

Оценка микроэлементного состава сланцевых формаций

С.А. Пунанова^{1*}, Д. Нукунов^{2**}

1 – Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва, РФ;

2 – ТОО «Kaz-Waterhunters», г. Актау, Республика Казахстан

e-mail: *punanova@mail.ru, **nukenov_d@mail.ru

Аннотация. Отмечены высокие концентрации потенциально токсичных элементов (ПТЭ), содержащихся в сланцевых формациях и сланцевых углеводородах (УВ) и переходящих в окружающую среду. Приведено сопоставление средних содержаний микроэлементов (МЭ) в сланцах различных бассейнов мира; охарактеризованы концентрации ряда элементов, значительно превышающие кларковые содержания для глинистых пород: в Кендерлыкских сланцах Республики Казахстан, в доманиковых отложениях Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна (НГБ), некоторых американских формациях (Барнетт, Грин Ривер), в менилитовых сланцах Польши и др. Поступление ПТЭ в окружающую среду значительно увеличивается в результате теплового воздействия на пласт, при разработке сланцевых формаций, а также при некоторых процессах переработки УВ, создавая экологические риски. Это подтверждается как природными наблюдениями, так и лабораторными исследованиями.

Ключевые слова: сланцевые формации, углеводороды, микроэлементы, потенциально токсичные элементы, глинистые породы, кларковые содержания.

Для цитирования: Пунанова С.А., Нукунов Д. Оценка микроэлементного состава сланцевых формаций // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Вып. 1(24). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-24.art5>

Введение

Сланцы являются породами смешанного литологического состава, состоят из алевроитовой и пелитовой фракций, обладают сланцеватостью и высоким содержанием органического вещества (ОВ). Проницаемость сланцев, как правило, ниже 1 мД, минимально 0,01–0,001 мД. Горючий сланец – это осадочная горная порода, глинистая, известковистая, кремнистая, тонкослоистая. ОВ аквагенное, стадия преобразованности не превышает начальной мезокатагенетической, оно мало растворимо в низкокипящих органических растворителях, но генерирует значительное количество жидких органических продуктов при термической деструкции. Горючие сланцы известны в породах фанерозоя многих стран мира. Черные сланцы – это тонкоплитчатые тонкозернистые осадочные горные породы, ОВ сапропелевого типа более высокой стадии преобразования. Содержание ОВ в черных сланцах ниже, чем в горючих сланцах, и составляет от 8 до 20%. Количество глинистой фракции, как правило, не превышает 30% объемных [1–3]. При содержании ОВ ниже 8% черные сланцы переходят в разряд

обычных глинистых или глинисто-карбонатных пород. Именно черные сланцы, называемые еще доманикитами, по представлениям геохимиков, – типичные нефтематеринские свиты. В мире известны многочисленные аналоги классического типа черносланцевых нефтематеринских формаций: доманикиты – доманиковый горизонт (среднефранский ярус верхнего девона) Волго-Уральского и Тимано-Печорского нефтегазоносных бассейнов (НГБ); бажениты – верхнеюрско-нижнемеловые отложения баженовской свиты или ее возрастных аналогов в Западной Сибири, киммерийские глины бассейна Северного моря, менилитовые сланцы олигоценного возраста Северо-Предкарпатского НГБ в Польше и Западной Украине, в США – свиты Баккен, Барнетт, формации Грин Ривер бассейна Юинта, свита Монтерей (кремнистые глины Калифорнийского бассейна), свита Ла Луна Маракаибо (Венесуэла) и др.

Отмечено, что для черносланцевых формаций характерны чрезвычайно низкие темпы седиментации (т.е. условия резкой недокомпенсации) и фоссилизация ОВ органомонтмориллонитовыми соединениями в относительно глубоководных морях или внутриконтинентальных бассейнах [4]. В разрезе они образуют маломощные (первые десятки м) и однородные пачки, распространенные на огромных площадях с ОВ до 20%. Наиболее благоприятные условия для формирования сланцевых формаций, по А.Ф. Сафронову [5], связаны с зонами перехода от континента к океану. В пределах этой зоны в ходе ее эволюции происходила смена рифтового режима режимом формирования континентальной окраины. Именно здесь происходило накопление огромных масс фито- и зоопланктонного ОВ с элементами бентоса. Наиболее продуктивными являются зоны апвеллинга (подъем глубинных холодных вод к поверхности), где отмечается уникальная обогащенность отложений ОВ ($300 \text{ г } C_{\text{орг}}/\text{м}^2$ в год), например, над континентальным шельфом западного побережья Американского и Африканского континентов. При этом процессе происходило внедрение богатых питательными солями растворов в бассейн седиментации, в результате чего наблюдалась вспышка развития планктона и другого биоса. Как считают [4], резкая обогащенность доманикитов микроэлементами (МЭ) обусловлена длительным соприкосновением осадков с морскими водами – источниками этих элементов, интенсивным диагенезом, в том числе сульфидообразованием, высокой сорбционной и консервирующей способностью органомонтмориллонитовых соединений. Именно в диагенезе в гуминовых кислотах помимо органических соединений, видимо, концентрируются тяжелые металлы U, V, Cu, Ni и др. [6].

Обогащенность сланцевых формаций микроэлементами

Рассмотрим и оценим более детально содержание МЭ в черных и горючих сланцах. В ОВ доманиковых отложений Волго-Урала концентрации металлов достигают промышленных рудных значений (в г/т): V – 1400–1700, Ni – 1200–435; Cu – 7,3; Cr – 5,8; Mo – 2,2; Co – 0,4; Pb – 0,2 [4]. Подсчитанные авторами концентрации МЭ в золах нафтидов, генерированных доманикитами, и в самих сланцевых толщах доманика Восточно-Европейской платформы, которые являются промышленным объектом комплексного освоения УВ сырья и металлов, показаны на рис. 1. Керогеновые фракции глинисто-сланцевых доманиковых формаций Урало-Поволжья несут высокую нагрузку в плане рудоносности.

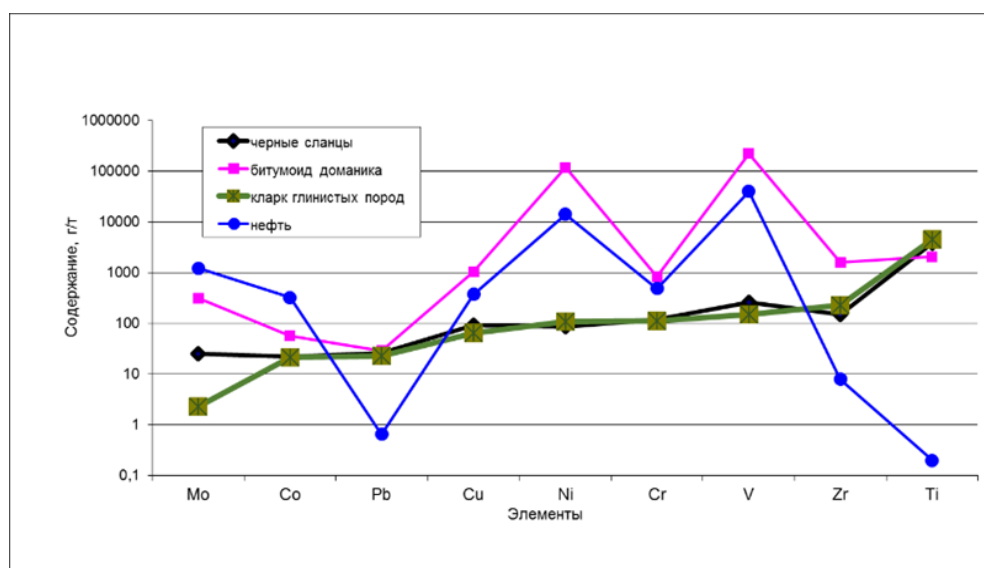


Рис. 1. Сопоставление распределения МЭ в золе битумоидов и нефтей доманика Волго-Урала с черными сланцами мира и кларками глинистых пород (по аналитическим данным [7–9]); ранжировано по кларковым содержаниям элементов в глинистых породах

