1(8), pp. 223–234.
- Zijlstra J.J.P. (1987). Early diagenetic silica precipitation, in relation to redox boundaries and bacterial metabolism in late Cretaceous chalk of the Maastrichtian type locality. *Geologie en Mijnbouw*, 66, pp. 343–355.
- Zijlstra J.J.P. (1994). Sedimentology of the Late Cretaceous and Early Tertiary (Tuffaceous) Chalk of Northwest Europe. *Geologica Ultraiect*, 119, pp. 1–192.
- Zorina S.O., Afanas'eva, N.I. (2015). “Camouflaged” pyroclastic material in the Upper Cretaceous-Miocene deposits of the southeastern East European Craton. *Dokl. Earth Sc.*, 463, pp. 770–772. <https://doi.org/10.1134/S1028334X15080085>
- Zorina S.O., Afanas'eva N.I., Zhabin A.V. (2012). Traces of pyroclastics in Santonian-Campanian deposits (“Vishnevoje” section, the Middle Volga). *Litosfera*, 3(3), pp. 3–13. (In Russ.)

About the Author

Pavel V. Smirnov – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy),
Leading Researcher, Tyumen Scientific Center of the Siberian
Branch of the Russian Academy of Sciences
86, Mal'gina st., Tyumen, 625026, Russian Federation
e-mail: geolog.08@mail.ru

Manuscript received 14 June 2023;

Accepted 14 February 2024; Published 30 June 2024