

РОЛЬ ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ ГЛИНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В СИСТЕМЕ СОПРЯЖЕННОГО НАФТИДО- И РУДОГЕНЕЗА

О.П. Абрамова, П.В. Манулик
Институт проблем нефти и газа РАН, Москва
e-mail: abramova_olga@bk.ru

О парагенезисе элементов, имеющих биологическое и неорганическое происхождение, и о возможности существования единого механизма нафтидо- и рудогенеза рассматривалось в трудах известных ученых [1, 2, 3, 4, 5 и др.].

Исследования последних лет показали, что при диагенезе и катагенезе мощных глинистых толщ, обогащенных органическим веществом, отжимаемые поровые воды способны продуцировать не только углеводороды, но и рудные элементы [6, 7, 8, 9].

Ранее проведенные нами работы [10, 11, 12] позволили расширить представления о химическом составе поровых вод, отжимаемых из глинистых нефтематеринских отложений, условиях их обогащения рудными элементами и органическим веществом. В настоящей статье рассмотрены результаты экспериментов, показывающих влияние сейсмоакустических и термобарических нагрузок на подвижность поровых флюидов, что существенно приближает модель опытов к природным условиям осадочных депрессионных бассейнов (О.П. Абрамова, П.В. Манулик, 2010 г.).

Для экспериментов использованы тонкодисперсные породы с высоким содержанием органического вещества и разной степенью катагенетической преобразованности: 1) горючие сланцы-кукерситы (Прибалтийский бассейн, O₂kk), относящиеся по условиям формирования к стадии раннего катагенеза; 2) глинистые породы плиоцен-миоценовых отложений (N₂¹) Азово-Кубанского бассейна, отобранные в диапазоне глубин от 500 до 3600 м (по разрезу Кубанской сверхглубокой скважины СГ-1200) и отражающие многостадийные процессы дегидратации и катагенеза; 3) аргиллиты – битуминозные породы, отобранные из скв. 10 Таловского месторождения газа, Новоузенской зоны поднятий, вблизи продуктивной части разреза с глубины 700–707 м (J_{3v}).

Проведение экспериментов выполнялось на специально созданной установке¹, позволяющей моделировать процессы уплотнения глинистых пород в широком диапазоне температур, перепадов давлений и импульсной сейсмоакустической эмиссии. Эксперименты по отжиму поровых вод проводились в 4-х режимах.

¹ Модернизация установки П.А.Крюкова [13].

В первой серии опытов (режим I) моделировались условия плавно-ступенчатого погружения осадков с медленным наращиванием давления от 0 до 20 МПа при температуре 25 °С. Во второй серии экспериментов (режим II) создавался стендовый аналог сеймотектонической напряженности, выраженный в знакопеременных импульсных барических колебаниях от 0 до 40 МПа с одновременным повышением температуры до 40 °С. В третьей серии экспериментов (режим III) при давлении 40 МПа температура повышалась до 80 °С, а чередование знакопеременных импульсных барических нагрузок дополнялось наложением акустического фона в интервалах частот 50–60 кГц мощностью 1 квт. В четвертой серии экспериментов (режим IV) давление поднималось до 80 МПа, остальные параметры оставались такими же, как в режиме III.

Внимание к изучению сейсмических воздействий на отжатие и преобразование состава поровых вод глинистых отложений связано с известными фактами трансформации гидрохимических и гидродинамических параметров водоносных комплексов в ареале сотен и тысяч километров от очагов землетрясений [14, 15], а также с исследованиями виброакустических колебаний звуковой частоты, изменений потенциала системы «порода – электролит», активации связанных вод и усиления их способности к массопереносу [16, 17, 18, 19, 20]. Каждый опыт продолжался (115–120 часов) до прекращения отжатия поровых вод в течение суток.

Анализ основного и микроэлементного состава пород и поровых вод выполнялся количественными методами традиционной химии¹, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой²; содержание органического углерода в породе – методом сжигания в кислородной среде при температуре 800 °С, а в поровых водах – разложением в концентрированной серно-хромовой смеси при температуре 130 °С с кулонометрическим окончанием³ и мокрым сжиганием при температуре 800 °С в присутствии платинового катализатора с последующим инфракрасным детектированием⁴.

