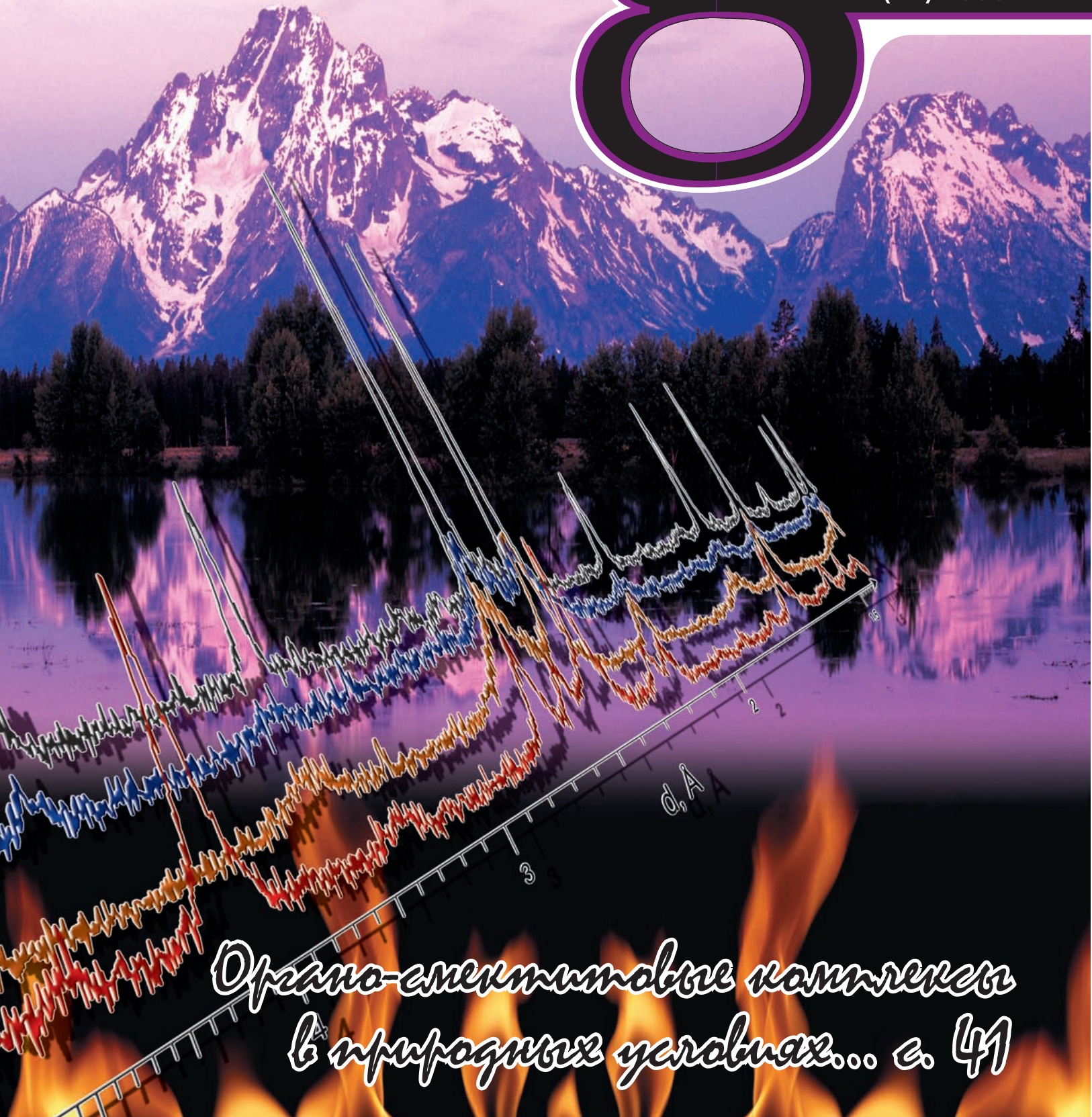


ISSN 1608-5043

научно-технический журнал
Георесурсы

1(24) 2008



*Органо-элементные комплексы
в природных условиях... с. 41*

INTERNATIONAL JOURNAL OF SCIENCE

- Казанский государственный университет
- Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан
- Татарское Геологоразведочное Управление ОАО «Татнефть»

Редакционная коллегия:

Главный редактор – Н.Н. Христофорова
e-mail: Natalya.Khristoforova@ksu.ru

Фундаментальные науки: Н.Н. Непримеров, М.А. Бергеманн (Германия), Э.И. Богуславский, В.Я. Волков, Н. Ванденберг (Бельгия), А.А. Иванов, М.Х. Салахов, К. Сейферт (США), Л.М. Ситдикова, В.З. Слепак (США), Г. Холл (Великобритания), А.В. Христофоров, М.Д. Хуторской

Минеральные ресурсы: Р.Х. Муслимов, Т.М. Акчурин, Е.Б. Грунис, Н.С. Гатиятуллин, Н.П. Запивалов, А.Б. Золотухин, И.А. Ларочкина, Ф.М. Хайретдинов, Р.С. Хисамов

Редакционный совет:

А.В. Аганов, А.С. Борисов, О.В. Бодров, Б.В. Буров, С.А. Горбунов, В.Г. Изотов, Г.А. Кринари, Р.Х. Масагутов, Д.К. Нургалиев, И.Н. Плотникова, В.В. Самарцев, В.М. Смелков, В.А. Трофимов, Ф.Ф. Шагидуллин

Группа маркетинга и дизайна:

Зам. главного редактора:
А.В. Николаев, e-mail: Navan@inbox.ru
Д.А. Христофорова, e-mail: Daria.Khr@mail.ru
Технический редактор: В.Н. Малинина
Верстка, дизайн обложек:
А.В. Николаев, Д.А. Христофорова

Адрес редакции:

Казанский государственный университет
Кремлевская 18, Казань, 420008, Россия
Россия: Тел/факс: +7 8432 924454
Великобритания: Voice/Fax: +44 7092 195840 (UK)
США: Voice/Fax: +1 435 304 9361 (USA)
e-mail: georesources@ksu.ru

Издательство Казанского университета
Кремлевская 18, Казань, 420008, Россия
Тел/факс +7 8432 924454
Свидетельство о регистрации СМИ: ПИ № 77-11725
выдано Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций

Периодичность выпуска журнала: 4 раза в год
Индекс в Каталоге «Роспечать» - 36639
Электронная версия журнала содержится на сайте: «eLIBRARY.RU: Российская научная периодика в онлайн».

Отпечатано в ООО «Союз 24»,
420021, Россия, г. Казань, ул. Каюма Насыри, 28,
Тел/факс: +7 843 2934247, e-mail: anna@souz24.ru
Тираж 1000.

При перепечатке материалов ссылка на журнал «ГЕОРЕСУРСЫ» обязательна.

Статьи

- И.А. Ларочкина, С.М. Минibaева*
Пути повышения эффективности геолого-разведочных работ в Республике Татарстан..... 2
- Н.С. Гатиятуллин, А.Р. Баратов*
Петрогенетическая модель фундамента Южно-Татарского свода (на примере формационного расчленения разреза докембрийских толщ по скважине № 20009 Ново-Елховской)..... 4
- М.В. Гируц, Г.Н. Гордадзе*
Н-алканы – возможные предшественники алмазанов, найденных в органическом веществе кристаллического фундамента Татарстана ... 9
- В.Н. Ахметов*
Фильтрационная модель порово-трещинно-кавернозного коллектора как функция структурно-генетического типа породы 13
- И.Г. Яценко, Ю.М. Полищук*
Трудноизвлекаемые нефти Волго-Уральской нефтегазоносной провинции..... 16
- Р.В. Чернов, В.Д. Кочетков, А.А. Литаев, М.Х. Валеев*
Изменение схемы циклической закачки с учетом эффекта очистки призабойной зоны пласта..... 21
- А.А. Чурбанов, Р.Х. Сунгатуллин, М.И. Хазиев*
Цветные камни правобережья Волги..... 23
- А.М. Губайдуллина, Т.З. Лыгина, Л.В. Халетт*
Взаимосвязь структурных и фазовых превращений с технологическими параметрами на примере болотных железных руд 25
- В.В. Петров, О.В. Пенина*
Долговечность пластинок из нелинейно-деформируемого материала при действии поперечной нагрузки и коррозионной среды..... 28
- М.Ш. Марданов, В.Л. Кипоть*
Природа аномалий спектров сейсмических волн над газонефтяными залежами..... 33
- А.В. Маслов, В.Г. Изотов, М.В. Ишерская, Ю.Л. Ронкин, Г.А. Петров, Л.М. Ситдикова, О.П. Лепихина*
Систематика редкоземельных элементов в породах кристаллического фундамента и базальных горизонтов рифея Волго-Уральской области..... 36
- Г.А. Кринари, К.Г. Гиниятуллин, А.А. Шинкарев (мл), А.Р. Ганина, А.А. Шинкарев, Т.З. Лыгина, А.М. Губайдуллина*
О возможности образования органо-сметитовых комплексов в природных условиях 41
- С.С. Новиков*
Комплексная реализация новых технологий при строительстве и ремонте скважин..... 48
- Персоналии**
- Ольга Константиновна Баженова..... 20
- Книги**
- Нефтегазовые ресурсы в трансформируемой экономике..... 3
- Щелкачев В.Н. Дорога к истине..... 12
- Системная модель стратиграфии нефтегазоносных бассейнов Евразии.. 15
- Разработка месторождений природных битумов..... 22
- Землетрясения и микросейсмичность..... 35

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГЕОЛОГО-РАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТ В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН

Основным методом подготовки объектов под глубокое бурение для поисков и разведки месторождений нефти, как это принято и в мировой практике, на территории Республики Татарстан в настоящее время является сейсморазведка. Однако на современном этапе проведения геологоразведочных работ в условиях высокой опосредованности территории выявление новых объектов значительно затруднено, что обусловлено уменьшением их амплитуд и размеров, погребенным характером залегания, а эти обстоятельства вполне естественно могут привести к снижению эффективности сейсморазведки.

Оценивая результаты поискового бурения в Республике Татарстан, следует констатировать, что его успешность в последние годы достаточно высока и постоянно находится на уровне 68 – 70%. А как показывает многолетняя практика проведения геологоразведочных работ в республике, успешность выявления новых залежей и месторождений на подготовленных поднятиях на 10 – 12% выше, чем на выявленных. В этой связи, чем выше степень подготовленности объекта, тем выше эффективность бурения дорогостоящих поисково-оценочных скважин.

В свою очередь, качество подготовки объектов или степень его изученности зависят от двух основных параметров: плотности сейсмических профилей и равномерности их покрытия изучаемой площади.

Поскольку плотность и равномерность сети сейсмических профилей, в конечном итоге, определяют эффективность поисково-разведочного бурения, то целесообразно выявить отношение между средним размером сейсмического окна и плотностью сейсмопрофилей на площади.

Итак, степень изученности какой-либо территории сейсморазведочными работами можно оценить, используя следующие два параметра:

1) средняя плотность сейсмических профилей, которая рассчитывается по формуле:

$$P = L/S,$$

где P – средняя плотность сейсмопрофилей, L – их суммарная длина, S – площадь исследуемой территории;

2) средний размер сейсмического окна, образованной системой нескольких сейсмических профилей. Этот параметр можно рассчитать, воспользовавшись очевидным соотношением:

$$F = n/S,$$

где F – средний размер сейсмического окна, n – число сейсмических окон, S – площадь исследуемой территории.

Плотность сейсмических профилей и размер сейсмического окна являются взаимосвязанными величинами, поскольку представляют собой характеристики одной и той же величины – степени изученности, но, тем не менее, они имеют разные смысловые интерпретации. На практике площадь сейсмического окна может быть равной площади поднятия, которое возможно закартировать при данной сте-

пени изученности сейсморазведочными работами.

Поэтому с геологической точки зрения размер окна является высокоинформативным показателем, но, в тоже время, его расчет представляет собой довольно трудоемкую процедуру. Процедура вычисления плотности сейсмических профилей требует гораздо меньших трудозатрат, однако, величина плотности менее информативна.

Таким образом, из противоречия «информативность – трудоемкость» возникает задача оценки размера сейсмического окна по известной плотности сейсмических профилей. Особенно актуальной эта задача является для значительных по площади территорий, например, таких как тектоноэлемент.

На территории Республики Татарстан на 1.01.2007г. числится 159 месторождений нефти. Для 142 из них (89%) и 21 лицензионного участка был рассчитан средний размер сейсмического окна и средняя плотность сейсмических профилей. Следует отметить, что при расчетах предпочтение отдано территориям (месторождениям, разведочным площадям), по которым имелась наиболее полная информация по изученности сейсморазведкой.

Полученные расчеты плотности сейсмических профилей на различных тектонических элементах свидетельствуют, что в пределах мелких месторождений средние значения достаточно высокие, преимущественно, не меньше 2,0 пог.км/км², на западном склоне Южно-Татарского свода и восточном борту Мелекесской впадины – 2,5-3,0 пог.км/км². Заметим, что в расчеты принят и «старый» фонд профилей, который в большинстве своем не является информативным, поскольку не подвергался переобработке, либо не доступен ей в связи с низким качеством. Таким образом, практически на любом месторождении, если на нем не проведены МОГТ 3Д или площадные детализационные работы с переобработкой «старого» фонда сейсмических профилей, есть информационные «дыры», а, следовательно, показатель плотности будет несколько ниже рассчитанных. При расчетах не учитывались сейсмические профили, дублирующие информацию, то есть дважды проложенный по одной и той же трассе профиль учитывался как один.

В результате обработки материала была получена диаграмма, которая позволяет предположить, что зависимость величины F от плотности сейсмопрофилей P следует искать по формуле:

$$F = a \cdot e^{b \cdot P}.$$

Далее, используя метод наименьших квадратов, получаем следующие значения для коэффициентов уравнения: $a = 2.47$, $b = -0.66$.

Таким образом, была построена кривая регрессии, отражающая зависимость сейсмического окна от плотности профилей. Уравнение полученной кривой имеет следующий вид:

$$F = 2,47 \cdot e^{-0,66 \cdot P}. \quad (1)$$

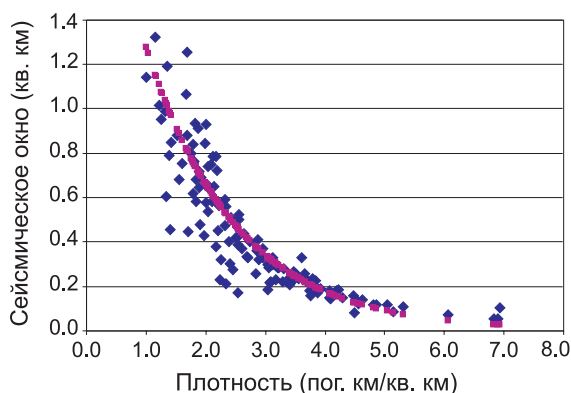


Рис. 1. График зависимости размера сейсмического окна от плотности сейсмических профилей.

На рисунке 1 приведена зависимость между площадью сейсмического окна и плотностью, полученная непосредственным расчетом параметров R и F , и та же зависимость, полученная теоретически. По горизонтальной оси отложена плотность сейсмопрофилей, а по вертикальной оси – площадь достигаемого при данной плотности сейсмического окна. Значения теоретической кривой обозначены розовым цветом, фактические значения – синим.