Наиболее детально авторами было проанализировано распределение средних содержаний МЭ в сланцах Кендерлыкского месторождения Республики Казахстан, что связано с началом сланцевых проектов в Республике Казахстан и большой заинтересованностью исследователей Казахстана в получении из сланцев комплексного сырья [10, 11]. Проведен сравнительный анализ распределения средних содержаний МЭ в сланцах Кендерлыкского месторождения с составом МЭ в сланцевых месторождениях бывшего СССР (по аналитическим данным [1]) и кларковыми содержаниями элементов в глинистых породах (рис. 2). Анализ показал, что кендерлыкские сланцы содержат

большой комплекс элементов в повышенных концентрациях. По сравнению с усредненным составом горючих сланцев бывшего СССР казахстанские кендерлыкские сланцы обогащены МЭ. Так, сумма всех идентифицированных элементов составила 2110 г/т, $\sum (Mo, Pb, Zn)$ равна 120 г/т, $\sum (V, Ni, Cr)$ достигает 190 г/т. В сланцах бывшего СССР эти цифры значительно ниже и соответственно составляют (г/т): 1063; 90 и 170. Концентрации Ag, Be, Sc, Pb, Zn, La, Mn и Ti в кендерлыкских сланцах значительно выше, чем в сланцах бывшего СССР. В сланцах этого месторождения содержания Ba, Zn и V ≥ 100 г/т, концентрация Ti достигает 4000 г/т, а Mn – 4500 г/т. А по сравнению с глинистыми породами (кларковыми содержаниями) такие элементы, как Ag, Hg, Mo, Sc, Mn, Zn, V, Ti, содержатся в кендерлыкских сланцах в более высоких концентрациях. В горючих сланцах Байхожинского месторождения отмечаются высокие содержания Re – редкоземельного металла, широко применяемого в катализаторах и тугоплавких сплавах.

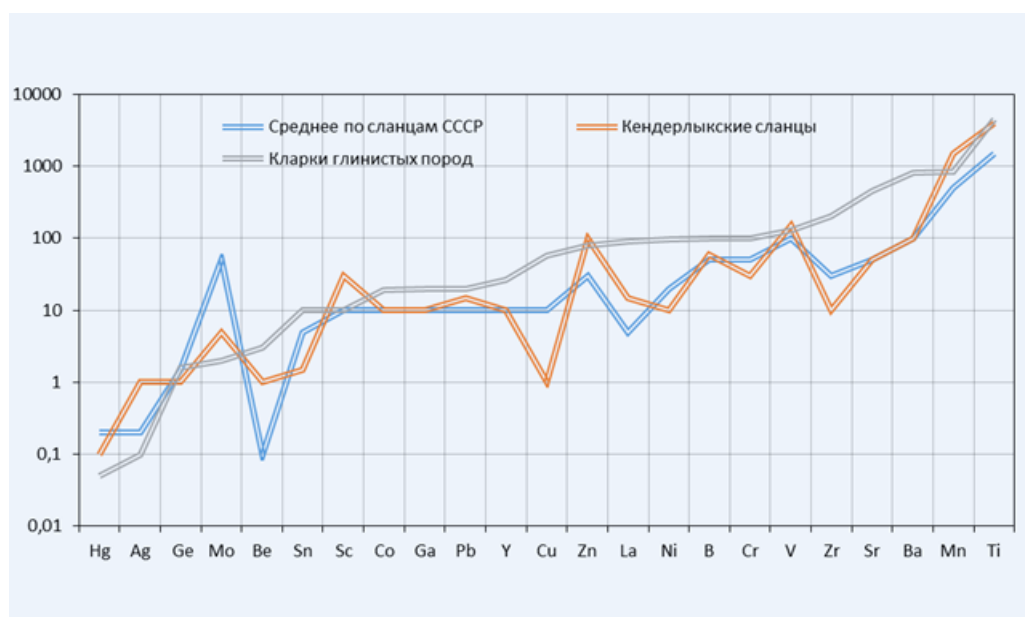


Рис. 2. Сравнение усредненных содержаний микроэлементов (г/т) в сланцах бывшего СССР, кендерлыкских сланцах Республики Казахстан и кларков глин; кривые ранжированы по кларкам глинистых пород

Анализ содержаний большой группы МЭ в сланцах формации Барнетт (США) также указывает на высокие концентрации в них целого ряда токсичных элементов: V, Ni, Rb, Fe, Ti (рис. 3). Причем отмечаются более высокие концентрации МЭ в отложениях Нижнего и Верхнего Барнетта, обогащенных ОВ, по сравнению с известковыми разностями Среднего Барнетта (рис. 4).

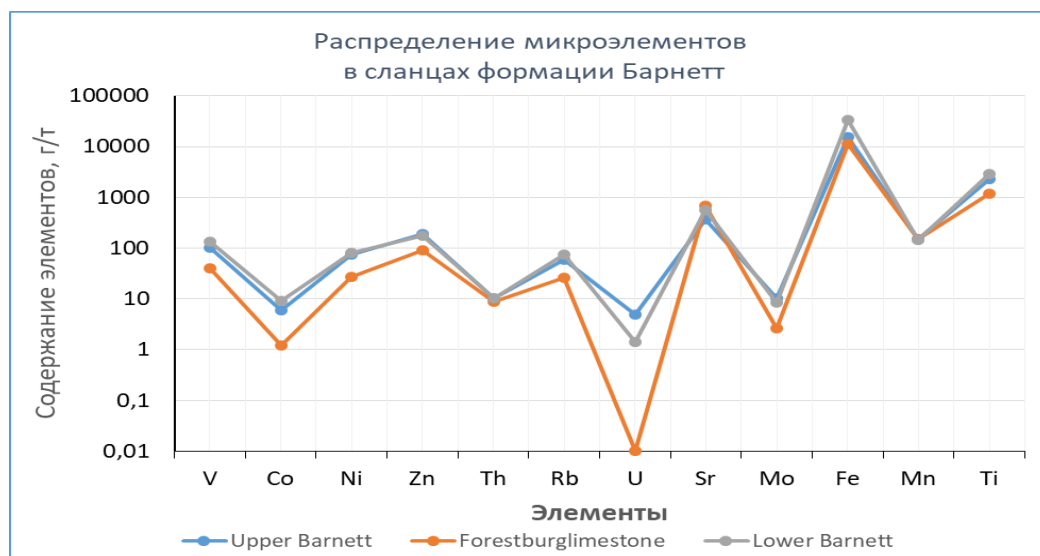


Рис. 3. Распределение микроэлементов в сланцах Нижнего, Среднего (известковая формация) и Верхнего Барнетта (по аналитическим данным [12])