Результаты химических анализов исследованных пород показали, что содержание породообразующих окислов Na_2O , MgO , K_2O , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO , P_2O_5 соответствует средним значениям в сланцах и глинистых породах (А.П.Виноградов, 1962).

¹ Аналитический сертификационный испытательный центр – АСИЦ ВИМС, Москва.

² Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва.

³ Институт океанологии РАН им. П.П. Ширшова, Москва.

⁴ Аналитический центр контроля качества воды ЗАО «РОСА», Москва.

Для рудных элементов были рассчитаны их кларки концентраций (K_k), т.е. отношение среднего содержания элемента в породе к кларку в земной коре (В.И. Вернадский, 1954).

В горючих сланцах-кукерситах (O_2kk) большинство рудных элементов находятся в области субкларковых концентраций, несколько повышенные значения ($K_k = 1,2-3,7$) отмечены для Sc, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Hf, W, Pb. Содержание $C_{орг}$ составляет 42–45 масс. %.

В глинистых породах плиоцен-миоцена (N_2^1) кларки концентраций рудных, в том числе некоторых редких, рассеянных и радиоактивных элементов увеличиваются вниз по разрезу отложений от 1000 до 3600 м. Для большинства элементов максимальные значения ($K_k = 1,2-1,8$) приходятся на среднюю часть разреза 1500–3000 м. Содержание $C_{орг}$ 0,5–3,5 масс. %.

В образцах аргиллитов (J_{3v}) содержание Ni, V, W, Cu и ряда других элементов значительно больше, чем в образцах горючих сланцев и глинистых пород ($K_k = 2-3$ и более). Содержание $C_{орг}$ 7,1–9,64 масс. %;

Во всех случаях превышение $K_k > 1$ приурочено к породам, значительно обогащенным органическим веществом.

Анализы химического состава горючих сланцев, глинистых пород и аргиллитов выполнялись первоначально до проведения эксперимента и затем – после его завершения. По разности в содержании определяемых компонентов между начальными и конечными результатами были рассчитаны потери минеральных и органических веществ в породе в зависимости от режима прилагаемых нагрузок на образец.

• Опыты с горючими сланцами показали, что после отжатия поровых вод общие потери минеральных компонентов составляли 1,8–2,5 масс. %, в том числе рудных, редких и рассеянных элементов (Zn, Cu, Ni, V, Pb, Zr, Co, W, Mo, As, Rb, Sc, Y, La, Ga и др.) составляют 0,8–1,0 масс. %. Заметно снижалось содержание органического углерода (на 1,3–1,5 масс. %). Особенно отчетливо проявлялась такая тенденция в режиме III, модельно приближенном к природным условиям активного термобарического и сейсмоструктурного воздействия.

Катагенные потери ОВ в пластах горючих сланцев давно известны. Например, по данным [21, 22], в Прикаспийской впадине на глубине 1–2 км отмечается уменьшение объема сланцев до 60 %, т.к. они состоят из значительной объемной массы органического вещества и карбонатов, способных при уплотнении терять не только объем, но и массу.

Эвакуация подвижных минеральных и органических веществ из породы сопровождается постепенным повышением их содержаний в поровых водах, достигая максимума в условиях режима III, т.е. при нагрузках, моделирующих сейсмоструктурную активность и усиление термобарических нагрузок. При этом возрастают агрессивность и растворяющая способность отжимаемых флюидов, что связано с особенностями структуры воды в поле действия поверхностных сил тонкодисперсной среды [23, 24]. В результате содержание минеральных (в том числе рудных элементов) и органических веществ в отжимаемых поровых растворах значительно возрастает (по сравнению с режимом I). Например, содержание кобальта увеличивалось от 19 до 86 мкг/дм³, никеля – от 20 до 72 мкг/ дм³, ванадия – от 7 до 43 мкг/дм³, титана – от 3 до 13 мкг/ дм³ и т.д. Весьма высокий рост концентраций отмечен в мг/дм³: для железа (2–8), меди (0,06–1,7), цинка (0,07–1,6). Содержание C_{орг} возрастало до 280–305 мг/дм³.