Как видно из графика, теоретическая кривая достаточно хорошо согласуется с расчетными значениями. Наиболее достоверные результаты получены в интервале плотностей 2,5 – 5 пог. км/кв. км. При плотности выше 6 пог. км/кв. км кривая несколько занижает значение окна, а при плотности менее 2,5 пог. км/кв. км точки, соответствующие рассчитанным значениям, имеют достаточно большой разброс вокруг теоретической кривой.

Таким образом, построенная кривая позволяет нам оценить размер сейсмического окна по известной плотности сейсмических профилей, лежащей в указанном диапазоне плотностей (Табл. 1).

Например, нам известно, что на некоей территории плотность профилей достигает 3,5 пог. км/кв. км. В этом случае ожидаемое значение среднего сейсмического окна будет равно $2,47 \times e^{-0,66 \times 3,5}$. Таким образом, при плотности профилей 3,5 пог. км/кв. км средний размер сейсмического окна должен приблизиться к площади $0,25 \text{ км}^2$, то есть к такой величине окна, при которой в него условно вписывается геологический объект $0,5 \times 0,5 \text{ км}$.

Именно при такой изученности – 3,0–3,5 пог. км/кв. км – будет получен тот объем достаточной информации, при которой возможно создать модельное представление об объекте – реальной структурной форме, а геологу она поможет принять объективное решение – рентабельно или нерентабельно бурить поисковую скважину.

Интервал плотн. с/п	Час- тота	Размер сейсм. окна		
		Сред.	Мин.	Макс.
0 – 0,5	1	4,6	4,6	4,6
1,0 – 1,5	13	1,17	0,5	2,2
1,5 – 2,0	21	0,76	0,4	1,3
2,0 – 2,5	25	0,55	0,2	0,9
2,5 – 3,0	17	0,37	0,2	0,5
3,0 – 3,5	28	0,26	0,2	0,3
3,5 – 4,0	15	0,22	0,2	0,3
4,0 – 4,5	10	0,16	0,1	0,2
>4,5	12	0,1	0,1	0,1

В последние годы геологоразведочные работы планомерно смещаются на малоизученные глубоким бурением западные террито-

Табл. 1. Соотношение размера сейсмического окна и плотности сейсмических профилей.

рии республики. С целью прогноза нефтеспективности территории в целом и отдельных локальных поднятий, в частности, здесь апробируется ряд новых технологий. Огромный опыт ГРП, проведенных в восточной части республики, непременно должен быть принят во внимание при планировании их объемов в западной части. В первую очередь, это относится к сейсморазведке, накопившей уникальный опыт картирования локальных объектов, перспективных на поиски залежей нефти. Состояние изученности восточной части республики свидетельствует, что для картирования поднятий самых различных размеров и амплитуд с корректным выделением сводов и замковых элементов необходимо доведение плотности сейсморазведочных работ до показателей не ниже 3,0 – 3,5 пог. км/кв. км. Недостаточная плотность исследований неизбежно приведет к повторным работам, это подтверждено на месторождениях и разведочных площадях восточной части республики, где детализационные сейсморазведочные работы на одной и той же территории проводятся неоднократно. В условиях, когда исследования ограничены лицензионными границами участков того или иного недропользователя, как это происходит на высокоизученной территории, детализационные сейсмические профили будут короткими и, следовательно, неинформативными. Поэтому, при возможности изучения сейсморазведкой того или иного тектонического элемента или его составной части в полном объеме, необходимо сделать это с плотностью, которая продиктована практикой геологоразведочных работ на востоке республики. Ни один метод локального прогноза нефтеносности не может заменить информацию, полученную сейсморазведкой для заложения поисковой скважины, местоположение которой всегда выбирается на профиле или кресте профилей. И чем качественнее изучено поднятие, тем эффективнее оно будет разбуриваться в дальнейшем и сеткой эксплуатационных скважин.

Новосибирск: Наука-Центр, 2007. 588 с.

Нефтегазовые ресурсы в трансформируемой экономике:

о соотношении реализованной и потенциальной общественной ценности недр (теория, практика, анализ и оценки)



Крюков В.А., Токарев А.Н.

В монографии рассмотрены вопросы изменения норм и правил, регулирующих функционирование и развитие нефтегазового сектора в рамках трансформируемой экономики. Особое внимание уделено анализу роли системы недропользования в процессе институциональных преобразований в нефтегазовом секторе России во второй половине 90-х годов – начале XXI в. Проанализированы особенности формирования и динамики организационной структуры нефтегазового сектора России. Представлены проблемы, связанные с учетом интересов нефтегазодобывающих регионов при освоении недр на их территории. Рассмотрены проблемы формирования, изъятия и распределения доходов рентного характера, генерируемых в сфере недропользования. Книга предназначена для специалистов по проблемам регулирования нефтегазового сектора, а также для тех, кто изучает экономические проблемы трансформируемой экономики.

ISBN 5-9554-0020-6

ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФУНДАМЕНТА ЮЖНО-ТАТАРСКОГО СВОДА

(на примере формационного расчленения разреза докембрийских толщ по скважине № 20009 Ново-Елховской)

1. Принципы расчленения разреза и выделения формаций

Проблеме формационного расчленения фундамента в разрезе скв. 20009 посвящены многочисленные публикации и производственные отчеты. Приводимые в этих работах варианты геолого-петрографических разрезов принципиально друг от друга не отличаются, так как они построены в аспекте изначальной стратифицированности докембрийских толщ региона.

В генерализованном виде строение вскрытой части фундамента (инт. глубин 1870 – 5300 м) представляется как чередование 2-х основных таксономических единиц разреза – отградненской метабазитовой и большечеремшанской гнейсовой (высокоглиноземистой) первично осадочно-вулканогенных серий. Всего в разрезе выделяется 5 попеременно сменяющих друг друга пачек (толщ), сложенных породами этих серий. К таксонам меньшего ранга отнесены некартируемые метатектиты (теневые мигматиты, ультраметагенные и (или) метасоматические граниты), «накладывающиеся» на метаморфиты отмеченных серий, а также интрузивные ультрабазиты. По ритмичной смене толщ в сечении скв. 20009 строение данной части фундамента ЮТС интерпретируется как линейно-скалчатое и даже чешуйчато-блоковое.

Проведенный нами анализ петрографо-геохимических особенностей пород разреза скважины показывает, что в вскрытой метаморфической толще содержится большой объем (60 – 70 %) магматитов различного состава, а также авто- и параавтохтонных анатектических гранитоидов. Они в совокупности образуют «метаморфогенный матрикс», неоднородный по вертикали и латерали. В его пределах сменяемость пород не закономерна, а степень их преобразования такова, что местами затруднительно определить объем метаморфизируемого субстрата, границы и конфигурацию многих конкретных геологических тел. Исходный состав субстрата изредка реконструируется в реликтах скиалитов-ксенолитов, площадная увязка которых практически невозможна. Исключением являются магматические породы, для которых относительная последовательность формирования устанавливается достаточно уверенно. Учитывая значительные сложности картирования глубоко метаморфизированных стратифицированных толщ, где отсутствуют первичные поверхности напластования и реликты исходных пород, мы вынуждены были отказаться от попыток их стратиграфического расчленения и перейти к методу нестратиграфического петрографо-вещественного разделения, т.е. выделению метаморфических и магматических комплексов. За основную картируемую еди-

ницу было принято геологическое тело, сложенное породами единого генетического типа. При таком подходе к расчленению архей-протерозойских метаморфических толщ, была существенно видоизменена модель строения фундамента Новоелховского блока. Выделены 3 ультраметаморфогенных формационных типа пород позднеархейского возраста, а также магматогенные формации ультрабазитов AR₂ и раннепротерозойских гранитов (Табл.).

Основным структурно-вещественным связующим элементом модели являются «неосомные» тоналит-мигматиты (рахмановский комплекс), пропитывающие и дезинтегрирующие от крупных ксеноблоков до «литы и кристокластов», эндербиты (отградненский комплекс) и высокоглиноземистые кристаллосланцы и гнейсы (большечеремшанский комплекс). При этом структура рахмановского комплекса характеризуется внутренней направленной дифференцированностью, выражающейся в эволюционной смене тоналит-мигматитов анатектическими плагиогранитами.

Наиболее древняя эндербитовая формация (отграднен-

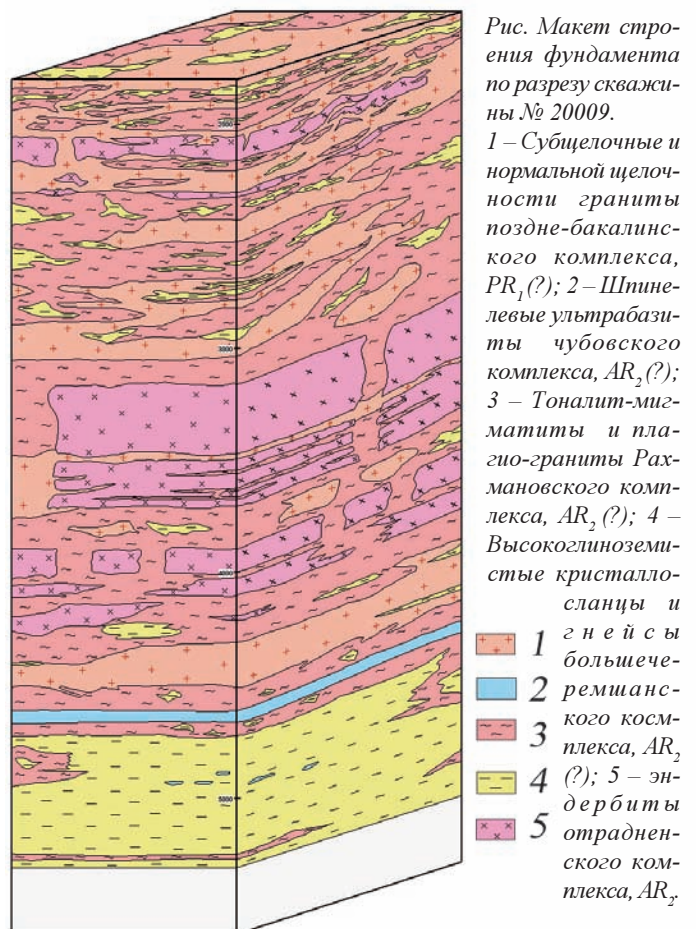


Рис. Макет строения фундамента по разрезу скважины № 20009.

1 – Субцелочные и нормальной щелочности граниты поздне-бакалинского комплекса, PR₁(?); 2 – Шпинелевые ультрабазиты чубовского комплекса, AR₂(?); 3 – Тоналит-мигматиты и плагио-граниты Рахмановского комплекса, AR₂(?); 4 – Высокоглиноземистые кристаллосланцы и гнейсы большечеремшанского комплекса, AR₂(?); 5 – эндербиты отградненского комплекса, AR₂.

кий комплекс), напротив, характеризуется достаточно изотропным строением, и ее средневзвешенный состав соответствует лейкоандезиту. Базиты в составе формации отмечаются спорадически (менее 1 % выборки химических анализов), что косвенно свидетельствует о континентальном типе и сравнительно кислом составе субстрата формации.

Высокоглиноземистые метаморфиты, объединенные в большечеремшанский комплекс, традиционно считаются парапорадами, слагающими одноименную серию архейского возраста. Для доказательств первичного эффузивно-осадочного генезиса данных пород используются косвенные петрографо-геохимические критерии и геологические сопоставления с близкими по составу архейскими толщами других регионов Русской плиты и Кольского полуострова. Установлено, что на территории Волго-Уральской области большечеремшанская серия вскрыта в 15 % скважин, достигших фундамента, при этом приблизительно в половине из них породный ряд серии представлен производными ультраметагенной и (или) диафторической переработки (Геология Татарстана, 2003).

Однако, приводимые доводы о стратифицированной структуре большечеремшанской серии равнозначны применимы и для отнесения высокоглиноземистых метаморфитов к классу нестратифицированных ультраметагенных формаций, со сравнительно изотропной структурой. Главное – высокоглиноземистые кристаллосланцы и гнейсы в разрезе скв. 20009 однозначно диагностируются не по трудно реставрируемому гипотетичному исходному субстрату, а по ныне наблюдаемому Силл ± Гр ± Би ± Корд парагенезису. Причем геологическая позиция этих пород в изученном разрезе фундамента в большей мере обусловлена тоналит-мигматитами рахмановского, чем эндербитами отраденского комплексов. На разных уровнях разреза и в разном объеме «рахмановские» тоналит-мигматиты насыщены скиалит-ксенолитами пород большечеремшанского комплекса. «Дезинтегрирующее» влияние тоналитового метатекта по отношению к высокоглиноземистым кристаллосланцам и гнейсам спадает только ниже глубинной отметки 4721 м, где, судя по петрографо-геохимическим выборкам пород, картируется относительно однородный интервал большечеремшанского комплекса. Тесная, но контрастная корреляция высокоглиноземистых кристаллосланцев с тоналит-мигматитами и необычный их состав позволяет предположить элементы рестирования в образовании пород. Альтернатива генезиса большечеремшанского комплекса – реститовой или первично эффузивно-осадочной требует специальных исследований.

Предлагаемая модель строения вскрытой части фундамента скв. 20009 иллюстрируется блок-диаграммой (Рис.). Наиболее точно по-интервальное распределение пород отбито по ребру блок-диаграммы; по плоскостям показана авторская принципиальная схема взаимоотношения пород.

Основным критерием расчленения разреза явилась геологическая позиция пород, установленная по керну скважины; дополнительными (коррелирующими) – результаты минералого-петрографического и петрохимического исследования керна и шлама. Информативность шлама в отношении формационного расчленения ультраметагенных образований оказалась малоэффективной, т.к. ее возможности ограничиваются выделением в разрезе скважины только таксономических единиц самого высокого ранга (отраденская-большечеремшанская серии) или пород резко контрастного генезиса.

При использовании как предлагаемого, так и ранее составленных разрезов для решения прикладных задач (металлогении, оценке нефтегазогенерационного потенциала фундамента), следует иметь в виду, что они являются только качественными моделями строения фундамента. Уровень надежности расчленения вскрытой метаморфической толщи напрямую зависит от представительности изученной керовой колонки в разрезе скважины и в данном случае характеризуется невысокими показателями. Проходка с керном в изучаемом 3,5 км интервале фундамента составила всего 372 м (10,7 %), при линейном выходе керна 186 м.

2. Краткая характеристика комплексов

Отраденский комплекс. В комплекс выделены эндербиты вскрытые в инт. разреза скважины 2053 – 2160, 2302 – 2334, 3165 – 3700 и 3888 – 4092 м (последний интервал не опробован). Судя по макроописанию керна, эти интервалы возможно интерпретировать как тела агматитов (мигматитовая брекчия), в которых глыбово-обломочная часть сложена эндербитами, а связующая масса представлена плагиогранитным метатектом рахмановского и микроклиновыми гранитами позднебакалинского комплексов. Соответственно, показанные на блок-диаграмме тела отраденского комплекса фиксируют преобладание в интервалах отмеченных агматитов обломочной эндербитовой части.