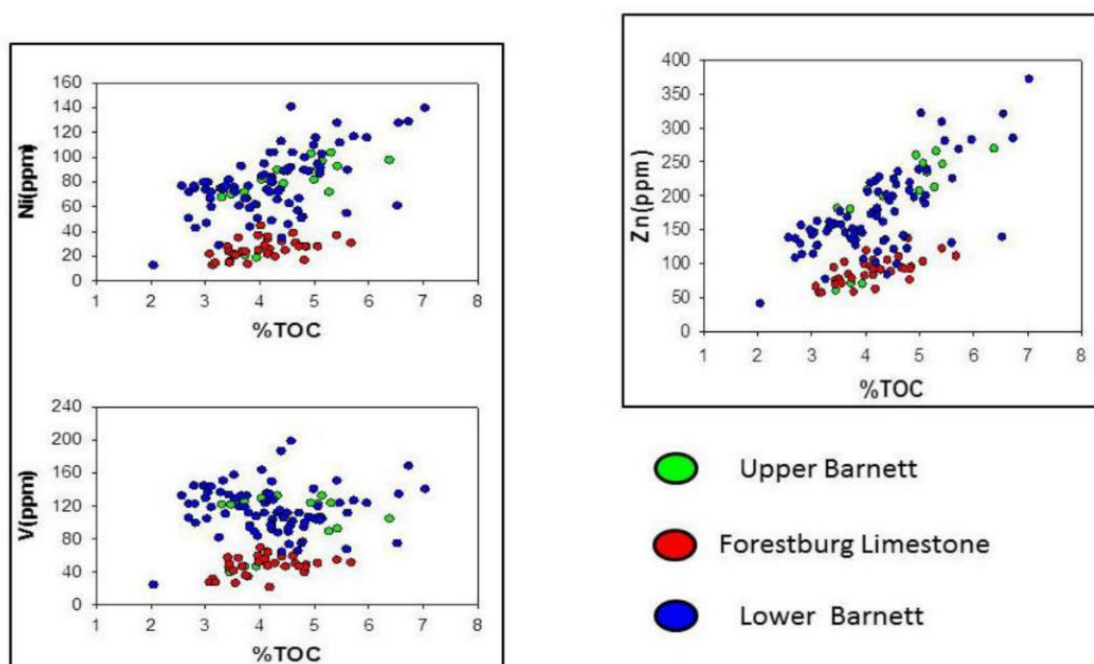


Рис. 4. Корреляционная зависимость содержаний Ni, V и Zn от содержания ТОС в сланцах Нижнего, Среднего (известковая формация) и Верхнего Барнетта [12]

Прямая корреляционная зависимость (см. рис. 4) между содержаниями V, Ni, Zn и величиной органического углерода (ТОС) в сланцах глинистого состава Верхнего и Нижнего Барнетта проявляется значительно по сравнению со сланцами карбонатного состава Среднего Барнетта.

На рис. 5 показаны концентрации элементов в менилитовых сланцах польских Карпат и формации Грин Ривер США в сравнении с кларковыми содержаниями элементов в глинистых породах (по аналитическим данным [1, 9]). Представленные данные свидетельствуют о повышенных содержаниях Zr, Zn, Cu, Pb, Mo, Ag и V в менилитовых сланцах Польши – они выше, чем кларки глин; в сланцах Грин-Ривер к таким элементам относятся Sr, Cr, Pb, Mo и Ag. Основные породообразующие элементы Ti, Mn, Ba имеют более высокие концентрации в глинах.

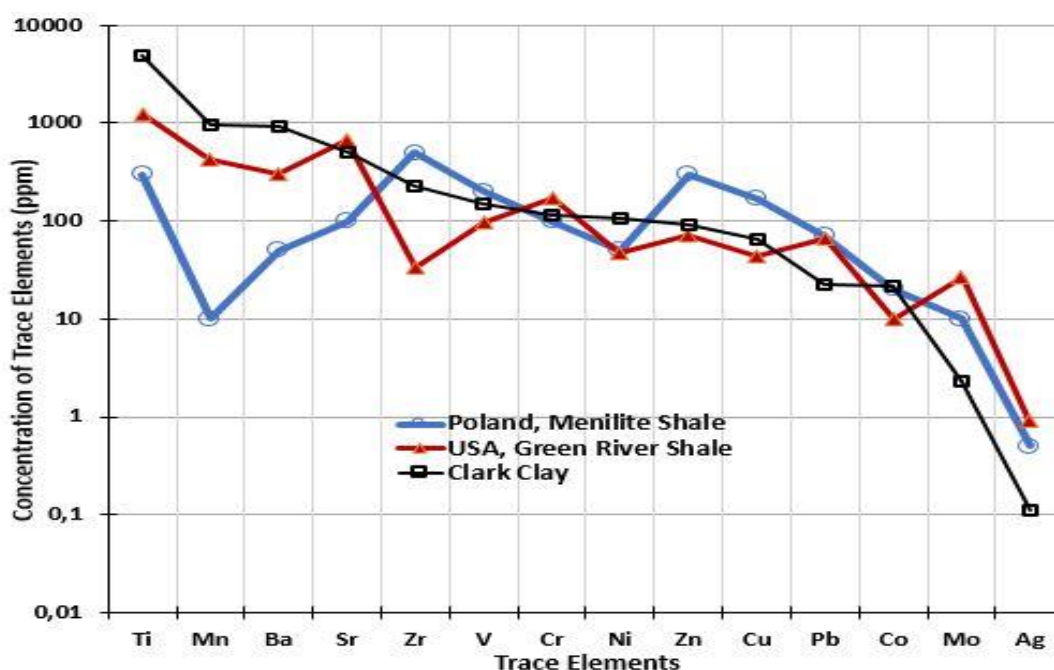


Рис. 5. Концентрация микроэлементов в сланцах различных регионов, г/т (ppm)

В глинисто-кремнистых разностях пород верхнеюрско-нижнемелового возраста баженовской свиты Западно-Сибирского НГБ, по данным [13], содержатся повышенные концентрации (в г/т): Au (0,035–0,02), Pt (0,013–0,005), Ni (336,7, что в 5,3 раза превышает встречающиеся значения для обычных глинистых пород), Mo (264,5, превышение в 9 раз), Co (30,3, превышение в 2,6 раза), U (66,5), Th (5,0), K (0,81). Исследованные отложения сланцев характеризуются наиболее высоким содержанием органического углерода и пирита, как показателями восстановительного режима, при пониженном содержании глинистого материала и являются металлоносными. В настоящее время проводятся геохимические исследования по изучению высокоуглеродистых пород куонамской горючесланцевой формации глинисто-карбонатного и кремнисто-карбонатно-глинистого

состава, развитой на востоке Сибирской платформы в разрезе кембрийской части осадочного чехла. Установлено, что горючие сланцы характеризуются высоким содержанием МЭ: Mo, U, Cu, V, Ni, Co, Cr, Sr, Ba и др., и могут рассматриваться как комплексное энергетическое и минеральное сырье [14]. И.Н. Зуева и др. [14] приводят высокие цифры содержания ванадия, геохимический фон пород исследуемой толщи по этому элементу оценивается в 220 г/т. В высокоуглеродистых породах бороулахского горизонта содержание V составляет 2277 г/т. Средние концентрации V, Ni и Mo достигают, соответственно, 1500, 230 и 100 г/т, повышаясь в бороулахском «металлоносном» горизонте примерно в полтора раза. В краевой части прогиба (р. Джелинда) средние концентрации этих же металлов, соответственно, равны 811, 123 и 96 г/т.