Такие высокие значения концентраций химических элементов в выделенных поровых растворах почти никогда не встречаются в свободных подземных водах и вполне сопоставимы с гидротермами областей современного активного вулканизма [25, 26], хотя отжимаемые флюиды являются продуктом осадочных пород и связь с магматическими очагами полностью отсутствует. Следует отметить, что при дальнейшем подъеме давления на образцы до 80 МПа (режим IV) содержание органического углерода и некоторых рудных элементов в отжатых поровых водах не увеличивается, а, наоборот, уменьшается. Можно сказать, что получен лабораторный результат реализации генерационного потенциала пород в искусственно созданных условиях погружения осадков на глубину более 3000 м. Многие исследователи связывают примерно с этими глубинами положение главной зоны дегидратации тонкодисперсных отложений и катагенеза ОВ [27, 28].

- В опытах с глинистыми породами (N₁₊₂) Кубанской сверхглубокой скважины анализу подвергалась коллекция образцов, отобранных в интервалах глубин от 500 до 3600 м. Начальные содержания основных породообразующих окислов и рудных элементов в глинах верхних горизонтов (1000–1500 м) соответствуют кларковым значениям. С глубиной погружения осадков (1500–3000 м) увеличивается содержание оксидов кремния, алюминия, железа, серы, марганца, но снижается карбонатность пород. Резко возрастают кларки концентраций рудных, редких и редкоземельных элементов в интервале глубин 1500–3000 м. Однако далее на глубинах свыше 3000 м рост их

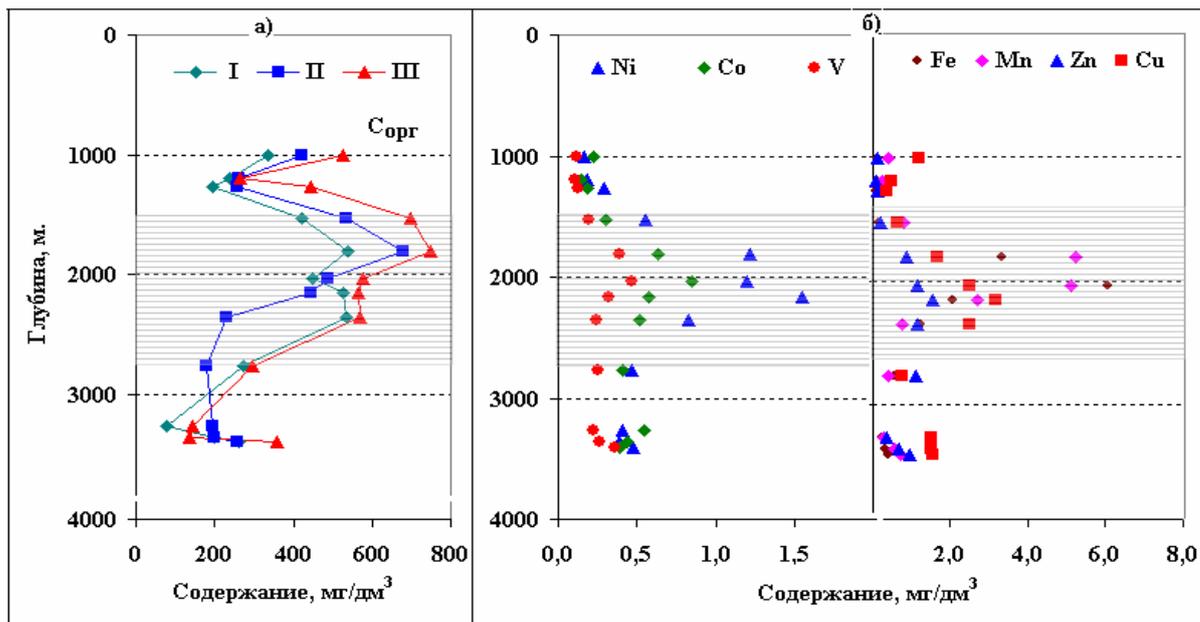
содержаний замедляется на уровне достигнутых значений или даже уменьшается. Исключение составляют компоненты порфиринового ряда (V, Ni, Co), что определяется проявлением пролонгированных нефтегазогенерационных процессов и может свидетельствовать о биогенной миграции элементов в виде устойчивых органоминеральных комплексов. Рост содержания отдельных редких и редкоземельных элементов (Hf, Cs, Ga, Nd, La), скорее всего, связан с усилением выхода изоморфных замещений из карбонатных минералов при уплотнении пород.