Класс формации	Тип метаморфизма*	Формационный тип	Комплекс	Набор пород; минеральный парагенезис	Аналогия комплекса в схеме Т.Н.Лапинской и др. (Доплатформенные..., 1992)
Плутогенные		Гранитный	Позднебакалинский PR ₁ (?)	Субщелочные и нормальной щелочности граниты; Кв+Пл+КПШ+Би	Позднебакалинский комплекс
-II-		Гипербазитовый	Чубовский AR ₂ (?)	Шпинелевые перидотиты; РПи ± МПи ± Би ± Ол ± Шп ± Амф	Чубовский комплекс
Ультраметагенный	Мигматит-гнейсовый (фация В ₂)	Тоналит-гнейсовый	Рахмановский AR ₂ Sm-Nd-3017 ± 62 млн.лет	Тоналитмигматиты, анатектические плагиограниты Пл ± Кв ± Би ± Гр ± Корд.	Рахмановский комплекс
Нестратифицированный, реститовый	Андалузит-силлиманитовый (фация В ₃ → В ₂)	мигматит-гнейсово-сланцевый	Большечеремшанский AR ₂ (?)	Высокоглиноземистые кристаллические сланцы и гнейсы; Би ± Силл ± Корд ± Гр ± Кв ± КПШ ± Пл.	Большечеремшанская серия
Нестратифицированный; плутонометаморфический	Гранулитовый (фация В ₁)	Эндербитовый	Отраденский AR ₂ ; Sm-Nd 3109 ± 97 млн.лет**	Эндербиты; Пл ± Кв ± РПи ± МПи ± Би ± Амф	Отраденская серия

Табл. Схема расчленения ультраметаморфогенных и магматогенных пород в разрезе скв. 20009. * По Н.Л. Добрецову (Принципы..., 1981), ** Геология Татарстана (2003).

В разрезе скважины также установлены единичные немасштабные тела двупироксеновых кристаллических сланцев, залегающих в качестве скиалитов с расплывчатыми границами в эндробитах и ксенолитах среди темных мигматитов рахмановского комплекса.

Состав эндробитов определяется первичным Пл+ Кв+ Пи (в т.ч. Гип) и вторичным Би+ Амф (рог.обм.) + Хл минеральными парагенезисами. В кристаллосланцах Кв отсутствует, в эндробитах спорадически отмечается решетчатый микроклин. Микроструктура пород преимущественно мелкозернистая гранобластовая, реже аллотриоморфнозернистая с элементами катакластической, текстура-массивная и гнейсовидная.

Выборка химических анализов пород комплекса характеризуется достаточной однородностью как внутри, так и между интервалами развития эндробитов. Из 18 проанализированных образцов 1 по уровню кремнекислотности близок базитам, 2 – диоритам, остальные 15 – тоналиты.

Средний химический состав комплекса соответствует мелатоналиту. От сходных по содержанию SiO_2 и общей щелочности тоналитов рахмановского комплекса, эндробиты значительно отличаются повышенной калиевокостью и более низким кали-натровым отношением.

Позднеархейский возраст (3109 ± 97 млн. лет) комплекса установлен Sm-Nd методом и не противоречит геологической позиции эндробитов в данном сечении фундамента.

Большечеремшанский комплекс. Толща пород комплекса вскрыта с 4721 м глубины скважины и проходкой с керном прослежена до отм. 5302 м. Этот достаточно однородный интервал фундамента слагают тонкополосчатые мигматиты с меланосомой высокоглиноземистых кристаллических сланцев. Лейкосомы представлены крупнозернистыми, пегматоидного облика лейкогранитами, которые, судя по макроописанию керна, занимают не более 1/3 объема мигматита. В участках насыщения толщи лейкосомным материалом, тонкополосчатые мигматиты приобретают шлировидную облачную текстуру. Кристаллические сланцы в таких мелаобособлениях, за счет дезинтеграции гранитным метатектом диагностируются уже как высокоглиноземистые гнейсы.

Относительное возрастное положение рассматриваемых пород определяется по присутствию ксенолитов-скиалитов высокоглиноземистых кристаллических сланцев и гнейсов в плагиогранитном метатекте рахмановского комплекса (инт. 2952,8 – 2956,8 м; 4092,3 – 4095,8 м; 4540,4 – 4544,4 м; 4659 – 4662 м). Основными минеральными компонентами высокоглиноземистых кристаллических сланцев меланосомы являются Би (15 – 30 %), Силл (15 – 40 %), Корд (10 – 40 %), и Гр (0 – 20 %); высокоглиноземистых гнейсов- наряду с этими минералами, Кв (до 5 %), Пл (5 – 15 %) и КПШ (5 – 15 %). Они в сочетании образуют мелкозернистый, мелко-среднезернистый лепидогранобластовый агрегат. Породообразующие минералы частично, иногда до полных псевдоморфоз замещены фибролитом, мусковитом, хлоритом, рудным и (или) тонкочешуйчатыми агрегатами серицита, соссюрита и пинита. Для лейкогранитов лейкосомы характерен Кв-КПШ-Пл парагенезис, с резким преобладанием кварца над полевыми шпатами.

Химический состав пород комплекса отчетливо индивидуален среди субзохимичных между собой ультраметагенных образований других комплексов. По уровню крем-

некислотности в меланосоме мигматитов выделяются породные группы кристаллосланцев (48 – 52 % SiO_2) и гнейсов (58 – 62 % SiO_2). Статистический минимум распределения составов (20 ан.) приходится на 52 – 58 % SiO_2 , что в текстурном ряду мигматитов подчеркивается скачкообразным переходом от тонкополосчатых разностей к темным. Для кристаллосланцев, как и для гнейсов, характерны аномально повышенные глиноземистость (Al_2O_3 , 20 – 34 %), калиевокость (до 4,9 % K_2O) и общая щелочность (до 5,7 %) на фоне низких содержаний CaO (в ср. – 0,5 %) и MgO (в ср. – 2,9).

Химический состав лейкосомы мигматитов также существенно отличается как от вскрытых гранитных разностей в разрезе скважины, так и типичных, и гранитов в целом. Во-первых, по аномально высокому содержанию SiO_2 , от 77 до 85 %, во-вторых, по пониженному, но калиевому типу щелочности. С породами комплекса пространственно сопряжены эулизитоподобные породы, генезис и геологическая позиция которых не совсем ясны. В стратифицированной схеме расчленения фундамента линзам эулизитов придается реперный статус, привязывая их к контактовым зонам «большечеремшанских» и «отраденских» метаморфитов. Однако редкие фрагменты эулизитов (мелкие ксенолиты или шпирсы) фиксируются по всему разрезу вскрытой части фундамента, как среди эндробитов, так и плагио- и микроклиновых гранитов. Для эулизитов характерен контрастный минеральный парагенезис, выраженный Ди ± Гип ± Кв ± Mg ± Гр ± Би ± Амф. Типоморфным минералом является магнетит.

Позднеархейский возраст комплекса принимается условно, в основном, исходя из общегеологических соображений, без привлечения данных абсолютной геохронологии. В предложенной модели строения фундамента, имеющиеся по разрезу скважины данные абсолютного возраста пород весьма сложно точно привязать к конкретному формационному типу.

Приведенные вещественно-структурные особенности пород комплекса позволяют отнести их к нестратифицированному классу метаморфических формаций мигматит-гнейсового-сланцевого типа.

Индекс-минералом комплекса является силлиманит, фиксирующий высокотемпературную силлиманитовую зону гранулитовой фации метаморфизма.

В рахмановский комплекс объединены ультраметагенные тоналит-мигматиты и плагиограниты, характеризующиеся высокоглиноземистым минеральным парагенезисом. Они совместно с гранитами позднебакалинского комплекса, посредством субконформных инъекций пропитывают метаморфиты отраденского и большечеремшанского комплексов по всему разрезу скважины, и в свою очередь секутся «чубовскими» шпинелевыми ультрабазитами. Взаимоотношения мигматитов с гранитами позднебакалинского комплекса – инъекционно-последней со стороны последних.

В составе картируемых тел по структурно-вещественным признакам возможно выделение тонкополосчатых и темных разностей мигматитов, а также гомогенных плагиогранитов, взаимосвязанных между собой постепенными переходами (на блок-диаграмме показаны совместно).

Тонко-полосчатые мигматиты отмечаются в виде маломощных тел с расплывчатыми границами в интервалах насыщения темных мигматитов не переработанными ре-

ликтами субстрата. Меланосома тонкополосчатых мигматитов (90 % объема породы) представлена мелкозернистым, мелко-среднезернистым гранолепидобластовым агрегатом, состоящим из Би (10 – 20 %), Кв (10 – 20 %), незонального Пл (30 – 50 %), Гр (ед. 10 %) и, вероятно, ксеногенных Корд (0 – 5 %), Силл (0 – 2 %). Лейкообособления в этом типе мигматитов фиксируются как в виде тонких полос, так и в форме мелких линз, каплевидных и межгранулярных скоплений. Контакты с меланосомой – постепенные, без зальбандов, обогащенных темноцветными минералами. Усредненный состав лейкосомы: Кв – 43 %, Пл – 45 %, КПШ (микроклин) – ед., Би – 10 %, Гр – 2 %, Корд. – ед.

Теневые мигматиты в составе рахмановского комплекса являются главенствующими. В них резко преобладает лейкосомный плагиогранитный метатект (70 – 80 %), в котором все остальные метаморфогенные образования (высокоглиноземистые и двупироксеновые кристаллосланцы, высокоглиноземистые плагиогнейсы, эндербиты) погружены в виде отдельных разновеликих тел, линз и включений. По особенностям обособления лейкосомы здесь выделяются небулитовые мигматиты, в которых плагиогранитный метатект пропитывает субстратный материал, и последний, обычно, фиксируется только в виде рассеянных реститокристов или их сростков, и шпировидные мигматиты, еще сохранившие теневые скиалиты.

Гомогенные плагиограниты фиксируются в виде немасштабных лейкосомных обособлений, а также однородных интервалов, практически лишенных субстратных включений. По структурно-петрографическим признакам гомогенные плагиограниты близки метатекту теневых мигматитов, незначительно отличаясь от них пониженными содержаниями Гр и Би.

Химический состав выделяемого комплекса охарактеризован 36 силикатными анализами. По содержанию SiO_2 , общей и типу щелочности, выборка анализов комплекса распадается на 2 компактные группы – тоналиты и плагиограниты, что косвенно подтверждает выделение в составе формации лейкосомной и меланосомной составляющих. Эволюционное изменение составов от тоналитов к лейкосомным плагиогранитам происходит плавно, упорядоченно в гомодромном направлении, без видимых корреляционных переломов по всем петрогенным окислам. Петрохимических, а также петрографических признаков перераспределения вещества в рассматриваемых породах за счет калиевого метасоматоза не фиксируется.

В нижней части вскрытого разреза скважины, с глубины 4721 м явно заметно замещение рахмановской формации большечеремшанской. Смена происходит за счет насыщения тоналит-мигматитов рахмановского комплекса скиалитами высокоглиноземистых кристаллических сланцев и гнейсов большечеремшанского комплекса. Необычный химический (высокощелочные калиевые андезиты) и минеральный (Гр ± Сил ± Корд ± Би ± Кв ± Пл ± КПШ) состав «большечеремшанских» метаморфитов очень контрастно соотносится с составом «рахмановских» тоналит-мигматитов, и является одним из критериев реститовой (кинцигитовой) природы пород большечеремшанского комплекса.

Чубовский комплекс. Комплекс выделяется в объеме шпинельсодержащих перидотитов, образующих рвущие неясной морфологии тела в тоналит-мигматитах рахмановского и высокоглиноземистых кристаллосланцах боль-

щечеремшанского комплекса. Основное тело или серия тел ультрабазитов фиксируется в инт. глубин 4613 – 4659 м. Условно в состав комплекса включены диабазы, вероятно, слагающие дайку в инт. 4153 – 4155 м.

Состав ультрабазитов определяется следующими минеральными компонентами: РПи (8 – 35 %), МПи (5 – 30 %), Би (5 – 15 %), Руд (ед. – 60%), Амф (0 – 10 %), Шп (0 – 5 %), Серп (0 – 30 %). Микроструктура пород гипидиоморфнозернистая, текстура массивная.

Химический состав пород комплекса существенно не отличается от петротипов ультрабазитов платформ и щитов.

В предложенной схеме строения фундамента ультрабазиты занимают геологическую позицию между позднерехейскими тоналит-мигматитами рахмановского и гранитами позднебакалинского комплексов. Генезис ультрабазитов объясняется с помощью механизма диапиризма мантийных магм в основание и среднюю часть протокрысы фундамента. В результате теплопереноса ранее регионально метаморфизованные гранулитовые толщи, в связи с поступлением избыточного тепла, вступили в новый этап корового гранитообразования, в котором уже доминировали анатектит-интрузивные процессы. В вскрытой части разреза фундамента по скв. 20009 производным этого процесса вероятно соответствуют граниты позднебакалинского комплекса, а наблюдаемые ультрабазиты являются интрузивными сателлитами верхнемантийного купола.

Позднебакалинский комплекс. В комплекс объединены субщелочные и нормальной щелочности граниты, повсеместно развитые в разрезе скважины в интервале глубин 1870 – 4511 м. В вскрытой части фундамента они отмечаются в виде разновеликих инъекций и жил, а также слагают отчетливо картируемые гомогенные пластины (инт. 1870 – 1927, 2204 – 2302, 2434 – 2535, 2919 – 3042, 4305 – 4511 м) в метаморфитах отрадненского, большечеремшанского и рахмановского комплексов. Взаимоотношений гранитов с ультрабазитами не установлены.

Минеральный состав гранитов определяется Пл, Кв, КПШ, (решетчатый микроклин) и Би; вторичные минералы представлены хлоритом, мусковитом, ксеногенные-гранатом, кордиеритом и силлиманитом. Структура гранитов крупнозернистая, гип и аллотриоморфнозернистая, текстура преимущественно массивная.

Химический состав пород комплекса охарактеризован 24 силикатными анализами. Большая часть из них (до глубины 3042 м) соответствует субщелочным гранитам, меньшая (пластина 4305 – 4511 м) – гранитам, но при сохранении калиевого типа щелочности. От плагиогранитов рахмановского комплекса, помимо общей и типа щелочности, рассматриваемые породы отличаются пониженными кальциевостью и магниальностью.

Возраст формирования комплекса условно принимается как раннепротерозойский. Формационная обособленность гранитов в ряду выявленных метаморфитов фундамента подчеркивается петрографо-геохимическими особенностями, в частности, интрузивными структурами пород, содержанием микроклина и главное, повышенной калиевой щелочностью.

Граниты позднебакалинского комплекса фиксируют новый – магматогенный этап гранитизации протокрысы, оторванной по времени от позднерехейских ультраметаморфических комплексов тоналит-мигматитов и эндербитов.