Ранее авторами были рассчитаны коэффициенты концентрации (на всю массу Q_i и на минеральное вещество – золу Q_i^A), представляющие отношение содержаний элемента в сланцах к его кларку (K) в глинах, позволяющие оценить процессы их концентрирования в сланцах [15, 16]. В табл. 1 приведены типоморфные элементы (по [17] – это элементы, для которых $Q_i > K$) в сланцах различных регионов (по аналитическим данным [1]).

Наиболее высокие содержания МЭ установлены для горючих сланцев Средней Азии. На Байсунском месторождении (палеоген) содержания большого количества элементов: Yb, Co, Be, Ni, V, Ag, Mo, Re (в расчете на сухое вещество сланца) превышают их кларки, причем величины Q_i достигают очень больших значений: для Re – 500, для Mo – 692, для Ag – 143. Общая сумма МЭ составляет 5–7 кг/т. Несколько ниже, но также очень высоки величины Q_i для сузакского сланца (Таджикистан, ордовик). В этих сланцах содержания Zn, V, Ni, Ag и Mo также значительно выше кларков. Максимальные величины Q_i характерны для Ag – 71 и Mo – 461. Сланцы Украины и Белоруссии содержат меньшее количество типоморфных элементов в расчете на сухое вещество, а сланцы Новодмитровского месторождения вообще таковых не обнаруживают. При пересчете на золу (минеральное вещество) большее количество МЭ попадает в ранг типоморфных, так как величины Q_i^A становятся значительно выше. Так, на Байсунском месторождении Q_i^A для Mo составляет 1225, для Ag – 253, для Re – 885, а в сланцах из сузакского горизонта величины Q_i^A для Mo равны 816, а для Ag – 126. Содержания Re также очень высоки (в золе и на сухой вес) в кукурситах Прибалтики и горючих юрских сланцах Волжско-Печорской провинции, достигая величин, соответственно, 885 и 500 (Q_i^A)

Таблица 1

Классификация типоморфных МЭ в сланцах различных регионов

Месторождение, регион, возраст	Типоморфные МЭ	
	на сухую массу $Q_i > 1,4$	на минеральное вещество $Q_i^A > 2,0$
Прибалтийский бассейн (кукерситы), ордовик	Sc, Ag, Mo, Hg, Re	Sc, Ag, Mo , Hg, Re
Волжско-Печорская провинция, юра	Zn, Pb, Hg, Mo, Ag, Sc, Re	Mn, Ge, Zn, <i>Pb</i> , Hg, Mo, Ag , Sc, Re
Минелитовые сланцы Карпат, палеоген	V, Zn, Pb, Cu, Mo, Ag	Zn, <i>Pb</i> , Cu, Mo, Ag
Болтышское месторождение (Украина), палеоген	Zr, Sn, Pb, Sc	Ge, Zr, Sn, <i>Pb</i> , Sc
Новодмитровское месторождение (Украина), палеоген	–	–
Туровское месторождение (Белоруссия), девон	Ag, Mo, Pb, W	Ag, Mo, Pb, W
Байсунское месторождение (Узбекистан), палеоген	Pb, Ga, Ge, Cr, Yb, Co, Be, Ni, V, Ag, Re, Mo	<i>Pb</i> , Ga, Ge, Cr, Yb, Co, Be, Ni, V, Ag, Re, Mo
Сузакский горизонт (Таджикистан), палеоген	Cr, Co, Ga, Pb, Cu, Ge, Zn, V, Ni, Ag, Mo	Cr, Co, Ga, <i>Pb</i> , Cu, Ge, Zn, V, Ni, Ag, Mo
Кендерлыкское месторождение (Казахстан), карбон	Mn, Mo, Hg, Ag, Sc	Sn, Mn, Mo , Hg, Ag, Sc

Примечания. Жирным шрифтом выделены типоморфные элементы в расчете на минеральное вещество сланцев практически всех бассейнов: **Mo, Ag**; курсивом – многих: *Sc, Pb*. МЭ показаны в порядке возрастания величины Q_i и Q_i^A .

Сопоставление содержаний МЭ в сланцах различного возраста показывает, что четкой связи с возрастом сланценосных формаций выявить не удастся. Это объясняется влиянием других факторов, а именно фациальным типом осадков и геоструктурным положением сланценосного бассейна. Максимальное содержание МЭ в горючих сланцах часто приурочено к платформенным формациям (битуминозным породам доманика Русской платформы, баженовской свите Западной Сибири), однако и некоторые глинисто-сланцевые формации геосинклинальных областей также могут быть обогащены МЭ (Байсунское месторождение Узбекистана, сузакские сланцы Таджикистана). Такая приуроченность повышенных концентраций МЭ в каустобиолитах связана с тем, что именно в указанных бассейнах или их частях создавались благоприятные возможности как для сингенетического (с максимальным проявлением транспортных, ресурсных, барьерных, средообразующих и других функций живого и органического вещества), так и для эпигенетического (температурные, гидротермальные, геодинамические) накопления МЭ

в изученных каустобиолитах [3, 8, 18, 19]. Стоит обратить внимание на связь концентраций МЭ в черных сланцах со степенью преобразованности исходного ОВ. О стадийности нефтеобразования и характере накопления МЭ в ОВ разной стадии преобразованности свидетельствуют данные о содержании МЭ в отложениях доманикового типа различных регионов [4]. Сравнение компонентного (табл. 2) и МЭ составов (рис. 6) битумоидов из отложений кремнисто-карбонатного доманика Русской платформы, кремнисто-глинистых отложений баженовской свиты Среднего Приобья и кумской свиты Предкавказья, в которых, по данным С.Г. Неручева и др. [7], нефтеобразование происходило на разных глубинах и при различных палеотемпературах, свидетельствует о различных тенденциях накопления МЭ и о возможных их потерях при высоких температурах.

Таблица 2

Градации катагенеза и компонентный состав битумоидов из отложений доманикового типа [4]

Площадь, скважина, свита	Градации катагенеза	Глубина, км	Состав битумоидов, %			
			Масла	Смолы бензольные	Смолы спиртобензольные	Асфальтены
Уральминская, 740; Холмовская, 719; доманиковая	МК ₁	2,0	18,7	22,5	25,7	33,1
			20,6	27,9	20,6	30,7
Салымская, 83; баженовская	МК ₁ –МК ₂	2,0–3,0	53,8	21,8	10,4	13,9
Лёвкинская, кумская	Конец МК ₂	4,4–4,8	63,2	17,71	12,3	5,9

Элементы группы V, Ni, Mo, Ti, Cr, Zr, накапливающиеся в тяжелых асфальтово-смолистых компонентах, содержатся в высоких концентрациях в битумоидах из доманиковых отложений Волго-Урала, наименее преобразованных ОВ (на площадях Уральминская и Холмовская). С увеличением стадий катагенеза и глубин залегания концентрация этих элементов в битумоидах уменьшается (на Салымской площади Западной Сибири в баженовских отложениях и на Лёвкинской площади Западного Предкавказья в битумоидах кумских отложений). Вторую группу элементов составляют те, что связаны с более легкими фракциями нефтей, – Zn, Cu, Pb, они имеют обратную тенденцию накопления в ОВ различных стадий преобразования. ОВ отложений кумской свиты на Лёвкинской площади Предкавказья обогащено в большей степени этими элементами.