В поровых водах, отжатых из глинистых пород с различной степенью катагенетической преобразованности, максимум содержаний рудных элементов и органических веществ также приходится на интервал 1500–3000 м.

Металлоносность поровых вод снижается вместе со снижением мобилизационной способности пород и на глубине свыше 3000–3500 м стабилизируется, несмотря даже на повышение температуры (до 80 °С) и давления (до 80 МПа). Однако не следует считать, что процесс мобилизации рудных элементов и ОВ завершен. Можно полагать, что дальнейшая их эмиграция может вновь активизироваться при перестройке кристаллической структуры породы в связи с более жесткими термобарическими условиями и сейсмическими явлениями.

При переходе условий моделирования от плавного воздействия на образцы (режим I) к постепенному увеличению термобарических (режим II) и сейсмоакустических (режим III) нагрузок наблюдается рост концентраций органического углерода в отжимаемых поровых водах (рис., а). Интересно, что максимальные содержания рудных компонентов приурочены к тем же интервалам глубин (рис., б).

На приведенных рисунках продемонстрирована синхронность выхода ряда рудных элементов и органического углерода, что может свидетельствовать о сопряженности процессов их миграции в единой взаимосвязанной системе порода – ОВ – рудные элементы – поровые воды. Содержание всех растворенных компонентов заметно отличается высоким порядком, что связано с аномальными растворяющими свойствами отжимаемых поровых вод.



Изменения содержания $C_{орг}$ в зависимости от режима отжатия поровых вод, рудных элементов: а) железа, марганца, цинка, меди; б) никеля, кобальта, ванадия в поровых водах, отжатых из глинистых пород в режиме III (штриховкой отмечен интервал глубин с максимальными содержаниями рудных элементов в поровых водах)

- В экспериментах с аргиллитами (J₃, Н. Узень) получены результаты, во многом аналогичные опытам с горючими сланцами и глинистыми породами. После отжатия поровых вод в аргиллитах также наблюдалось уменьшение содержания большинства минеральных и органических компонентов. Так, содержание $C_{орг}$ в образцах аргиллитов снижалось на 0,7–0,9 масс.% (битуминологический анализ также показал снижение хлороформенного битума А с 0,039 до 0,028%). Суммарная масса всех минеральных компонентов снижалась на 1,2–1,3 масс.%, в том числе металлов – Al, Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn и др. – на 0,4–0,5 масс. %.

Это означает, что из каждой тонны аргиллитов, даже прошедших природные стадии литогенеза в условиях дополнительных термобарических и сейсмоструктурных нагрузок, может мигрировать до 12–13 кг всех слагающих веществ, в том числе рудных элементов около 3–6 кг. Их перенос в поровые воды способствует значительному обогащению последних, создавая аномальные концентрации. Напомним, что в составе горючих сланцев суммарные потери всех компонентов после отжима поровых вод характеризовались гораздо большими значениями: до 18–25 кг/т, в том числе рудных элементов – до 10–12 кг/т. Это можно объяснить различной степенью катагенетической преобразованности пород. В горючих сланцах органическое вещество является продуктом

превращения простейших водорослей и животных материалов, а минеральная часть состоит из карбонатов кальция (преимущественно), магния, железа, кремнистых и глинистых компонентов. Палеоусловия накопления способствовали почти полному сохранению реализационного потенциала этих пород в течение длительного геологического времени. Глинистые породы, отобранные с глубин 1500–3000 м, а также аргиллиты – это породы более уплотненные, прошедшие определенные стадии катагенеза и в отличие от горючих сланцев-кукерситов не способны к более значительным преобразованиям, которые уже достигнуты на современном этапе.