3. Петрогенетическая модель фундамента Южно-Татарского свода

Накопившийся богатейший геолого-геофизический материал по геологии фундамента явственно указывает на то, что геологические предпосылки локализации нефтяных месторождений в осадочном чехле в том числе определены гетерогенным строением фундамента. На основе научно-практического анализа результатов обширных материалов нефтеразведочных работ, параметрического и сверхглубокого бурения установлено, что земная кора в участке Южно-Татарского купола характеризуется широким спектром проявления метаморфических и магматических докембрийских формаций. Это эндробиты СВК основания (отраденский комплекс), формация высокоглиноземистых ультраметаморфитов (большечеремшанский комплекс), тоналит-мигматиты СВК гранито-гнейсовых куполов и завершающие консолидацию фундамента региона – граниты (позднебакалинский комплекс) нормального и субщелочного ряда. Пестрый ряд отмеченных формаций региона дополняется габбро-анортозитами туймазинского и гипербазитами чубовского комплексов. В осадочном чехле над данным участком фундамента локализовано крупнейшее Ромашкинское месторождение нефти.

Северо-Татарский свод, напротив, представляет из себя антиклинальный выступ архейского гранулитового субстрата (эндробиты, двупироксеновые и амфиболовые кристаллические сланцы отраденского комплекса). Более поздние формации, ведущие к образованию гранито-гнейсовых куполов, в данном участке практически не проявились. Осадочный чехол над данной структурой практически «стерилен» в отношении нефтегазоносности, несмотря на то, что и в нем присутствуют нефтегазоматеринские толщи и структурные ловушки, а сами осадочные породы обладают всеми необходимыми свойствами для аккумуляции УВ.

Уместно привести мнение Р.Х. Муслимова – профессора КГУ, геолога-нефтяника с огромным производственным стажем, одного из первооткрывателей нефтяных месторождений Татарстана: «Изучая геологическое строение фундамента, мы облегчаем поиски нефти в вышележащих отложениях. Можно сказать, что познание фундамента – ключ к поискам нефти в осадочном чехле» (Потенциал..., 2003).

Развивая исследования в этом направлении, неизбежно придется столкнуться с проблемой нефтегенерационной роли фундамента и глубинных горизонтов земной коры в целом. Независимым геологическим подтверждением парагенетической связи глубинных процессов тепломассопереноса с нефтеносностью осадочного чехла служит отмеченная выше региональная закономерность размещения месторождений нефти в вышележащих осадочных палеозойских толщах данного участка Волго-Уральской антеклизы.

Нефтеносный район Татарстана приурочен к блоку фундамента с развитой сиалической корой, в пределах которого периодически происходило гранитообразование подготовленного гранулитогнейсового субстрата. В результате возник полихронный плутоно-мигматитовый массив (Южно-Татарский гранито-гнейсовый купол), т.е. локальный ареал неоднократного проявления процессов анатексиса и палингенеза. В этом аспекте любое концентрированное (узловое) и многократное, а не рассеянное, совмещение разновременных гетерогенных магматических и ультраметаморфических формаций можно считать реальным

выражением длительно функционирующей стационарной энергостокковой системы (Попов, 1982).

Представления о механизме зарождения и функционировании энергостокковых систем рассмотрены в гипотетических моделях Е.В. Артюшкова (1979), Г.Л. Поспелова (1973), Н.Л. Добрецова (1980) и др., в частности, для обоснования генезиса постархейских магматогенных структур (полихронных плутонов). По этой концепции главным и эффективным источником тепло- и массопереноса служат астенолитовые базитовые диапиры, которые, являясь мантийными корнями энергостокковых систем, питают процессы корового гранитообразования. Главным тезисом данной модели является то, что единожды возникшая тепловая и структурная аномалия, созданная подъемом базит-гипербазитовых астенолитов, в дальнейшем служит благоприятной средой для повторного и многократного возобновления процессов массотеплопередачи, именно в данном участке литосферы, чем на новом месте. По принципу «экономии энергии» в коре возникают относительно устойчивые в пространстве и времени структуры, характеризующиеся повышенным расходом тепловой энергии, обеспечивающей процессы магмообразования, мобилизацию и транспортировку флюидопотоков. Очевидно, что астенолитовые поднятия определяют постархейский структурный план региона и оказывают благоприятное влияние на реализацию интенсивно направленного стока энергии в вышележащие горизонты земной коры. С приведенных позиций Южно-Татарский гранито-гнейсовый купол, пространственно контролирующий нефтеносный район Татарстан, находится на гребне астенолитового диапира, в фокусе энергостокковой системы.

Реальные механизмы протекающих в мантии и коре процессов – область гипотез и догадок. Авторы статьи осознают множество критических замечаний в применении изложенной концепции для обоснования нефтегенерирующей роли фундамента. Однако, изучение фундамента на предмет его нефтеносности требует нестандартного и нетрадиционного подхода, для чего необходимо развивать альтернативные теоретические представления о происхождении и миграции нефти в глубинных горизонтах фундамента. Одной из таких «рабочих» гипотез может стать модель энергостокковой системы как основной генерирующей структуры мантийно-корового тепломассопереноса, контролирующей размещение нефтеносных районов.

Литература

- Артюшков Е.В., Шлезингер А.Е., Яншин А.Л. Основные типы и механизмы образования структур на литосферных плитах. Континентальные платформы. *Бюл. МОИП. Геол.* т. 54. вып. 2. 1979. 8-30.
- Геология Татарстана (стратиграфия и тектоника). Под ред. Б.В. Бурова. М.: Геос. 2003.
- Добрецов Н.Л. Введение в глобальную петрологию. Новосибирск. Наука. 1980.
- Добрецов Н.Л. Принципы выделения и классификации метаморфических формаций и задачи формационных исследований. *Тр. Ин-та Геол. и Геоф.* Вып. 488. Новосибирск. Наука. 1981. 6-19.
- Доплатформенные комплексы нефтегазоносных территорий СССР. Под ред. В.С. Князева, Т.А. Лапинской. М. Недра. 1992.
- Муслимов Р.Х. Потенциал фундамента нефтегазоносных бассейнов – резерв пополнения ресурсов углеводородного сырья в XXI веке. *Георесурсы.* 2003. 2-5.
- Попов Н.В., Добрецов Г.Л. Петрология полихронных плутонов. Новосибирск. Наука. 1982.
- Поспелов Г.Л. О месте магматизма в энергостокковых геодинамических системах. *Тр. Ин-та Геологии и Геофизики СО АН СССР.* Вып. 213. Новосибирск. Наука. 1973. 290-308.

М.В. Гируц, Г.Н. Гордадзе

Институт геологии и разработки горючих ископаемых, Москва
gordadze@rambler.ru

Н-АЛКАНЫ – ВОЗМОЖНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ДИАМАНТАНОВ, НАЙДЕННЫХ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУНДАМЕНТА ТАТАРСТАНА

Углеводороды алмазоподобного строения – адамантаны и диамантаны – присутствуют практически во всех нефтях, рассеянном органическом веществе осадочных пород и кристаллического фундамента. Вместе с тем, ничего не известно об их происхождении. С целью выяснения возможных путей их генезиса, эти углеводороды нами впервые получены путем высокотемпературного крекинга индивидуальных *n*-алканов, абиогенный синтез которых из углерода и водорода в принципе возможен.

1. Введение

Как известно, все углеводороды нефти можно условно разделить на две группы. В первую группу входят углеводороды-биомаркеры, которые сохранили черты строения, присущие исходным биосинтезированным молекулам. Вторую составляют преобразованные углеводороды, которые эти черты утратили. Одними из представителей преобразованных углеводородов являются углеводороды каркасного строения, среди которых к настоящему времени наиболее изучены углеводороды ряда адамантана. К ним относятся те углеводороды, которые содержат по меньшей мере один фрагмент адамантана, в частности, трицикло [3, 3, 1, 1^{3,7}] деканы (адамантаны) и пентацикло [7, 3, 1, 1^{4,12}, 0^{2,7}, 0^{6,1}] тетрадеканы (диамантаны). Углеводороды каркасного строения благодаря своей высокосимметричной алмазоподобной устойчивой структуре обладают рядом уникальных свойств, к которым следует отнести, прежде всего, высокую термическую устойчивость и высокую устойчивость в процессах биодеградации.

Адамантаны и диамантаны считаются преобразованными углеводородами, так как о присутствии подобных структур, имеющих в основе адамантановый или диамантановый фрагмент, в биосинтезируемом веществе ничего не известно. В то же время углеводороды каркасного строения найдены как в легких фракциях нефтей, так и в продуктах мягкого термолитиза смол, асфальтенов и высокомолекулярных насыщенных фракций нефтей, а также в рассеянном органическом веществе и продуктах термолитиза керогена пород. Эти соединения встречаются в органическом веществе как морского, так и континентального генезиса разной степени преобразованности, генерированного в различных литолого-фациальных условиях (Гордадзе, Арефьев, 1997; Гордадзе, 2002; Гируц и др., 2006).

Вопрос о генезисе углеводородов каркасного строения интересовал исследователей еще со времени открытия адамантана в нефти. В настоящее время считается, что адамантаны и диамантаны в нефтях образовались при каталитических перегруппировках полициклических нафтеновых углеводородов. Действительно, многочисленные работы по катализу индивидуальных полициклических нафтеновых углеводородов показали, что в условиях кислотного катализа они превращаются в адамантоиды как термодинамически наиболее устойчивые структуры (Пет-

ров, 1984; Багрий, 1989). Ввиду того, что в нефтях присутствует большое количество полициклов, природные глины и алюмосиликаты при определенных условиях могли бы сыграть роль катализаторов их превращения в углеводороды каркасного строения. В работе (Гируц и др., 2005) было показано, что в нефтях присутствуют не только низкомолекулярные протоадамантаны и протодиамантаны, о чем было уже известно, но и высокомолекулярные, из которых в процессе кислотного катализа генерируются в результате деструктивной изомеризации адамантаны и диамантаны. Вместе с тем, с этой точки зрения трудно объяснить наличие каркасных структур в нефтях и органическом веществе пород, генерированных карбонатными толщами, не обладающими каталитической активностью. Противоречит такой схеме образования адамантоидов и факт присутствия их в органическом веществе с низкой степенью зрелости (Гордадзе, Арефьев, 1997). Кроме того, трудно представить, что в таких биополимерах, как асфальтены и, тем более, кероген, происходит изомеризация с образованием адамантанов и диамантанов. Таким образом, на основании вышесказанного естественно предположить, что могут существовать и другие, пока неизвестные механизмы образования углеводородов каркасного строения.

Недавно было найдено, что углеводороды ряда адамантана присутствуют и в органическом веществе кристаллического фундамента (Гордадзе, Русинова, 2004). В частности, найдены диамантан (C_{14}) и все три теоретически возможных изомера метилдиамантанов (C_{15}). Было показано, что относительное распределение метилдиамантанов далеко от термодинамического равновесия, а также то, что общее распределение диамантанов состава C_{14} – C_{15} в органическом веществе фундамента отличается от их распределения в органическом веществе вышележащих осадочных толщ. Так, для органического вещества осадочных толщ характерны более высокие концентрации адамантана и термодинамически более устойчивого 4-метилдиамантана (4-МД) по сравнению с 1- и 3-МД. В органическом веществе осадочных толщ распределение метилдиамантанов как бы стремится к равновесию (устойчивость падает в ряду 4-МД > 1-МД > 3-МД), в кристаллическом фундаменте же наблюдается несколько иная картина: 3-МД > 4-МД > 1-МД. В работе отмечается, что хотя распределение диамантанов состава C_{14} – C_{15} в органическом веществе фундамента и не соответствует таковому в

девонских и каменноугольных нефтях Татарстана, разнообразие их состава позволяет предположить возможность обнаружения в породах кристаллического фундамента и такого органического вещества, которое было бы близко по распределению алмазов к найденным нефтям.

Исходный алкан	Алмазы			Алмазы	
	1-МА	1,3-дМА	1,3,5-тМА	4-МД	4,9-дМД
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	73	29	17	29	11
<i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	74	31	15	28	8
<i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	75	31	14	27	8
<i>n</i> -C ₃₄ H ₇₀	76	32	15	25	11
<i>n</i> -C ₃₆ H ₇₄	69	28	15	24	9
в равновесной смеси	98	92,5	92,5	87	61,5

Табл. 1. Относительное содержание термодинамически наиболее устойчивых изомеров алмазов и алмазов (%) в продуктах высокотемпературного крекинга *n*-алканов.

Присутствие в органическом веществе кристаллического фундамента алмазов, а также биомаркеров (как циклических, так и ациклических) представляет особый интерес в свете проблемы нефтегазоносности фундамента. Углеводороды кристаллического фундамента имеют явно миграционный характер. Об этом свидетельствуют практически полное отсутствие керогена, малое содержание смол и отсутствие асфальтенов в органическом веществе пород фундамента (Грунис и др., 2004). Кроме того, трудно представить, что в сильнометаморфизованных породах, подвергшихся воздействию очень высоких температур, могли бы сохраниться молекулы биомаркеров, особенно высокомолекулярные. Что касается алмазов, то в работе (Гордадзе, Русинова, 2004) высказывается мнение, что они не могли образоваться из ювенильных углеводородов и водорода. Можно было бы предположить контак-

Исходный алкан	Алмазы			Алмазы			
	A ₁₀ :A ₁₁ :A ₁₂ :A ₁₃	A ₁₁ А	A ₁₂ А ₁₁	A ₁₃ А ₁₂	Д ₁₄ :Д ₁₅ :Д ₁₆	Д ₁₅ Д	Д ₁₆ Д ₁₅
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	7:29:44:20	4,3	1,5	0,4	15:55:30	3,8	0,6
<i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	7:30:44:19	4,5	1,4	0,4	17:54:29	3,1	0,5
<i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	7:33:43:17	5,1	1,3	0,4	16:56:28	3,4	0,5
<i>n</i> -C ₃₄ H ₇₀	9:37:40:14	4,1	1,1	0,4	16:57:27	3,2	0,5
<i>n</i> -C ₃₆ H ₇₄	9:33:43:15	3,9	1,3	0,3	17:58:25	3,4	0,4

Табл. 2. Распределение алмазов состава C₁₀ – C₁₃ и алмазов состава C₁₄ – C₁₆ в продуктах высокотемпературного крекинга *n*-алканов.

минацию кристаллического фундамента углеводородами органического вещества вышележащих осадочных толщ. Однако, как было сказано, распределение как углеводородов-биомаркеров, так и алмазов в органическом веществе фундамента и вышележащих осадочных толщ отличается (Гордадзе, Русинова, 2004). То есть присутствие указанных углеводородов в органическом веществе кристаллического фундамента может навести на мысль о том, что глубинную теорию происхождения нефти (но не неорганическую) исключать нельзя. Такое предположение подтверждается и имеющимися в литературе некоторыми косвенными данными о существовании феномена постоянной подпитки углеводородами из фундамента действующих сегодня месторождений Татарстана (Кристаллический..., 2006; Гордадзе и др., 2000).

Сторонники неорганической теории происхождения нефти неправильно считают, что в нефти углеводороды находятся в равновесном состоянии и, в частности, относительные концентрации *n*-алканов в нефтях соответствуют равновесным при температурах >1000°C (Тихомолова, Гордадзе, 1971). Вместе с тем, в отличие от циклических и ациклических углеводородов-биомаркеров, образование *n*-алканов из ювенильных углеводорода и водорода в принципе возможно. Это хорошо известный в промышленности процесс прямого синтеза углеводородных продуктов из СО и Н₂ по методу Фишера–Тропша. В этом процессе образуются смеси алифатических углеводородов (парафинов и олефинов) с числом углеродных атомов от С₁ до примерно С₃₀ – С₄₅. Можно также упомянуть аналогичный процесс Кельбеля – Энгельгарта – образование смесей алифатических углеводородов, преимущественно олефинов из СО и Н₂О.