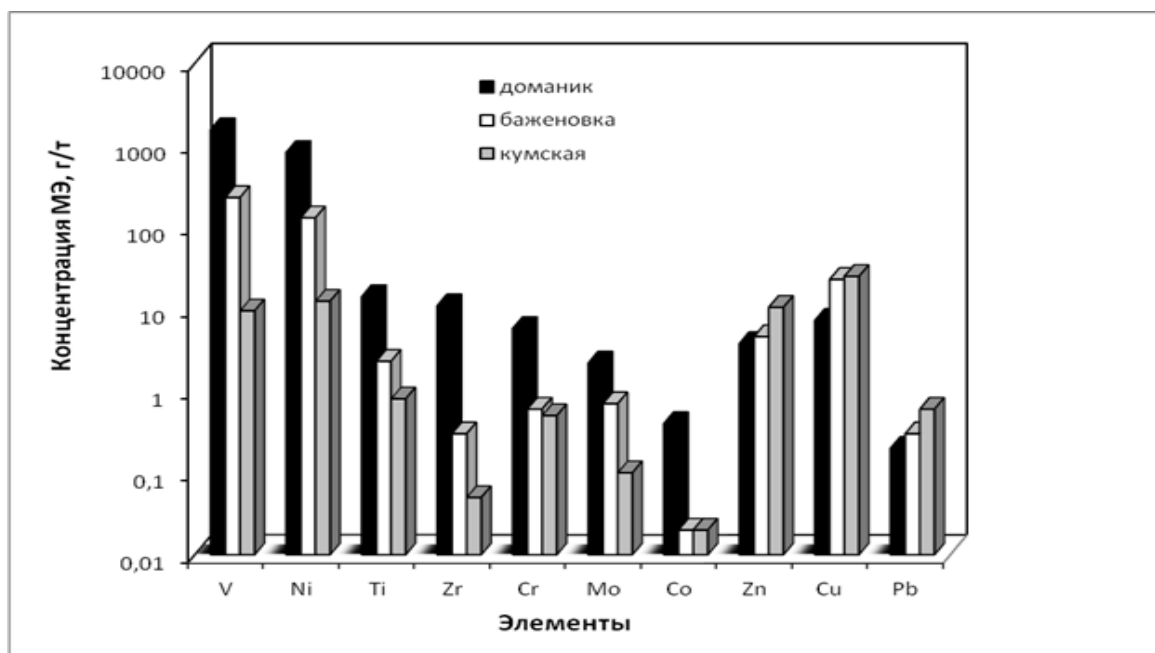


Рис 6. Концентрация МЭ в битумоидах из сланцевых формаций различных стадий преобразованности (по аналитическим данным [7])

Экологические проблемы, обусловленные негативным влиянием процессов разработки сланцевых формаций

Известно и не раз отмечалось многими исследователями негативное влияние разработки сланцевых формаций при добыче из них УВ сырья (особенно методами горизонтального бурения с применением гидроразрыва пласта (ГРП), наносящей колоссальный вред окружающей среде [20–23]. Так, Т.И. Двенадцатова [22] констатирует, что в последнее время споры вокруг экологических последствий добычи сланцевого газа и его роли в будущем мировой энергетики не только не утихают, а лишь разгораются с новой силой. Автор приводит следующие риски, возникающие при бурении горизонтальных скважин и использовании ГРП: 1) рост сейсмоактивности в связи с изменением структуры недр; 2) загрязнение грунтовых вод, что напрямую связано с последующим заражением питьевой воды в местах непосредственной близости от добычи («The Process of Shale Gas Development», <http://shalegas-europe.eu/shale-gas-explained/the-process-of-shale-gas-development/>, <https://www.worldwatch.org/files/pdf/Hydraulic%20Fracturing%20Paper.pdf>); 3) загрязнение поверхностных вод и почвы (http://www.eriras.ru/files/Sorokin_Goryachev_OEPEE_slanec.pdf); 4) выброс в атмосферу метана («Texas Republicans work to squash local fracking ban» by Laura Clawson,

DailyKos, 2014, <https://www.dailykos.com/stories/2014/11/17/1345523/-Texas-Republicans-work-to-squash-local-fracking-ban#>).

В исследованиях ученых Республики Казахстан [23] также отмечены большие экологические риски, связанные с проведением ГРП, которые выразились в следующих проблемах: 1) технология требует огромных запасов воды, для одного ГРП используется от 5000 до 20000 т смеси воды, песка и химикатов, а таких ГРП производятся десятки в год на одной скважине; 2) вблизи месторождений скапливаются большие объемы отработанной загрязненной химическими веществами воды, которая неизбежно попадет в почву, уничтожая ее плодородие и загрязняя подземные воды; 3) добыча сланцевого газа приводит к значительному загрязнению грунтовых вод толуолом, бензолом, диметилбензолом, этилбензолом, мышьяком и другими опасными веществами (в частности, в сентябре 2014 года в водозаборной скважине сланцевого месторождения Barnett shale, одного из самых крупных газовых хранилищ Техаса, было обнаружено небезопасное количество мышьяка (<http://www.publicintegrity.org/2014/12/11/16477/sick-barnett-shale>); 4) для одной операции ГРП используется 80–300 т химикатов до 500 наименований; 5) вероятность загрязнения радиоактивными веществами, которые будут выноситься на поверхность в результате добычи сланцевого газа (<http://neft-gas.kz/d/877050/d/slantsevyygaz-plyusyiminusy.pdf>).

Однако, при разработке и добыче нефтегазовых ресурсов сланцевых формаций необходимо учитывать не только перечисленные риски, но и их обогащенность металлами и неметаллами, концентрирующимися в них. Исследования экологических последствий разработки нефтяных месторождений с повышенным содержанием токсически опасных элементов проведены С.П. Якуцени, А.А. Сухановым и др. [24, 25]. К таковым относят Fe, As, Be, Cl, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, Sb, Se, Tl, V, Zn, U, Th, Rn и др. Обзорная монография С.П. Якуцени (2005 г.) «Распространенность углеводородов, обогащенных тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков» [24] посвящена геолого-геохимическим закономерностям формирования и распространения в недрах углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями, и его биологической (токсической) активности. В книге приводится база данных по содержанию МЭ в нефтях НГБ мира и России. Большое значение монографии в том, что она «ставит на щит» экологические проблемы, экологические риски, призывая человечество серьезнее и по-научному относиться к этим вопросам. В ней детально

рассмотрено влияние на человека тех вредных соединений, которые образуются при утилизации отходов нефтяного производства. Автором [24] выполнен анализ токсорисков и предложены основы стратегии превентивной защиты окружающей среды от негативного влияния при освоении УВ, обогащенных потенциально токсичными элементами. В работе [26] проанализирована глубинная зональность в накоплении МЭ нефтей и обращено внимание на достаточно высокие концентрации токсичных и летучих элементов Cd, Hg, As, Tn, Se и др. в нефтях из глубоких горизонтов (более 4,5 км) с низким содержанием асфальто-смолистых компонентов. Нефти такого состава могут встречаться и на малых глубинах и, как правило, приурочены к зонам рифтов и молодых прогибов. Вполне вероятно, что ими могут быть обогащены и добываемые сланцевые УВ.