Динамика геохимического облика поровых вод, отжатых из аргиллитов, характеризуется наибольшим выходом металлов и органических веществ при создании условий сопряженного термобарического и виброакустического воздействия, т.е. в режиме III. Содержание никеля ($0,66 \text{ мг/дм}^3$), ванадия ($0,16 \text{ мг/дм}^3$) и кобальта ($0,135 \text{ мг/дм}^3$) в поровых водах аргиллитов соответствуют высоким кларкам концентраций элементов в самой породе. Эти элементы относятся к порфириновому комплексу нефтей и свидетельствуют о присутствии или близости процессов нефтегазообразования (залежь газа, месторождение Таловское). При переходе к режиму IV наблюдается снижение концентраций $C_{\text{орг}}$ и одновременное уменьшение содержания элементов порфиринового ряда и др.

Наши результаты экспериментально показали, что важным фактором в массопереносе и осаждении рудных и углеводородных компонентов в окружающее пространство (пласты-коллекторы и зоны повышенной трещиноватости) является взаимодействие поровых вод с минеральной матрицей тонкодисперсных осадочных пород в соответствующих катагенных условиях. Масштабы переноса дисперсно-рассеянных органо-минеральных компонентов при дегидратации глинистых отложений зависят не только от термобарических факторов, но и от степени сейсмической активности и геодинамической напряженности в осадочных бассейнах. Изменение окислительно-восстановительных условий на пути движения поровых флюидов, взаимодействие их с породами и водами других геохимических обстановок создают благоприятные условия для выделения из них растворенного органического вещества, жидких и газообразных УВ, формирования залежей УВ и осаждения металлов. Имеется множество примеров парагенезиса нафтидо- и рудопроявлений, приуроченных к краевым частям прогибов нефтегазоносных осадочных бассейнов, где в разрезе отсутствуют магматические

образования (Западно-Сибирский, Азово-Кубанский, Днепрово-Донецкий и другие бассейны) [29, 30].

Синхронность выделения органических веществ и рудных элементов в поровые воды при уплотнении глинистых пород свидетельствует о принципиальной возможности формирования рудообразующих геохимических полей вне магматических источников.

Извлечение рудных элементов происходит за счет отжатия поровых (агрессивных связанных) вод из тонкодисперсных осадочных отложений, содержащих субкларковые концентрации металлов.

Процесс преобразования поровых вод в рудопродуцирующие растворы идет перманентно в течение длительной геологической истории [31]. Формируется транзитная система: **глинистые породы, обогащенные органическим веществом и содержащие рудные компоненты на уровне кларковых концентраций ⇒ прочно- и рыхлосвязанные поровые воды ⇒ нефтидо- и рудопродуцирующие растворы ⇒ зоны разгрузки элизионных пластовых вод ⇒ осадочно-катагенетические элизионные месторождения горючих полезных ископаемых и металлов.**

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вернадский В.И.* Очерки геохимии : Избр. соч.: В 5 т. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1. 391 с.
2. *Страхов Н.М.* Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 299 с.
3. *Поспелов Г.П.* Элементы геологического подобия нефтяных и флюидогенных рудных месторождений // Геология и геофизика. 1967. №11. С. 3–22.
4. *Старостин В.И.* Геодинамические условия формирования структур рудных полей // Эндеогенное рудообразование. М., 1985.
5. *Соколов Б.А.* Флюидодинамическая модель нефтегазообразования // Вестн. МГУ. Сер. Геология. 1996. № 4. С. 28–36.
6. *Холодов В.Н.* Рудогенерирующие процессы элизионных и инфильтрационных систем // Геология рудн. месторождений. 1992. № 1. С. 3–32.
7. *Карцев А.А., Блох А.М.* Роль микропоровых растворов в процессах массопереноса в литосфере // Геология и геохимия горючих ископаемых. 1980. № 55. С. 30–36.
8. *Соколов Б.А.* Нефтегазоносность Земли // Наука в России. 1996. №6. С. 16–20.