В свою очередь, представлял интерес генезис углеводородов каркасного строения – алмазов и алмазов. В частности, представляла интерес возможность образования подобных структур из тех соединений, которые теоретически могут образоваться из ювенильного углеводорода и водорода. В этой связи нами предпринята попытка выяснить возможность образования углеводородов ряда алмаза и алмаза из *n*-алканов при высоких температурах.

2. Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были отобраны индивидуальные *n*-алканы с разной длиной углеродной цепи, как с четным, так и с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Были взяты индивидуальные *n*-алканы состава C₁₆H₃₄, C₁₉H₄₀, C₂₂H₄₆, C₃₄H₇₀ и C₃₆H₇₄, которые подвергали крекингу при 450°C в течение 5 ч. (Рис. 1-4).

Продукты термического крекинга *n*-алканов подвергали хроматомасс-спектрометрическому (ГХ–МС) анализу на приборе HP-5973. Определялись алмазы состава C₁₀ – C₁₃, алмазы состава C₁₄ – C₁₆ и *n*-алканы.

ГХ – МС анализ проводили с использованием компьютерной обработки данных в режиме SIM с записью ионов *m/z* 71 для алканов, *m/z* 136, 135, 149, 163 для алмазов и *m/z* 188, 187, 201 для алмазов. Разделение углеводородов проводили на капиллярной колонке с привитой силиконовой фазой типа OV-101. Хроматографирование осуществляли

в режиме линейного программирования температуры от 70 до 290 °C со скоростью подъема температуры 4°/мин.

Объект исследования	Метилалмазы (%)			Δ Д	A ₁₁ Д ₁₅	A ₁₂ Д ₁₆	Д Д+ΣД ₁₅ (%)
	4-МД	1-МД	3-МД				
Продукты термического крекинга	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	29	50	21	8	9	21
	<i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	28	52	20	8	11	24
	<i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	27	49	25	9	13	23
	<i>n</i> -C ₃₄ H ₇₀	25	56	18	10	13	24
	<i>n</i> -C ₃₆ H ₇₄	24	57	19	9	11	23
ОВ кристаллического фундамента площади*	Уральминская (сред.данные)	33	24	43	-	-	16
	Бавлинская	18	11	71	-	-	12

Табл. 3. Распределение алмазов состава C₁₀ – C₁₂ и алмазов состава C₁₄ – C₁₆ в продуктах высокотемпературного крекинга *n*-алканов и органическом веществе изученных образцов пород кристаллического фундамента.

Газ-носитель – гелий. Все спектры сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура в камере ионизации 250°С. Идентификацию углеводородов проводили с использованием эталонных соединений лаборатории Геохимии нефти и РОВ пород ИГиР-ГИ, а также на основании литературных данных.

3. Результаты и их обсуждение

В результате высокотемпературного термического крекинга нормальных алканов образуются адамантан, диамантан и все теоретически возможные изомеры адамантанов состава C₁₁–C₁₃ и диамантанов состава C₁₅–C₁₆ (Рис. 4).

На рисунках 1 и 2 приведены типичные масс-хроматограммы адамантанов и диамантанов, образующихся в результате высокотемпературного крекинга n-алканов.

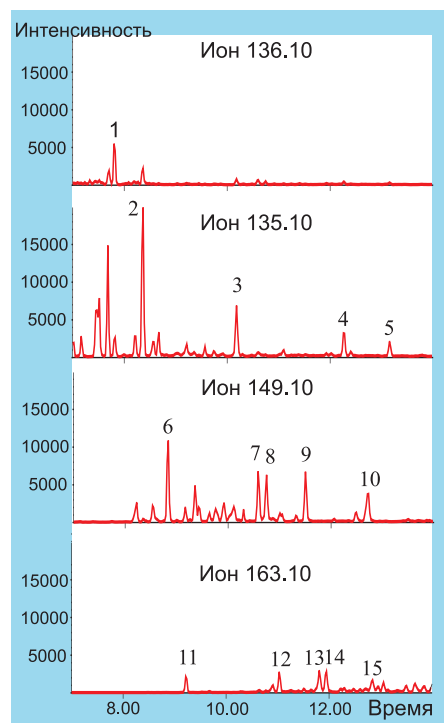
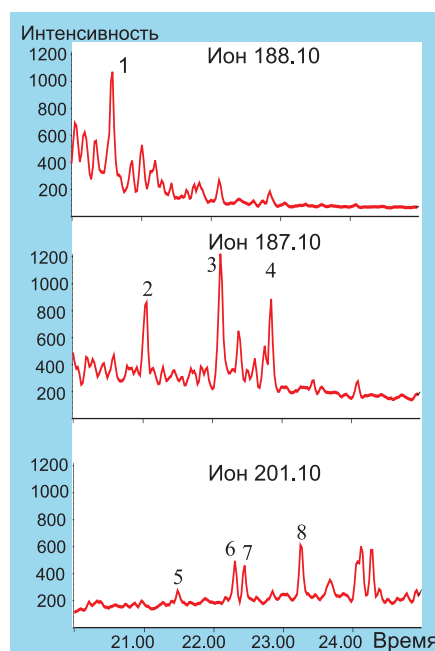


Рис. 1. Типичные масс-хроматограммы адамантанов состава C₁₀–C₁₃, образующихся в результате высокотемпературного крекинга n-алканов на примере n-C₂₂H₄₆. 1 – адамантан; 2 – 1-метиладамантан; 3 – 2-метиладамантан; 4 – 1-этиладамантан; 5 – 2-этиладамантан; 6 – 1,3-диметиладамантан; 7 и 8 – цис- и транс-1,4-диметиладамантаны; 9 – 1,2-диметиладамантан; 10 – 1-этил-3-метиладамантан; 11 – 1,3,5-триметиладамантан; 12 – 1,3,6-триметиладамантан; 13 и 14 – цис- и транс-1,3,4-триметиладамантаны; 15 – 1-этил-3,5-диметиладамантан.

В Таблице 1 приведены относительные концентрации термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов и диамантанов в продуктах термического крекинга индивидуальных n-алканов. Как видно из таблицы, относительные концентрации термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов и диамантанов довольно близки, они ниже равновесных и падают с увеличением молекулярной массы. Такая же закономерность была выявлена и для генетически различных нефтей (Гордадзе, Арефьев, 1997). Так, относительное содержание 1-МА составляет 69 – 76%, 1,3-дМА – 28 – 32%, 1,3,5-тМА – 14 – 17%. В случае диамантанов относительные концентрации следующие: 4-МД – 24 – 29% и 4,9-дМД – 8 – 11%. Если сравнить относительное содержание 4-метилдиамантана в продуктах крекинга и в органическом веществе кристаллического фундамента (Гордадзе, Русинова, 2004), то нетрудно заметить, что в последнем случае оно варьирует в большем диапазоне: 18% для органического вещества кристаллического фундамента площади Бавлинская и 26 – 37% для площади Уратьминская.

Рис. 2. Типичные масс-хроматограммы диамантанов состава C₁₄–C₁₆, образующихся в результате высокотемпературного крекинга n-алканов на примере n-C₂₂H₄₆. 1 – диамантан; 2 – 4-метилдиамантан; 3 – 1-метилдиамантан; 4 – 3-метилдиамантан; 5 – 4,9-диметилдиамантан; 6 – 1,4- и 2,4-диметилдиамантаны; 7 – 4,8-диметилдиамантан; 8 – 3,4-диметилдиамантан.



Групповой состав адамантанов состава C₁₀–C₁₃ и диамантанов состава C₁₄–C₁₆ приведен в Табл. 2.

Нетрудно заметить, что относительное содержание адамантанов и диамантанов близко, причем наибольшее содержание среди алкиладамантанов имеют диметилзамещенные (40 – 44 %), а среди алкилдиамантанов монозамещенные (54 – 58 %) гомологи. Относительные концентрации незамещенных адамантана и диамантана наименьшие среди своих гомологов: соответственно 7 – 9 % и 15 – 17 %.

Как уже упоминалось, метилзамещенные диамантаны в порядке увеличения термодинамической устойчивости располагаются следующим образом:

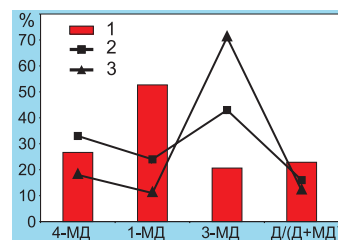


Рис. 3. Распределение диамантанов состава C₁₄–C₁₅ в продуктах термического крекинга n-алканов (средние значения) и органическом веществе кристаллического фундамента. 1 – продукты крекинга n-алканов; 2 – кристаллический фундамент, Уратьминская площадь; 3 – кристаллический фундамент, Бавлинская площадь.

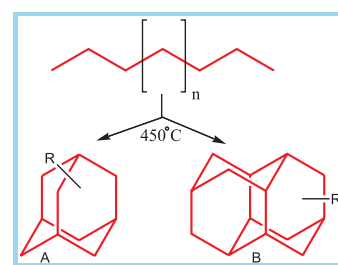


Рис. 4. 1 – Адамантаны (трицикло[3,3,1,1^{3,7}]деканы); 2 – Диамантаны пентацикло [7,3,1,1^{4,12},0^{2,7},0^{6,1}] тетрадеканы.

В работе (Гордадзе, Русинова, 2004) было показано, что во всех изученных образцах органического вещества кристаллического фундамента относительное содержание термодинамически наименее устойчивого 3-МД выше, чем содержание термодинамически более устойчивых 4- и 1-МД. В случае термического крекинга n-алканов, как видно из табл. 3 и рис. 3, наибольшее относительное содержание имеет 1-МД (относительная концентрация 49 – 57 %), занимающий промежуточное положение по устойчивости между 4-МД и 3-МД.

Среди двух оставшихся изомеров метилдиамантанов 3-МД имеет относительную концентрацию ниже, чем 4-МД. Из табл. 3 видно, что относительное содержание алмазоподобного в случае продуктов крекинга *n*-алканов несколько больше, чем в органическом веществе кристаллического фундамента: 21 – 24 % против 12 – 17 %.

Также из табл. 3 видно, что при термическом крекинге *n*-алканов образуется гораздо больше алмазоподобных, чем алмазоподобных, причем с увеличением количества заместителей относительное содержание алмазоподобных по сравнению с алмазоподобными значительно увеличивается.

Необходимо отметить, что, как и следовало ожидать, кроме углеводородов каркасного строения (алмазоподобных и алмазоподобных) в результате высокотемпературного крекинга образуется гомологический ряд *n*-алканов с числом углеродных атомов до 35 (включительно) и кокс. Образования насыщенных циклических углеводородов не наблюдается.

Выводы

Таким образом, на основании вышесказанного можно сделать следующие выводы:

- Впервые показано, что при высокотемпературном крекинге индивидуальных нормальных алканов с разным числом углеродных атомов в молекуле образуются углеводороды ряда алмазоподобного и алмазоподобного.

- В результате термического крекинга *n*-алканов образуются все теоретически возможные изомеры алмазоподобного состава $C_{10} - C_{13}$ и алмазоподобного состава $C_{14} - C_{16}$, а также *n*-алканы до $C_{35}H_{72}$ и кокс.

- Можно предположить, что алмазоподобные, найденные в органическом веществе кристаллического фундамента, могли образоваться в результате высокотемпературного крекинга *n*-алканов. Однако это предположение требует серьезной проверки.

Литература

- Багрий Е.И. *Алмазоподобные*. М.: Наука. 1989.
- Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Генерация алмазоподобных и алмазоподобных в результате термического крекинга высокомолекулярных насыщенных фракций нефти разного генотипа. *Нефтехимия*. Т.46. 2006.
- Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Генерация алмазоподобных и алмазоподобных из высококипящих насыщенных фракций нефти разного генотипа в присутствии кислотных катализаторов. *Нефтехимия*. № 3. Т.45. 2005.
- Гордадзе Г.Н. *Термолиз органического вещества в нефтегазоносной геологии*. М.: ИГиРГИ. 2002.
- Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А. Алмазоподобные генетически различных нефтей. *Нефтехимия*. № 5. Т.37. 1997.
- Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А., Каюкова Г.П. и др. О генезисе органического вещества кристаллического фундамента Татарстана. *Материалы IV Межд. конф. «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа»*. Москва: МГУ. 2000.
- Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. Алмазоподобные состава $C_{14} - C_{15}$ в органическом веществе кристаллического фундамента. *Геохимия*. № 11. 2004.
- Грунис Е.Б., Трофимов В.А., Гордадзе Г.Н. Пути решения проблемы оценки перспектив нефтегазоносности кристаллического фундамента на основе геофизических и геохимических исследований. *Геология нефти и газа*. Межрег. совещ. «Роль новых геологических идей в развитии «старых» нефтедобывающих регионов в первой четверти XXI столетия (на примере Республики Татарстан)». 2004.
- Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности*. Под ред. Р.Х. Муслимова, Т.А. Лапинской. Казань: «Дента». 1996.
- Петров Ал.А. *Углеводороды нефти*. М.: Наука. 1984.
- Тихомолова Т.В., Гордадзе Г.Н. О равновесии углеводородов в нефтях и температурах их образования. *Геология нефти и газа*. № 8. 1971.



Развитие связей между университетами и промышленностью в области трансфера технологий

КГУ, Физический факультет
Отв. Захаров Ю.А. Тел. 89053193670 yuri.zakharov@ksu.ru

М.: ЗАО «Издательство «Нефтяное хозяйство», 2007. 304 с.

Щелкачев В.Н. Дорога к истине

Главный редактор - В.И. Грайфер



Книга посвящена столетию крупного русского ученого в области разработки нефтяных месторождений, прекрасного педагога, профессора Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина Владимира Николаевича Щелкачева, известного своими трудами по подземной гидродинамике, анализу и обобщению мирового опыта разработки нефтяных месторождений. Предлагаемая книга содержит очерк о жизни и деятельности В.Н. Щелкачева, его личные воспоминания, письма, а также воспоминания о Владимире Николаевиче его учеников, коллег и друзей. В воспоминаниях ученого содержится интересный рассказ о детстве и юности; даны портреты профессоров-математиков Московского государственного университета – Д.Ф. Егорова, Н.Н. Лузина, Н.Н. Бухгольца, Л.С. Лейбензона и других; описаны первые шаги советской высшей школы, жизнь и быт москвичей, религиозная жизнь Москвы в 1920-х годах; показаны картины жизни и быта политических заключенных и ссыльных рубежа 1920 – 1930-х годов и многое другое.

ФИЛЬТРАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ПОРОВО-ТРЕЩИННО-КАВЕРНОЗНОГО КОЛЛЕКТОРА КАК ФУНКЦИЯ СТРУКТУРНО-ГЕНЕТИЧЕСКОГО ТИПА ПОРОДЫ

Изучение механизма фильтрации в карбонатных коллекторах со сложной структурой порового пространства имеет исключительное значение для принятия оптимальных решений в процессе разработки нефтяных залежей. Одной из острых проблем разработки залежей нефти, приуроченных к коллекторам указанного типа, является ранний прорыв воды в добывающих скважинах и, как следствие, низкий коэффициент извлечения нефти. В статье рассмотрены результаты экспериментальных исследований, направленных на построение адекватной фильтрационной модели сложно построенных карбонатных коллекторов.