Около 15–20% добываемого УВ сырья уже содержит в своем составе токсичные МЭ в количествах, превышающих их безопасный уровень, и объемы его добычи с годами возрастают. Поэтому содержания таких высокотоксичных и летучих элементов, как Cd, Hg, As, Se, Mo и др. необходимо оценивать на предварительных этапах разработки любых месторождений УВ, в том числе и сланцевых. Тепловое воздействие на пласт, увеличение давления, закачка химических реагентов при гидроразрыве пласта при большом количестве перфораций на протяжении длинного горизонтального участка приводят к высвобождению элементоорганических соединений, возможно, летучих металлов и их выбросу в окружающую среду. Лабораторное моделирование также подтвердило факт потери нафтидами МЭ при высоких температурах и перехода их в окружающую среду, либо при сорбции на породах вместе со смолисто-асфальтовыми компонентами, либо за счет разрушения металлоорганических соединений [27]. О возможности массопереноса рудного и органического материала поровыми водами, отжимаемыми из глинистых пород с высоким содержанием ОВ в условиях геодинамических нагрузок, свидетельствуют экспериментальные исследования по уплотнению горючих сланцев (кукерситов) и выделение из них поровых вод, значительно обогащенных МЭ [28].

Заключение

Во всем мире остается приоритетной разработка сланцевых формаций методом горизонтального бурения с применением ГРП для улучшения экономических показателей [20, 21, 29]. По данным института экономических исследований РАН (ИНЭИ) запасы сланцевой нефти в 4 раза больше, чем запасы традиционной нефти, так как сланцы содержат до 70–80% органического вещества (рис. 7).

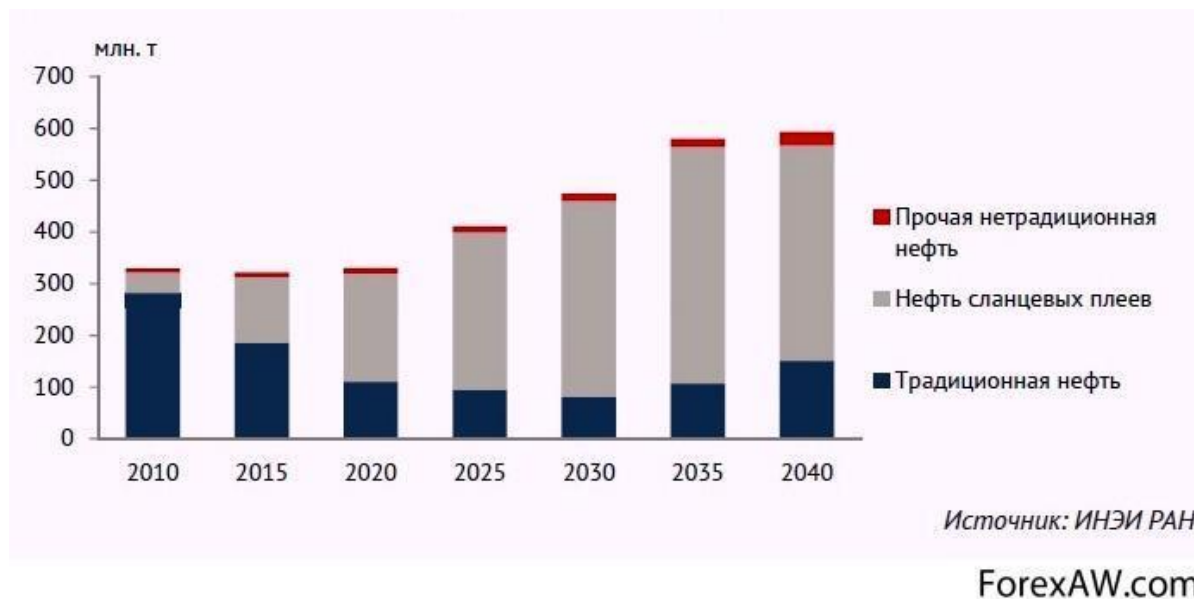


Рис. 7. Прогноз добычи нефти сланцевых месторождений ИНЭИ РАН
(http://economic-definition.com/Energy/Slancevaya_neft__Shale_oil__eto.html)

И в этой связи необходимо обратить особое внимание на негативные экологические последствия разработки сланцевых формаций, содержащих высокие концентрации потенциально токсичных элементов, т.к. возможно их попадание как из сланцев, так и из содержащихся в них УВ в скважинное оборудование и окружающую среду. Факт повышенных концентраций МЭ в сланцах имеет двойную значимость. С одной стороны, для исключения экологических рисков при проведении работ на сланцы необходима постановка дополнительных исследований по мониторингу элементного состава сланцевых формаций и извлекаемых из них УВ. С другой – производителям и ученым следует учитывать имеющиеся место потери ценных промышленно значимых металлов, которые происходят из-за отсутствия рентабельной и экономически эффективной технологии их добычи из нефтидов, и применить при разработке сланцевых формаций комплексный подход как к месторождению углеводородного, так и рудного сырья.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Развитие научно-методических основ поисков крупных скоплений УВ в неструктурных ловушках комбинированного типа в пределах платформенных нефтегазоносных бассейнов», № АААА-А19-119022890063-9).

Литература

1. *Клер В.Р., Ненахова Ф.Я., Сапрыкин Ф.Я.* и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. М.: Наука, 1988. 256 с.
2. *Уров К., Сумберг А.* Характеристика горючих сланцев и сланцеподобных пород известных месторождений и проявлений. Таллинн: Валгус, 1992. 63 с.
3. *Шпирт М.Я., Пунанова С.А.* Микроэлементы каустобиолитов и сланцев: проблемы их генезиса и промышленного использования // Геохимия. 2009. № 2. С. 216–224.
4. *Гольдберг И.С., Мицкевич А.А., Лебедева Г.В.* Углеводородно-металлоносные провинции мира, их формирование и размещение // Проблемы оценки ресурсов и комплексного освоения природных битумов, высоковязких нефтей и сопутствующих им металлов. Л.: ВНИГРИ, 1990. С. 49–60.
5. *Сафронов А.Ф.* Апвеллинг как один из факторов формирования горючесланцевых формаций // Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всерос. науч.-практ. конф. / Отв. ред. А.Ф. Сафронов. Якутск: Ахсаан, 2015. С. 63–68.
6. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
7. Справочник по геохимии нефти и газа / Под ред. С.Г. Неручева. СПб.: Недра, 1998. 576 с.
8. *Шпирт М.Я., Пунанова С.А.* Микроэлементы каустобиолитов. Проблемы генезиса и промышленного использования. Saarbrucken, Germany: Lambert Academic Publishing, 2012. 367 с.
9. *Виноградов А.П.* Закономерности распределения химических элементов в земной коре // Геохимия. 1956. № 1. С. 6–52.
10. *Пунанова С.А., Нукенов Д.* К вопросу об экологических последствиях горизонтального бурения сланцев в связи с их обогащенностью микроэлементами // Георесурсы. 2017. Т. 19, № 3. Ч. 1. С. 239–248. <https://doi.org/10.18599/grs.19.3.15>
11. *Шустер В.Л., Пунанова С.А., Нукенов Д.* Проблемы освоения нетрадиционных источников углеводородов в низкопроницаемых породах (мировой опыт) // Перспективы