9. *Симоненко В.Ф.* Первичная миграция углеводородов в водорастворенном состоянии и их начальная миграция. М.: ВИЭМС. 1988. 56 с.
10. *Карцев А.А., Абрамова О.П., Дудова М.Я.* Органическое вещество в горных растворах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1969. № 7.
11. *Абукова Л.А., Абрамова О.П., Юсупова И.Ф.* Геохимия поровых растворов в аспекте генезиса нефти и газа // Фундаментальные проблемы нефтегазовой гидрогеологии: сб. докл. Междунар. конф. М., 2005. С. 13–19.
12. *Абрамова О.П.* Рудоносность поровых вод глинистых нефтематеринских толщ // Геология, геофизика и разраб. нефт. и газовых месторождений. 2008. № 9. С. 12–18.
13. *Крюков П.А.* Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск: Наука, 1971. 220 с.
14. *Осика Д.Г., Черкашин В.И.* О фундаментальных и прикладных аспектах изучения флюидного режима сейсмически активных областей и их обрамлений. // Фундаментальные проблемы нефтегазовой гидрогеологии. М., 2005. С. 520–522.
15. *Николаев А.В.* Эффект сейсмических воздействий на залежи нефти и подземных вод. // Сейсмическое воздействие на нефтяную залежь. М., 1993. С. 7–24.
16. *Кондрат В.Ф.* Виброэлектрический эффект в пористых средах и его использование в ГИС // Нетрадиционные методы изучения неоднородностей земной коры. М., 1993. С. 46–47.
17. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д.* и др. Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. 288 с.
18. *Кульчицкий Л.И.* Роль воды в формировании свойств глинистых пород. М.: Недра, 1975.
19. *Маргулис М.А., Грундель Л.И.* Химические действия НЧ звуковых колебаний // ДАН. 1982. Т. 265. С. 914–917.
20. *Agno M.* On the nature of the hydrogen bond and the structure of water // Proc. Nat./cad.Sci.USA, 57. No. 3, 567, 1967. P. 129–145.
21. *Ильин В.Д.* Формации горючих сланцев в зоне катагенеза и метаморфизма – важный региональный источник углеводородов // Геологические методы поисков и разведки месторождений нефти и газа: Обзор ВНИИ экон. минер. сырья и геологоразв. работ. М.: ВИЭМС, 1986.

22. Юсупова И.Ф., Абукова Л.А., Абрамова О.П. Потери концентрированного органического вещества пород при их погружении как фактор геодинамической дестабилизации // ДАН. 2007. Т. 414, № 1. С. 74–77.
23. Блох А.М. О соответствии свойств связанной воды минеральных систем и воды при повышенных температурах // Литология и полез. ископаемые. 1970. №5. С. 120–130.
24. Кисловский Л.Д. О роли критических явлений при фазовых переходах второго рода в процессах самоорганизации неравновесных систем биосферы // Биофизические и клинические аспекты гелиобиологии: сб. науч. тр. Л., 1989. (Пробл. косм. Биологии; Т. 65).
25. Голева Г.А. Гидрогеохимия рудных элементов. М.: Недра, 1977. 277 с.
26. Карпов Г.А., Алехин Ю.В., Латицкий С.А. Новые данные по микроэлементному составу гидротерм и фумарол Камчатки // Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский, 2008. С. 120–30.
27. Буриштар М.С. Основы теории формирования залежей нефти и газа. М.: Недра, 1973. 256 с.
28. Микерина Т.Б. Перспективы нефтегазоносности меловых отложений южного склона Северо-Западного Кавказа // Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. Нефтегазоносные системы осадочных бассейнов: материалы Восьмой междунар. конф. М., 2005.
29. Парагенезис металлов и нефти в осадочных толщах нефтегазоносных бассейнов: сб. ст. / под ред. Д.И. Горжевского и Д.И. Павлова. М.: Недра, 1990. 268 с.
30. Анфимов Л.В. Литогенез в рифейских осадочных толщах Башкирского мегантиклинория (Южный Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 288 с.
31. Абрамова О.П., Манулик П.В. Рудопродуцирующие возможности поровых вод глинистых отложений нефтегазоносных бассейнов // Современная гидрогеология нефти и газа (фундаментальные и прикладные вопросы): материалы Всерос. науч. конф. М., 2010. С. 8–16.