1. Введение

Карбонатные порово-трещинно-кавернозные нефтесодержащие породы как структурно-генетический тип встречаются в различных стратиграфических комплексах и являются предметом изучения многих отечественных и зарубежных исследователей.

При всей сложности карбонатных коллекторов порово-трещинно-кавернозного типа (далее – ПТК) при моделировании фильтрационных процессов применяются две основные классические модели (или их вариации):

- слоистая модель Каземи (Kazemi, 1969);
- кубическая модель Уоррена – Рута (Warren, Root, 1963).

В указанных моделях сложное строение ПТК трактуется как простая совокупность матрицы породы и ее трещинно-кавернозной области. В то же время, многочисленные детальные литолого-петрографические исследования карбонатных коллекторов убедительно свидетельствуют о сложности строения и неоднородности петрофизических свойств матрицы ПТК. Матрица ПТК представляет собой сложную систему как в структурном, так и в фильтрационном отношении. Поровое пространство, образованное материалом скелета, имеет мозаичную насыщенность нефтью и водой. Кроме того, матрица включает в себя области с различным типом порового пространства: межгранулярную, межкристалльную и смешанную (Jerry, Fogg, 1990; Major, Holtz, 1990).

Межкристалльная пористость, как правило, генетически гидрофильная и содержит подвижную и неподвижную воду. Межгранулярная пористость обладает промежуточной смачиваемостью и содержит как нефть, так и неподвижную (остаточную) воду. При этом гетерофильность межгранулярной области породы определяется как неоднородностью свойств поверхности отдельных пор, когда часть поверхности поры гидрофильная, а другая гидрофобная, так и наличием в теле породы областей различной смачиваемости (Anderson, 1987; Уолкотт, 2001). С учетом того, что поровый объем матрицы составляет основную часть общего порового объема ПТК, необходимость учета мозаичной неоднородности ее фильтрационно-емкостных свойств не вызывает сомнений.

Согласно известному принципу масштабной инвариантности полидисперсных фрактальных структур, модели Каземи и Уоррена – Рута широко используются как на макроуровне (в масштабах, соизмеримых с реальными пластами), так и

при интерпретации экспериментальных исследований на керновом материале. При первом же рассмотрении очевидно, что в них представлены две фильтрационные системы: низко-проницаемая матрица и высоко-проницаемая система каверн и трещин. Аккумуляция нефти в ПТК связана с различными типами пустот в породе, при этом основную емкость составляют поры, каверны и карстовые пустоты при подчиненном значении трещин (Ромм, 1966; Сургучев и др., 1984).

По классическим представлениям (Сургучев и др., 1984; Ромм, 1966; Губайдуллин, 2003) о характере фильтрационных процессов в трещиноватых и кавернозных породах, в процессе вытеснения из них нефти водой, происходит отжим нефти из матрицы и ее дальнейшее продвижение по системе трещин. Поскольку объем трещин значительно меньше объема поровой и кавернозной части матрицы, при проникновении воды в систему трещин наступает раннее обводнение продукции и исключение из процесса вытеснения матричной системы, содержащей достаточно большое количество нефти. Это не относится к коллекторам с чисто трещинной системой и непроницаемой матрицей, но как отмечают многие авторы (Иванов, 1976; Heber, 1996; Сафронов и др., 2004), коллектора такого типа встречаются довольно редко.

Целью настоящей работы является изучение особенностей механизма фильтрации в коллекторах со сложной структурой, образованной системой пор различного генезиса, каверн и трещин на основе исследований на керновом материале. Полученные теоретические построения и выводы обоснованы как собственными исследованиями, так и результатами, полученными другими авторами.

2. Экспериментальные исследования

В соответствии с поставленной целью, был проведен многоэтапный эксперимент по вытеснению нефти моделью пластовой воды (Ахметов, 2004). Эксперимент проводился на автоматизированной потоковой системе AFS-300

Образец	Пористость, %	Остаточная водонасыщенность, %	Вязкость нефти, МПа·с	Горное давление, МПа	Пластовое давление, МПа	Температура пласта, °С
Известняк	10,79	32,25	40,4	20,0	6,5	35,0

Табл. 1. Физические характеристики образца и условия эксперимента. Литологическая характеристика: известняк органогенный, доломитизированный, трещиноватый, кавернозный, пористый, нефтенасыщенный.

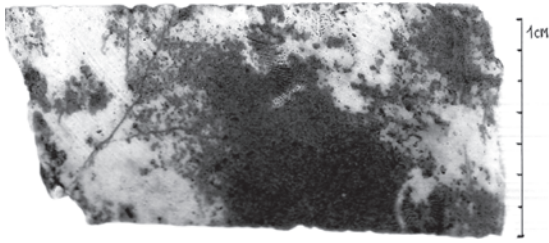


Рис. 1. Фотография полноразмерного ядра (порово-кавернозно-трещинный тип коллектора).

производства фирмы “CoreLab” (USA). Достоинством аппаратуры является наличие в ее составе высокоточных приборов, фиксирующих основные параметры эксперимента: электронных дифференциальных манометров, прецизионных насосов и акустического сепаратора. Для проведения исследований был выбран образец ядра, литолого-физические характеристики которого близки к средним

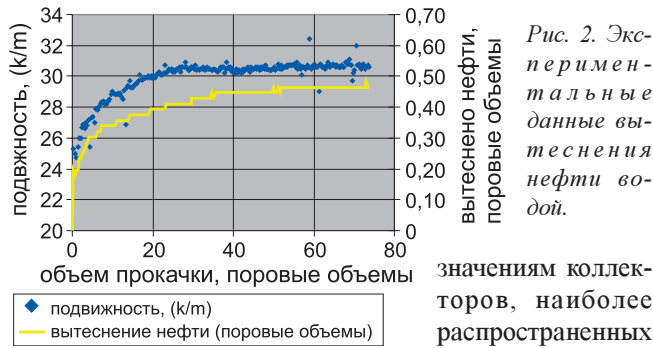


Рис. 2. Экспериментальные данные вытеснения нефти водой.

значениям коллекторов, наиболее распространенных в отложениях верейского, башкирского и протвинского горизонтов. В указанных отложениях наибольшим развитием в сложении продуктивных пластов пользуются органогенно-детритовые разности известняков, фильтрационно-емкостные свойства которых изменяются в широком диапазоне: пористость от 0,5 до 24,2%, проницаемость по воздуху – от 0,01 до $2224 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$ (Губайдуллин, 2003). Краткая литологическая характеристика и базовые петрофизические параметры образца приведены в Табл. 1.

Методика проведения эксперимента обусловлена принятой моделью процесса фильтрации в коллекторе со сложной поровой структурой и несколько отличается от традиционной. По нашим представлениям, в известняках исследуемого типа матричная проницаемость обусловлена двумя системами – межгранулярной пористостью и микропористостью скелетообразующего органогенно-детритового материала (межкристалльная пористость). При этом нефтенасыщенная часть матрицы приурочена к межгранулярной структуре, а водонасыщенная – к плотным доломитизированным областям матрицы (Рис. 1). Соответственно, области с межкристалльной пористостью характеризуются гидрофильной поверхностью, а межгранулярная структура имеет преимущественно гидрофобную поверхность. Как следствие, указанные породы обладают мо-

№ этапа	Длительность этапа	V	Давление, psi	K, д.ед.
1	2ч 04 мин	40	9,0	0,678
2	2ч 18 мин	80	8,5	0,678
3	8ч 58 мин	120	1,0	0,806
4	13ч 37 мин	150	0,6	0,806

Табл. 2. Этапы эксперимента по вытеснению нефти водой. V – накопленный прокаченный объем (ед. поровых объемов), K – текущий коэффициент вытеснения.

заичными проницаемостью и нефте- водонасыщенностью.

Близкий подход к изучению проницаемости сложных карбонатных структур описан в работах (Heber, 1996; Anderson, 1987). В пластовых условиях, при действии порового (пластового) давления, всегда возможна ситуация, при которой давление вытеснения окажется выше вязко-капиллярных сил микропористой среды. В результате происходит перераспределение фильтрационного потока. Вновь образовавшиеся фильтрационные потоки обходят области насыщенные нефтью, как бы шунтируют последние. В отличие от традиционной методики, в поставленном эксперименте использован режим постоянного давления, а не постоянного расхода.

Основные этапы проведенного эксперимента приведены в Табл. 2. Рассмотрим их подробнее.

Основная доля нефти из образца была вытеснена на этапе прокачки первых 40 поровых объемов воды. При этом дифференциальное давление на образце к концу вытеснения нефти снизилось приблизительно до 8,5 psi (Рис. 2). Перед изменением давления вытеснения, для обеспечения корректности эксперимента и исключения дополнительного отмыва нефти, при начальных условиях были прокачены еще 40 поровых объемов воды. Как видно из Табл. 2, коэффициент вытеснения не изменился. Эксперимент был остановлен, образец извлечен из кернодержателя и сфотографирован (Рис. 3).

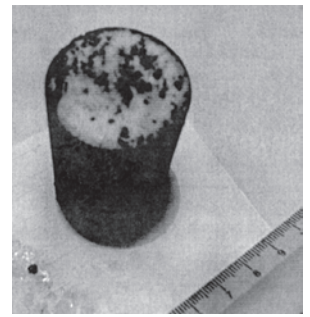


Рис.3. Фотография нефтенасыщенного образца ядра (после фильтрации первых 80 поровых объемов воды).

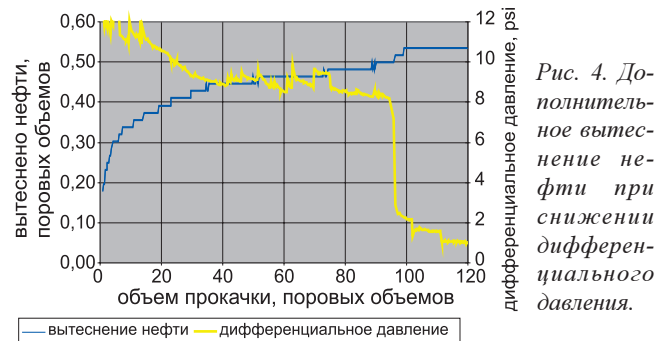


Рис. 4. Дополнительное вытеснение нефти при снижении дифференциального давления.

Перед проведением третьего этапа эксперимента образец выдерживался при заданных пластовых давлении и температуре в течении 10 суток (240 часов). Следующий этап эксперимента проводился при значительном снижении дифференциального давления на образце – 1 psi (0,068 атм). В результате, в течении прокачки следующих 40 поровых объемов, было вытеснено еще 0,072 поровых объема нефти (Рис. 4). Аналогичный эффект дополнительной

Фазовая проницаемость по воде при 100%-ной водонасыщенности, 10^{-3} мкм^2	Фазовая проницаемость по нефти при остаточной водонасыщенности, 10^{-3} мкм^2	Фазовая проницаемость по воде при остаточной нефтенасыщенности, 10^{-3} мкм^2		Коэффициент вытеснения, д.ед.	
		P = 6,5 psi	P = 1 psi	P = 6,5 psi	P = 1 psi
49,70	8,08	49,0	49,0	0,678	0,806

Табл. 3. Экспериментальные данные по вытеснению нефти водой. P – перепад давления на образце, psi (1 psi = 0,068 атм). K – текущий коэффициент вытеснения.

Традиционная модель		Дифференцированная модель	
Фильтрующее пространство	Система каверн и трещин	Фильтрующее пространство	Система каверн и трещин
	Пористая матрица		Межгранулярная преимущественно гидрофобная нефтенасыщенная пористая система
			Межкристальная гидрофильная водонасыщенная пористая система

Табл. 4. Традиционная и дифференцированная модели фильтрующего пространства пористо-трещинно-кавернозных пород.

добычи от снижения давления вытеснения авторы (Немков и др., 2003) наблюдали в промысловых условиях.

Дальнейшее снижение давления вытеснения не привело к увеличению вытеснения нефти, но при этом по мере уменьшения давления вытеснения, подвижность воды увеличивалась. Подобный эффект может быть вызван постепенным включением в фильтрацию областей матрицы с межгранулярной пористостью, промытых водой в процессе вытеснения нефти.

В ходе проведенных экспериментов получены значения фазовых проницаемостей по воде и нефти в пластовых условиях (Табл. 3).

3. Анализ результатов исследований

Результаты эксперимента говорят о том, что при высоких градиентах давления вытеснения, в коллекторах с мозаичной фильтрационной системой, фильтрационный поток формируется в области водонасыщенной части коллектора и шунтирует нефтенасыщенную область. В данном случае, фильтрация вытесняющего агента (воды) проходит по межкристальной пористой системе укладки. Вследствие генетически обусловленной гидрофильности данной системы и ее значительного объема, практически весь фильтрационный поток – это только вода. Подобный механизм объясняет не только ранний прорыв воды в добывающие скважины на объектах разработки карбонатных коллекторов со сложной структурой порового пространства, но и невысокий коэффициент нефтеотдачи.

И, напротив, при малых градиентах давления происходит выравнивание фронта вытеснения, что обеспечивает дополнительную нефтеотдачу. На основе полученных результатов предлагается модель структуры ПТК несколько отличающаяся от традиционной (Табл. 4).

Выводы

1. В карбонатных коллекторах со сложной структурой порового пространства существуют две системы фильтрации – обусловленные соответственно матричной и кавернозно-трещинной пористостью. При этом органогенная матрица обладает двойной проводимостью: «межкристальной» за счет микропористой структуры скелетообразующих элементов и поровой межгранулярной.

2. При относительно малых давлениях вытеснения нефти водой, определяемых величиной капиллярных и вязких сил матричной системы, процесс фильтрации наблюдается в кавернозно-трещинной и межгранулярных системах. «Межкристальная» фильтрация незначительна или отсутствует вовсе.

3. При давлениях вытеснения превышающих действие капиллярных и вязких сил межкристальной системы коллектора наблюдается прорыв вытесняющего агента (воды) по межкристальной пористой водонасыщенной структуре, что вызывает перераспределение фильтрационных потоков и ис-

ключение из процесса фильтрации нефтенасыщенной межгранулярной пористой части коллектора.

4. Для повышения нефтеотдачи пластов-коллекторов сложного строения следует особое внимание уделить выбору оптимального давления (скорости) вытеснения.