нефтегазоносности Казахстана, проблемы, пути изучения и освоения трудноизвлекаемого нетрадиционного углеводородного сырья: Тр. IV Междунар. геологич. конф. «АтырауГео-2017» / Под ред. Б.М. Куандыкова, К.М. Таскинбаева, М.С. Трохименко. Республика Казахстан: Казахстанское общество нефтяников-геологов Атырау, 2017. Вып. 6. С. 218–231.

12. *Chizoba C.N.* Chemostratigraphy of the Mississippian – age Barnett Formation, Fort Worth Basin, Wise County, Texas. USA. University of Texas at Arlington. May 2013. 80 p.

13. *Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г.* Закономерности распределения некоторых элементов в различных типах пород баженовской свиты // Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всерос. науч.-практ. конф. / Отв. ред. А.Ф. Сафронов. Якутск: Ахсаан, 2015. С. 128–132.

14. *Зуева И.Н., Чалая О.Н., Каширцев В.А., Глязнецова Ю.С., Калинин А.И.* О возможности использования высокоуглеродистых пород куонамской формации как комплексного минерального сырья // Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всерос. науч.-практ. конф. / Отв. ред. А.Ф. Сафронов. Якутск: Ахсаан, 2015. С. 133–137.

15. *Шпирт М.Я., Пунанова С.А., Мухаметшин Р.З., Нукенов Д.* Сланцевые толщи и нефти как источник получения углеводородов и металлов // Особенности разведки и разработки месторождений нетрадиционных углеводородов: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. Казань, 2015. С. 80–82.

16. *Шпирт М.Я., Пунанова С.А.* Нефти и сланцы как источник промышленного получения потенциально ценных элементов // Нефтяное хозяйство. 2017. № 4. С. 58–62. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-4-58-62>

17. *Ketris M.P., Yudovich Ya.E.* Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // Int. J. Coal. Geol. 2009. Vol. 78, No. 2. P. 135–148.

18. *Patterson J.H., Dale L.S., Fardy I.J. et al.* Characterisation of trace elements in Rundle and Condor oil shales // Fuel. 1987. No. 3. P. 319–322.

19. *Mossman D.J., Gauthier-Lafaye F., Jackson S.* Black shales, organic matter, ore genesis and hydrocarbon generation in the Paleoproterozoic Franceville Series, Gabon // Precambrian Research. 2005. Vol. 137, Iss. 3–4. P. 253–272.

20. *Nemec R.* Thriving in a Major U.S. Shale Play the Bakken Unpacked // Pipeline and Gas Journal, November 2016. P. 56–60.
21. *Johnson R.C., Birdwell J.E., Mercier T.J., Brownfield M.E.* Geology of tight oil and potential tight oil reservoirs // Scientific Investigations Report. 2016-5008. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2016. 75 p.
22. *Двенадцатова Т.И.* Экологическая изнанка сланцевой революции: риски, запреты и перспективы // Нефть, Газ и Право. 2015. № 6. С. 36–46.
23. *Оздоев С.М., Цирельзон Б.С.* Горючие сланцы Казахстана // Нефть и газ. 2014. № 1. С. 25.
24. *Якуцени С.П.* Распространенность углеводородов, обогащенных тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. СПб.: Недра, 2005. 372 с.
25. *Суханов А.А., Якуцени В.П., Петрова Ю.Э.* Оценка перспектив промышленного освоения металлоносного потенциала нефтей и возможные пути его осуществления // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 4. 22 с. http://www.ngtp.ru/rub/9/56_2012.pdf (Дата обращения 20.02.2019).
26. *Якуцени С.П.* Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2010. Т. 5. № 2. 6 с. http://www.ngtp.ru/rub/7/30_2010.pdf (Дата обращения 20.02.2019).
27. *Пунанова С.А., Чахмахчев В.А.* Экспериментальные исследования преобразования микроэлементного состава нефтидов при процессах их миграции, катагенеза и гипергенеза // Моделирование нефтегазообразования: Сб. ст. М.: Наука. 1992. С. 119–124.
28. *Абрамова О.П., Абукова Л.А.* Глинистые толщи осадочных бассейнов – генераторы нефтидо- и рудообразующих флюидов // Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всерос. науч.-практ. конф. / Отв. ред. А.Ф. Сафронов. Якутск: Ахсаан, 2015. С. 9–11.
29. *Дмитриевский А.Н., Высоцкий В.И.* Сланцевый газ – новый вектор развития мирового рынка углеводородного сырья // Газовая промышленность. 2010. № 8. С. 44–47.

Estimation of the trace element composition of shale formations

S.A. Punanova^{1*}, D. Nukenov^{2**}

1 – Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

2 – TOO «Kaz-Waterhunters», Aktay, Kazakhstan

e-mail: *punanova@mail.ru, **nukenov_d@mail.ru

Abstract. The article notes high concentrations of potentially toxic elements (PTE) contained in shale formations and shale hydrocarbons (HC) and passing into the environment. A comparison is made of the average contents of trace elements (TE) in shale of various basins of the world; characterized by the concentration of a number of elements, significantly higher than the clark content for clay rocks: in the Kenderlyk shale of the Republic of Kazakhstan, in the Domanik sediments of the Volga-Ural oil and gas bearing basin (OGB), some American formations (Barnett, Green River), in the menilitic shales of Poland and others. Receipt of PTE in the environment significantly increases as a result of thermal effects on the reservoir, in the development of shale formations, as well as in some hydrocarbon processing processes, creating environmental risks. This is confirmed by both natural observations and laboratory tests.

Keywords: shale formations, hydrocarbons, trace elements, potentially toxic elements, clay rocks, clark content.

Citation: Punanova S.A., Nukenov D. Estimation of the trace element composition of shale formations // Actual Problems of Oil and Gas. 2019. Iss. 1(24). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-24.art5> (In Russ.).