Литература

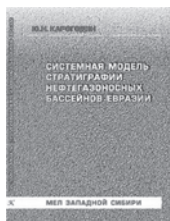
- Иванов А.М. *Комплексное изучение карбонатных пород как коллекторов нефти и газа*. М., Недра. 1976
- Heber Cinco-Ley. Well-Test Analysis for Naturally Fractured Reservoirs. *JPT*. 1996. 51- 54.
- Сафронов А.Ф., Булгакова М.Д., Гайдук В.В. Генетические типы карбонатных пород осинского горизонта – главного резервуара нефти крупного Талаканского месторождения. *Геология и геофизика*. 2004. Т.45. № 1. 144-150.
- Сургучев М.Л., Желтов Ю.В., Симкин Э.М. *Физико-химические микропроцессы в нефтегазоносных пластах*. М., Недра. 1984.
- Ромм Е.С. *Фильтрационные свойства трещиноватых горных пород*. М., Недра. 1966.
- Jerry Lucia F., Graham E. Fogg. Geologic/Stochastic Mapping of Heterogeneity in a Carbonate Reservoir. *JPT*. 1990. 1298-1303.
- Губайдуллин А.А. и др. Петрофизическое обеспечение работ по построению цифровых геологических моделей карбонатных сложнопостроенных залежей нефти № 301-303 Ромашкинского месторождения. *Тезисы докл. конф. «Перспективы и эффективность разработки залежей нефти в карбонатных и слабопроницаемых коллекторах»*. Альметьевск. 2003. 76-79.
- Anderson W.G. Wettability Literature Survey-Part 6: The effect of Wettability on Waterflooding. *JPT*. 1987. 1605-1620.
- Немков А.С., Пономарев А.Г., Колганов В.И. Перестройка системы разработки карбонатного трещинно-порового коллектора на старом месторождении может удвоить конечное извлечение нефти – промышленный пример. *Труды 12-го Европейского симп. «Повышение нефтеотдачи пластов»*. Казань. 2003. 508-514.
- Georgi D.T., Jones S.C. Application of pressure-Decay Profile Permeametry to Reservoir Description. *SPENC 9212 SPE*. 1-12.
- Уолкотт Д. *Разработка и управление месторождениями*. М., ЮКОС. 2001.
- Major R.P., Holtz M.H. Depositionally and diagenetically Controlled Reservoir heterogeneity at Jordan Field. *JPT*. 1990. 1304-1309.

Новосибирск: Изд-во СО РАН «Гео», 2007

Системная модель стратиграфии нефтегазоносных бассейнов Евразии

Т. 1. Мел Западной Сибири

Ю.Н. Карогодин



В монографии изложены теоретико-методологические основы нового научного направления, названного литмологией. Автором впервые продемонстрирована реальность и значимость разработанной им системной методологии на примере не отдельного яруса или отдела, а целой меловой системы крупнейшего в мире нефтегазоносного бассейна. В меловых отложениях, как известно, содержатся основные запасы нефти Западной Сибири (и более половины ее добычи в стране) и огромные запасы газа с супергигантскими месторождениями. В то же время, стратиграфия мела до сих пор вызывает ожесточенные споры, так, Межведомственным стратиграфическим комитетом приняты и утверждены схемы всех систем мезозоя и кайнозоя Западной Сибири, за исключением мела. Данной монографией открывается серия исследований под общим названием «Системная модель стратиграфии Евразийских нефтегазоносных бассейнов».

ТРУДНОИЗВЛЕКАЕМЫЕ НЕФТИ ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ НЕФТЕГАЗОНАСНОЙ ПРОВИНЦИИ

Проведен обзор закономерностей изменений физико-химических свойств тяжелых высоковязких нефтей Волго-Уральской нефтегазонасной провинции. Приведены данные статистического анализа свойств тяжелых высоковязких нефтей (ТВВН) в зависимости от литологической характеристики нефтемещающих пород. Установлено уменьшение плотности (ρ) и вязкости (μ) нефтей с увеличением глубины залегания. Показано, что максимальное значение ρ и μ ТВВН наблюдается в нефтемещающих породах нижней перми, а минимальное – в отложениях девона. По физико-химическим свойствам тяжелые высоковязкие нефти в среднем являются сернистыми, высокосмолистыми, среднеасфальтенистыми, со средним содержанием фракции н.к. 300 °С и малопарафинистыми.

1. Введение

Вследствие существенного истощения залежей нефтей малой и средней плотности и вязкости, в мире остро встает проблема повышения объемов добычи нефти путем вовлечения в разработку трудноизвлекаемых запасов, в том числе и запасов тяжелых высоковязких нефтей (ТВВН). Запасы тяжелых высоковязких нефтей велики и специалистами оцениваются в 810 млрд. т (Джавадян и др., 1998; Дорохин, Палий, 2004; Максutow и др., 2005). Роль тяжелых высоковязких нефтей в мировой нефтедобыче постоянно возрастает, и в настоящее время объемы ее добычи составляют около 22 % (Дорохин, Палий, 2004). В России сосредоточены значительные запасы ТВВН в более чем 500 месторождениях, из которых четвертая часть находится на территории Волго-Уральской нефтегазонасной провинции (ВУНГП). Их суммарные запасы составляют более 34 % (Максutow и др., 2005) от общероссийских запасов ТВВН (Табл. 1).

Регион	Запасы ТВВН, млрд. т	Доля от суммарных запасов ТВВН России, %
Респ. Татарстан	1,163	18,7
Респ. Удмуртия	0,285	4,6
Самарская обл.	0,284	4,6
Пермская обл.	0,237	3,8
Респ. Башкортостан	0,151	2,4

Табл. 1. Распределение основных запасов ТВВН на территории Волго-Уральской провинции.

Тяжелые высоковязкие нефти являются значительным резервом наращивания добычи нефти в России, что особенно актуально для Волго-Уральской нефтегазонасной провинции. На остроту проблемы их разработки указывает принятая «Программа освоения ресурсов природных битумов Республики Татарстан» (21.08.2001) с последующей ее реализацией до 2020 г. (Муслимов, 2005; Муляк, Чертенков, 2006).

Волго-Уральский регион, являющийся старейшим нефтедобывающим районом страны, характеризуется объективной ориентацией на разработку и эксплуатацию месторождений с тяжелыми и высоковязкими нефтями, и вопросы повышения объемов добычи нефти и поиска оптимальных технологий, направленных на повышение эффективности разработки зале-

жей с ТВВН, являются весьма актуальными (Муляк, Чертенков, 2006; Муслимов, 2005). Как известно, эффективность разработки и добычи ТВВН обуславливается, главным образом, глубиной залежи, коллекторской характеристикой продуктивных пластов и физико-химическими свойствами тяжелых высоковязких нефтей, изучение которых и определило цель данной работы.

2. Общая характеристика ТВВН и методы их анализа

Трудноизвлекаемые нефти определяются достаточно большим числом геолого-физических, геологопромысловых и физико-химических характеристик нефтей и условий их залегания. Одним из первых факторов определения трудноизвлекаемых нефтей рассматривается аномальность их физических свойств, в частности, высокая вязкость (μ) и плотность (ρ) нефтей. К тяжелым нефтям принято относить образцы нефтей с $\rho = 0,88$ г/см³ и выше, к высоковязким - нефти с $\mu = 35$ мм²/с и выше (Антониади и др., 1999; Назьев, 2000; Халимов, 2004; Гаврилов, 2005; Запывалов, 2005). Здесь и далее рассматривается μ при 20 °С. Приведенные значения ρ и μ нефти соответствуют пределу, за которым начинаются осложнения при добыче, транспортировке и переработке нефти и рост ее себестоимости.

Основу проведения исследований закономерностей пространственных и временных изменений свойств ТВВН составила созданная в Институте химии нефти СО РАН глобальная база данных (БД) по физико-химическим свойствам нефти, включающая описания более 15700 образцов нефти (Полищук и др., 2001; Полищук, Яценко, 2004 а,б).

На рисунках 1 и 2 приведены гистограммы распределения нефтей Волго-Уральской провинции по значению

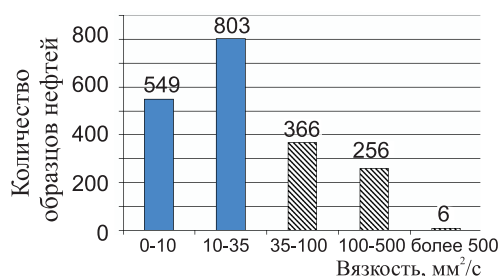
Нефтегазонасная область	Объем выработки из БД	Количество образцов ТВВН в НГО (% от общего количества нефтей в НГО)	Количество месторождений с ТВВН в НГО (% от общего количества месторождений в НГО)	Средняя плотность нефтей НГО, г/см ³ , (доверительный интервал)	Средняя вязкость нефтей НГО, мм ² /с, (доверительный интервал)
Верхнекамская	198	128 (64,6)	27 (26,0)	0,8976 (0,003)	79,93 (10,44)
Мелекесско-Абдулинская	155	67 (43,2)	31 (35,2)	0,8967 (0,007)	104,23 (19,10)
Нижевожская	389	25 (6,4)	3 (3,5)	0,8445(0,007)	26,22 (6,20)
Пермско-Башкирская	688	163 (23,7)	46 (26,1)	0,8712 (0,002)	34,15 (3,92)
Средневожская	630	47 (7,5)	26 (10,2)	0,8444 (0,003)	20,06 (3,23)
Татарская	511	135 (26,4)	50 (25,5)	0,8871 (0,003)	51,14 (5,31)
Уфимско-Оренбургская	111	15 (13,5)	11 (8,5)	0,8695 (0,011)	83,29 (19,10)
Южно-Предуральская	73	-	-	0,8246 (0,013)	4,70 (0,74)

Табл. 2. Распределение тяжелых высоковязких нефтей по нефтегазонасным областям Волго-Уральской провинции.

Рис. 1.
Распределение нефтей ВУНГП по значению плотности.

плотности и вязкости путем анализа из БД

около 2400 и 2000 образцов нефтей ВУНГП с известными ρ и μ , соответственно. На рисунках выделены области тяжелой ($\rho > 0,88$ г/см³) и высоковязкой ($\mu > 35$ мм²/с) нефти, включающие в себя около 42 % (Рис. 1) и 32 % (Рис. 2) соответствующих нефтей от общего объема выборок.



Плотность, г/см³

Рис. 2.
Распределение нефтей ВУНГП по значению вязкости при 20 °С.

Как видно из рисунков 1 и 2, плотность и вязкость Волго-Уральских нефтей изменяются в весьма широких диапазонах – от очень легких (ρ до 0,80 г/см³) до сверхтяжелых ($\rho > 0,96$ г/см³) нефтей и от маловязких (μ до 10 мм²/с) до сверхвязких ($\mu > 500$ мм²/с). На территории ВУНГП больше всего находится нефтей со средними значениями плотности (от 0,84 до 0,88 г/см³) и вязкости (от 10 до 35 мм²/с), их количество равно 36 и 41 % соответственно. Тяжелые нефти (Рис. 1) распределились следующим образом: ρ от 0,88 до 0,92 г/см³ – 32,1% нефтей от общего количества Волго-Уральских нефтей, ρ от 0,92 до 0,6 г/см³ – 8,6 % и $\rho > 0,96$ г/см³ – 1,2 %. На Рис. 2 распределение высоковязких нефтей следующее: μ от 35 до 100 мм²/с – 18,5 % нефтей, μ от 100 до 500 мм²/с – 12,9 % и $\mu > 500$ мм²/с – 0,3 %.

Для исследования закономерностей пространственных и временных изменений свойств тяжелых высоковязких нефтей был сформирован на основе информации из описанной выше БД массив данных тяжелых высоковязких нефтей бассейна общим объемом 612 образцов. По всем образцам ТВВН средняя плотность нефтей равна 0,908 г/см³ (доверительный интервал равен 0,001), а вязкость нефтей равна 113,78 мм²/с (дов. интервал – 8,39). Доверительные интервалы определены для вероятности 95 %.

3. Закономерности пространственного размещения ТВВН на территории Волго-Уральской провинции

Рассмотрим распределение месторождений с тяжелыми высоковязкими нефтями на территории Волго-Уральской провинции (Рис. 3), где выделено 194 месторождения с ТВВН. Из рисунка 3 видно, что месторождения с ТВВН распространены практически на всей территории бассейна, но больше всего их находится в центральных и северных областях – в Верхнекамской, Мелекесско-Абдулинской, Пермско-Башкирской и Татарской нефтегазоносных областях (НГО). Это подтверждается и данными Табл. 2.

В Таблице 2 дана общая информация о распределении тяжелых высоковязких нефтей по НГО бассейна, включаю-

щая объем выборки информации по области, количество ТВВН, количество месторождений с тяжелыми высоковязкими нефтями в каждой НГО, а также средние значения плотности и вязкости нефтей по нефтегазоносной области. Как видно из Табл. 2, практически во всех НГО (кроме Южно-Предуральской) Волго-Уральской провинции встречаются месторождения с ТВВН, а в трех из них средние по НГО значения ρ и μ нефтей превышают уровень 0,88 г/см³ и

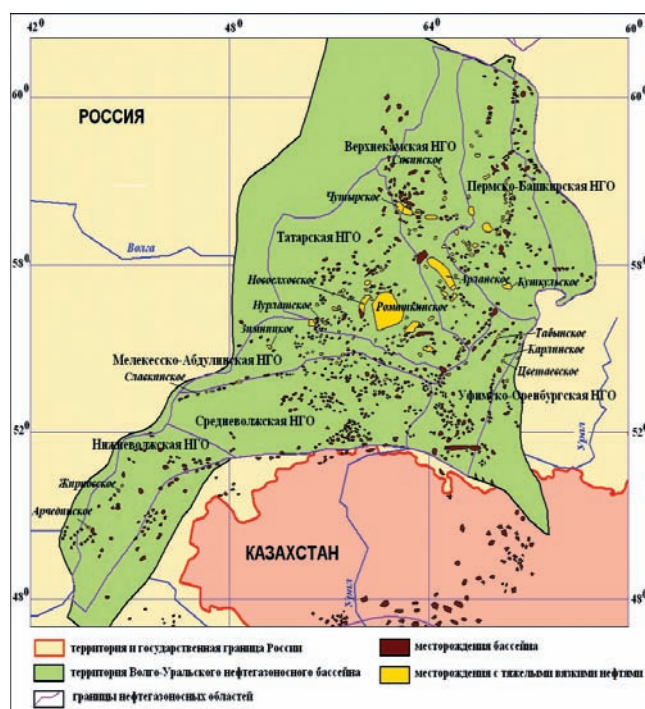


Рис. 3. Распределение месторождений с тяжелыми высоковязкими нефтями на территории Волго-Уральской провинции.

35 мм²/с, соответственно, – это в Верхнекамской, Мелекесско-Абдулинской и Татарской нефтегазоносных областях. Самыми тяжелыми и высоковязкими в среднем в ВУНГП являются нефти Мелекесско-Абдулинской области. На территории Волго-Уральского бассейна месторождение Аксубаево-Мокшинское Татарской НГО обладает в среднем наиболее тяжелыми и высоковязкими нефтями.

4. Анализ взаимосвязи плотности и вязкости ТВВН с показателями их химического состава

Трудноизвлекаемые нефти имеют широкий диапазон изменения физико-химических свойств, обуславливающих наряду с такими показателями, как глубина залегания и коллекторские характеристики залежей, эффективность применения различных методов добычи ТВВН. В Табл. 3 при-

Показатели нефти	Объем выборки	Среднее значение	Довер. интервал
Содержание серы, % мас.	533	2,93	0,08
Содержание парафинов, % мас.	473	3,86	0,13
Содержание смол, % мас.	401	19,78	0,77
Содержание асфальтенов, % мас.	441	5,68	0,32
Содержание ванадия, % мас.	25	0,033	0,01
Содержание никеля, % мас.	22	0,010	0,004
Содержание кокса, % мас.	334	7,22	0,17
Фракция н.к. 200 °С, % мас.	159	15,60	0,69
Фракция н.к. 300 °С, % мас.	158	33,51	0,78
Фракция н.к. 350 °С, % мас.	77	38,04	0,94
Газосодержание в нефти, м ³ /т	238	19,02	1,59

Табл. 3. Средние значения показателей химического состава тяжелых высоковязких нефтей.