References

1. Kler V.R., Nenakhova F.Ya., Saprykin F.Ya. et al. Metallogeny and geochemistry of coal-bearing and shale-bearing strata of the USSR. Regularities of concentration of elements and methods of their study. Moscow: Nauka. 1988. 256 p. (In Russ.).
2. Urov K., Sumberg A. Characteristics of oil shale and shale-like rocks of known deposits and occurrence. Tallinn: Valgus. 1992. 63 p. (In Russ.).
3. Shpirt M.Ya., Punanova S.A. Microelements of caustobioliths and shales: problems of their genesis and industrial use // Geokhimiya. 2009. No. 2. P. 216–224. (In Russ.).
4. Gol'dberg I.S., Mitskevich A.A., Lebedeva G.V. Hydrocarbon-metalliferous world regions, its formation and localization // Problems of resource assessment and integrated development of natural bitumen, high-viscosity oils and related metals. Leningrad: VNIGRI. 1990. P. 49–60. (In Russ.).
5. Safronov A.F. Upwelling as a one of the factors for the formation of oil shale strata // Black shales: geology, lithology, geochemistry, significance for the oil and gas complex,

prospects for using as an alternative hydrocarbon raw material: Proceedings of. All-Russian Scientific. and Practical. Conference / Ed. A.F. Safronov. Yakutsk: Akhsaan. 2015. P. 63–68. (In Russ.).

6. *Tisso B., Vel'te D.* Formation and distribution of oil. Moscow: Mir, 1981. 501 p. (In Russ.).

7. Guide on the geochemistry of oil and gas / Ed. S.G. Neruchev. Saint Petersburg: Nedra, 1998. 576 p. (In Russ.).

8. *Shpirt M.Ya., Punanova S.A.* Microelements of caustobioliths. Problems of genesis and industrial use. Saarbrucken. Germany: Lambert Academic Publishing. 2012. 367 p. (In Russ.).

9. *Vinogradov A.P.* Regularities of distribution of chemical elements in the Earth's crust // *Geokhimiya*. 1956. No. 1. P. 6–52. (In Russ.).

10. *Punanova S.A., Nukenov D.* The question of environmental consequences at horizontal drilling of shale formations in connection with their enrichment with microelements // *Georesourcy*. 2017. Vol. 19. No. 3. P. 1. P. 239–248. <https://doi.org/10.18599/grs.19.3.15>

11. *Shuster V.L., Punonova S.A., Nukenov D.* Exploitation of non-conventional hydrocarbon resources in low-permeability formations // Prospects of oil and gas bearing of Kazakhstan, issues, means of studying and exploitation of hard-to-recover non-conventional hydrocarbons: Proceedings of the 4th International Geological Confernece . «AtyrauGeo-2017» / Ed. B.M. Kuandykov, K.M. Taskinbaev, M.S. Trokhimenko. Republic of Kazakhstan: Kazakhstan association of Petroleum Geologists of Atyrau, 2017. Vol. 6. P. 218–231. (In Russ.).

12. *Chizoba C.N.* Chemostratigraphy of the Mississipian – age Barnett Formation, Fort Worth Basin, Wise County, Texas. USA. University of Texas at Arlington. May 2013. 80 p.

13. *Zanin Yu.N., Zamirailova A.G., Eder V.G.* Regularities in the distribution of some elements in different types of rocks of the Bazhenov suite // Black shales: geology, lithology, geochemistry, significance for the oil and gas complex, prospects for using as an alternative hydrocarbon raw material: Proceedings of All-Russian Scientific and Practical Conference / Ed. A.F. Safronov. Yakutsk: Akhsaan. 2015. P. 128–132. (In Russ.).

14. *Zueva I.N., Chalaya O.N., Kashirtsev V.A., Glyaznetsova Yu.S., Kalinin A.I.* Possibilities of using high-carbon rocks of the Cuonam formation as a complex mineral raw material // Black shales: geology, lithology, geochemistry, significance for the oil and gas complex, prospects for using as an alternative hydrocarbon raw material: Proceedings of All-

Russian Scientific and Practical Conference / Ed. A.F. Safronov. Yakutsk: Akhsaan. 2015. P. 133–137. (In Russ.).

15. *Shpirt M.Ya., Punanova S.A., Mukhametshin R.Z., Nukenov D.* Shale strata and oil as a source of hydrocarbons and metal // Features of exploration and development of deposits of non-traditional hydrocarbons: Proceedings of International Scientific-Practical Conference. Kazan, 2015. P. 80–82. (In Russ.).

16. *Shpirt M.Ya., Punanova S.A.* Oils and combustible shales as a raw for potentially trace elements producing // Oil Industry. 2017. No. 4. P. 58–62. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-4-58-62> (In Russ.).

17. *Ketris M.P., Yudovich Ya.E.* Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // Int. J. Coal. Geol. 2009. Vol. 78, No. 2. P. 135–148.

18. *Patterson J.H., Dale L.S., Fardy I.J.* et al. Characterisation of trace elements in Rundle and Condor oil shales // Fuel. 1987. No. 3. P. 319–322.

19. *Mossman D.J., Gauthier-Lafaye F., Jackson S.* Black shales, organic matter, ore genesis and hydrocarbon generation in the Paleoproterozoic Franceville Series, Gabon // Precambrian Research. 2005. Vol. 137, Iss. 3–4. P. 253–272.

20. *Nemec R.* Thriving in a Major U.S. Shale Play the Bakken Unpacked // Pipeline and Gas Journal, November 2016. P. 56–60.

21. *Johnson R.C., Birdwell J.E., Mercier T.J., Brownfield M.E.* Geology of tight oil and potential tight oil reservoirs // Scientific Investigations Report. 2016-5008. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2016. 75 p.

22. *Dvenadtsatova T.I.* The ecological back of the shale revolution: risks, bans and prospects // Oil, Gas and Law. 2015. No. 6. P. 36–46. (In Russ.).

23. *Ozdoev S.M., Tsirel'tson B.S.* Oil shale of Kazakhstan // Oil and Gas. 2014. No. 1. P. 25. (In Russ.).

24. *Yakutseni S.P.* The prevalence of hydrocarbons enriched with heavy element-impurities. Assessment of environmental risks. Saint-Petersburg: Nedra, 2005. 372 p. (In Russ.).

25. *Sukhanov A.A., Yakutseni V.P., Petrova Yu.E.* Metalliferous potential of oils - assessment of development prospects and possible ways of implementation // Neftegazovaya Geologiya. Teoriya I Praktika. 2012. Vol. 7. No. 4. 22 p. http://www.ngtp.ru/rub/9/56_2012.pdf (Accessed on 20.02.2019). (In Russ.).

26. *Yakutseni S.P.* Deep zoning in concentration of heavy elements-admixtures in hydrocarbons // *Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika* Vol. 5. No. 2. 6 p. http://www.ngtp.ru/rub/7/30_2010.pdf (Accessed on 20.02.2019). (In Russ.).

27. *Punanova S.A., Chakhmachev V.A.* Experimental studies of the transformation of the microelement composition of naphthides during the processes of their migration, catagenesis and hypergenesis // *Modeling of oil and gas formation: Collected papers*. Moscow: Nauka, 1992. P. 119–124. (In Russ.).

28. *Abramova O.P., Abukova L.A.* Clay sediments of sedimentary basins are generators of naphthydo- and ore-forming fluids // *Black shales: geology, lithology, geochemistry, significance for the oil and gas complex, prospects for using as an alternative hydrocarbon raw material: Proceedings of All-Russian Scientific-Practical Conference* // Ed. A.F. Safronov. Yakutsk: Akhsaan. 2015. P. 9–11. (In Russ.).

29. *Dmitrievsky A.N., Vysotsky V.I.*, Shale gas –new vector of development of global market of raw hydrocarbons // *Gas Industry*. 2010. No. 8. P. 44–47. (In Russ.).