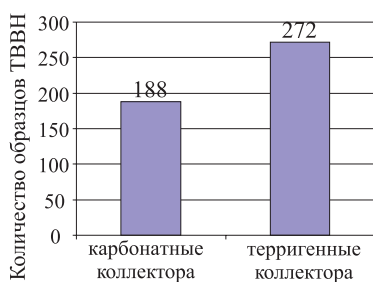


Рис. 4. Распределение ТВВН по литологии.

Как видно из Табл. 3, ТВВН в среднем являются тяжелыми ($\rho > 0,88 \text{ г/см}^3$), высоковязкими ($\mu > 35 \text{ мм}^2/\text{с}$), сернистыми ($1 \div 3 \%$), высокосмолистыми ($> 13 \%$), среднеасфальтенистыми ($3 \div 10 \%$), со средним содержанием фракции н.к. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ($25 \div 50 \%$), но малопарафинистыми ($< 5 \%$), с низким значением газосодержания в нефтях и фракции н.к. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ($< 20 \%$) и низкими пластовыми температурой и давлением (Полищук, Яценко, 2004).

Выбор показателей в Табл. 3 для определения химических свойств тяжелых высоковяз-

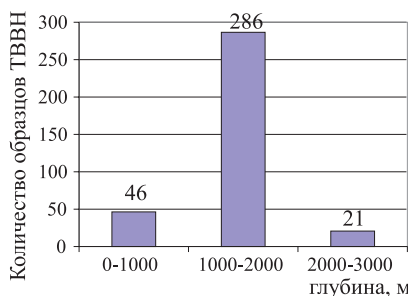


Рис. 5. Распределение ТВВН по глубине залегания.

ких нефтей ВУНГП не случаен. Такой анализ позволяет решать вопросы поиска оптимальных технологий повышения эффективности разработки залежей ТВВН, математического моделирования процессов извлечения таких нефтей и расчета технологического оборудования. Как видно из Табл. 3, тяжелые высоковязкие нефти являются малоподвижными, что выявляет необходимость их фильтрации по пласту. Вязкость и плотность нефти во многом определяются содержанием парафинов, смол и асфальтенов. Так, парафины даже при незначительном количестве образуют при определенных условиях кристаллические структуры, а асфальтены – комплексы, обладающие механической прочностью, смолы способствуют увеличению вязкости нефти. В рассматриваемых нефтях низкое содержание легких фракций, газосодержание для ТВВН относительно невелико, что объясняется условиями залегания, а именно, сравнительно небольшими глубинами залегания нефтей и умеренными пластовыми давлениями и температурами. Содержание ванадия также определяет в некоторой мере ρ и μ нефтей и, более того, присутствие ванадия в нефтях является причиной отравления катализаторов и коррозии деталей в процессе нефтепереработки. Содержание кокса взаимосвязано с плотностью, вязкостью, содержанием асфальтенов и серы (Веревкин, Дияшев, 1982; Скороваров и др., 1985; Татьяна, Губайдулина, 2006).

5. Распределение ТВВН по разным типам коллекторов

Выбор и эффективность различных методов добычи тяжелых высоковязких нефтей обуславливаются не только физико-химическими свойствами нефтей, но и коллекторской характеристикой продуктивных пластов. В Волго-Уральской НГП основными объектами добычи ТВВН были зале-

ведена общая характеристика информации из БД о физико-химических свойствах тяжелых высоковязких нефтей ВУНГП и пластовых условиях их залегания, полученная по результатам статистической обработки данных более 600 образцов.

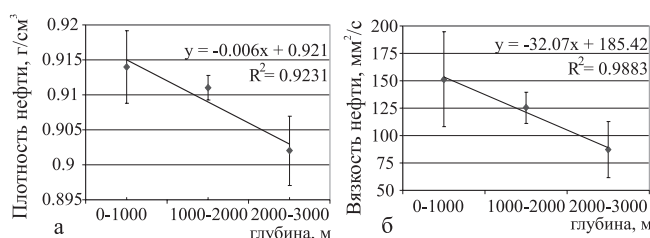


Рис. 6. Зависимость плотности (а) и вязкости (б) ТВВН от глубины залегания.

жи в слабопроницаемых терригенных коллекторах, в настоящее время все большее внимание уделяется разработке залежей тяжелых высоковязких нефтей в сложнопостроенных карбонатных пластах (Муслимов, 2005).

В настоящем разделе приводятся данные статистического анализа параметров ТВВН в зависимости от литологической характеристики пород. Как известно, различия в литологии коллекторов тяжелых высоковязких нефтей требуют применения и различных методов увеличения нефтеотдачи, например терригенные коллектора обычно осваиваются с применением гидравлического разрыва пласта, а карбонатные – с применением кислотных технологий или потокоотклоняющих методов (Муслимов, 2005).

На рисунке 4 представлено распределение количества Волго-Уральских ТВВН из БД по литологии продуктивных пластов. К карбонатным коллекторам нами отнесены породы, соответствующие карбонатам, аргиллитам, известнякам, доломитам, глинам и др. К терригенным коллекторам приурочены виды пород, относящиеся к терригенам, алевролитам, песчаникам и др. Как видно из Рис. 4, основная часть ТВВН содержится в отложениях, представленных терригенными породами, она составляет около 60 % от всей выборки образцов ТВВН с известной литологией, а более 40 % нефтей – к карбонатным коллекторам. Следует отметить, что распределение образцов ТВВН по разным типам коллекторов на Рис. 4 совпадает с распределением запасов высоковязких нефтей России из работы (Максутов и др., 2005), в которой 64 % запасов высоковязких нефтей содержится в терригенных отложениях. Данное совпадение является показателем репрезентативности информации из БД.

6. Анализ зависимости физико-химических свойств ТВВН от типа коллекторов

В Таблице 4 приведена общая характеристика информации из БД о физико-химических свойствах тяжелых высоковязких нефтей ВУНГП и пластовых условиях их залегания в зависимости от литологической характеристики пород. Нефти, сконцентрированные в карбонатных породах, в среднем являются более тяжелыми и вязкими, с большим содержанием смол, асфальтенов и кокса, но с меньшим содержанием серы, парафинов, фракций, растворенных газов, никеля. Пластовые температура (Т) и давление (Р) в карбонатных отложениях в среднем также ниже по сравнению с Т и Р в терригенных отложениях.

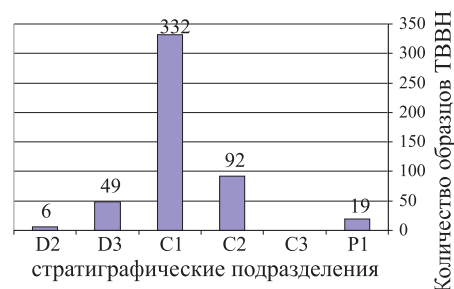


Рис. 7. Распределение ТВВН по стратиграфическим подразделениям палеозоя.

7. Зависимость плотности и вязкости ТВВН от глубины залегания

Анализ изменений плотности нефтей в зависимости от глубины залегания (h) основан на исследовании 354 образцов тяжелых высоковязких нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции с известной h (Рис. 5). Как видно из Рис. 5, тяжелые высоковязкие нефти в основном (около 81 %) залегают на глубине от 1000 до 2000 м, а оставшаяся 1/5 нефтей распределилась по глубинам следующим образом: до 1000 м – 13 % ТВВН, в интервале 2000 – 3000 м – около 6 %.

Рассмотрим изменения ρ и μ ТВВН в зависимости от h . На рисунке 6 приведены зависимости средней плотности тяжелых высоковязких нефтей (Рис. 6а) и вязкости (Рис. 6б) от глубины залегания и уравнения их линейной аппроксимации. Ромбами показаны значения ρ и μ , усредненные в указанном интервале глубин. Отрезки вертикальных прямых обозначают доверительные интервалы, определенные для вероятности 95 %. Как видно из рис. 6, наиболее тяжелые и вязкие нефти на территории Волго-Уральской провинции находятся в среднем на глубине до 1000 м. С ростом h наблюдается тенденция уменьшения в среднем ρ и μ нефтей.

8. Зависимость плотности и вязкости ТВВН от возраста нефтемещающих пород

Анализ изменений плотности нефтей от геологического возраста нефтемещающих пород основан на исследовании 498 образцов тяжелых высоковязких нефтей с известным возрастом. Следует заметить, что ТВВН Волго-Уральской провинции приурочены только к палеозойским отложениям, а распределение фактического материала по стратиграфическим системам палеозоя (пермская (P), каменноугольная (C) и девонская (D)) приведено на Рис. 7. Как видно из Рис. 7, наиболее представительными по количеству образцов волго-уральских ТВВН оказываются нефти каменноугольной (нижней и средней) системы, для которой объем информации равен 85 % от общего количества тяжелых высоковязких нефтей бассейна. Оставшиеся 15 % этих нефтей распределились следующим образом: в девонской системе более 11 % ТВВН, в пермской – около 4 %.

На рисунке 8 приведены зависимости средней плотности тяжелых высоковязких нефтей и вязкости от возраста нефтемещающих пород и уравнения их линейной аппроксимации. Ромбами показаны значения ρ и μ , усредненные в указанном интервале геологического времени.

Показатели нефти	Карбонатные коллекторы		Терригенные коллектора	
	Объем выборки	Среднее значение (доверительный интервал)	Объем выборки	Среднее значение (доверительный интервал)
Плотность, г/см ³	188	0,9126 (0,002)	272	0,9057 (0,002)
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	188	136,85 (21,95)	272	102,27 (8,65)
Содержание серы, % мас.	160	3,01 (0,17)	232	3,96 (0,09)
Содержание парафинов, % мас.	134	3,75 (0,28)	212	3,96 (0,18)
Содержание смол, % мас.	112	20,61 (1,50)	187	19,43 (0,93)
Содержание асфальтенов, % мас.	126	5,58 (0,55)	194	5,47 (0,35)
Фракция н.к. 200 °С, % мас.	29	14,22 (1,39)	40	15,72 (1,22)
Фракция н.к. 300 °С, % мас.	23	30,30 (1,91)	39	31,36 (1,01)
Фракция н.к. 350 °С, % мас.	26	36,82 (1,92)	37	38,97 (1,22)
Содержание ванадия, % мас.	5	0,01 (0,004)	11	0,01 (0,002)
Содержание никеля, % мас.	3	0,004 (0,002)	10	0,009 (0,008)
Коксуемость, % мас.	108	7,27 (0,30)	151	7,08 (0,25)
Газосодержание в нефти, м ³ /т	85	18,21 (2,89)	144	19,93 (1,96)
Температура пласта, °С	80	26,49 (1,02)	148	29,43 (1,25)
Пластовое давление, МПа	77	14,901 (2,47)	143	15,07 (0,67)

Табл. 4. Физико-химические свойства ТВВН в карбонатных и терригенных коллекторах.

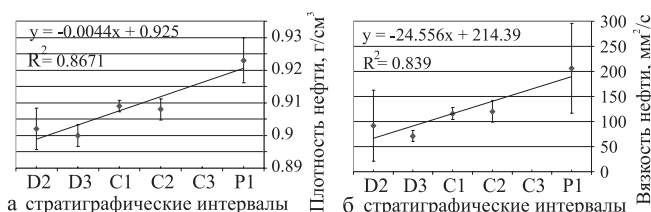


Рис. 8. Изменение плотности (а) и вязкости (б) ТВВН в зависимости от возраста пород по стратиграфическим подразделениям палеозоя.

Как видно из Рис. 8, наиболее тяжелые и вязкие нефти на территории Волго-Уральской провинции находятся в отложениях нижней перми, и далее с увеличением возраста наблюдается тенденция уменьшения в среднем ρ и μ нефтей.

Заключение

В статье приведены результаты исследований пространственных и временных изменений свойств тяжелых высоковязких нефтей, расположенных на территории Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. Пространственный анализ изменений свойств ТВВН, проведенный с использованием средств геоинформационных систем, показал, что месторождения с ТВВН распространены практически на всей территории бассейна, но больше всего их находится в центральных и северных областях, а наиболее тяжелыми и вязкими являются Аксубаево-Мокшинского месторождения Татарской НГО.

Установлено, что ТВВН на территории Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, в среднем, являются сернистыми, высокосмолистыми, среднеасфальтенистыми, со средним содержанием фракции н.к. 300 °С, но малопарафинистыми, с низким значением газосодержания в нефтях и низкими пластовыми температурой и давлением.

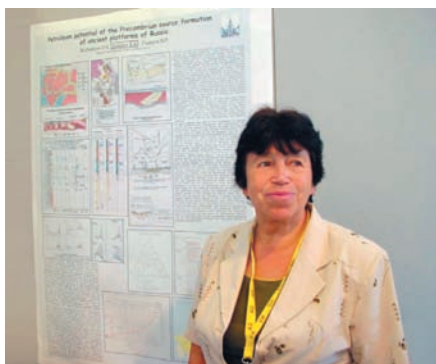
Показано, что нефти в карбонатных породах в среднем являются более тяжелыми и вязкими, с большим содержанием смол, асфальтенов и кокса, но с меньшим содержанием серы, парафинов, фракций, растворенных газов, никеля.

Анализ изменения плотности и вязкости тяжелых высоковязких нефтей в зависимости от глубины залегания показал, что ρ и μ нефтей в среднем уменьшается с увеличением глубины, и наиболее тяжелые и вязкие нефти на территории Волго-Уральской провинции находятся в среднем на глубине до 1000 м. Также установлено, что все ТВВН располагаются в палеозойских отложениях, и с увеличением возраста ρ и μ уменьшаются, а максимальные значения ρ и μ наблюдаются в среднем в отложениях нижней перми.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «Обь» (проект № 05-05-98009).

Литература

- Антониади Д.Г., Валуйский А.А., Гарушев А.Р. Состояние добычи нефти методами повышения нефтеизвлечения в общем объеме мировой добычи. *Нефтяное хозяйство*. № 1. 1999. 16-23.
- Веревкин К.И., Дняшев Р.Н. Классификация углеводородов при выборе методов их добычи. *Нефтяное хозяйство*. № 3. 1982. 31-34.
- Гаврилов В.П. Концепция продления «нефтяной эры» России. *Геология нефти и газа*. № 1. 2005. 53-59.
- Джавадян А.А., Гавура В.Е., Сафронов В.И. Проблемы разработки месторождений с высоковязкими нефтями и пути их решения. *Нефтяное хозяйство*. № 6. 1998. 12-18.



16 сентября 2007 г. после тяжелой болезни ушла от нас профессор кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета Московского государственного университета, доктор геолого-минералогических наук Ольга Константиновна Баженова.

Ольга Константиновна была незаурядным, талантливым, широко эрудированным и необыкновенно доброжелательным человеком. После окончания университета она несколько лет проработала в Камчатском территориальном геологическом управлении, а затем навсегда связала свою жизнь с Московским университетом. В 1969–1971 гг. училась в очной аспирантуре, затем защитила кандидатскую (1971) и докторскую (1994) диссертации, прошла путь от младшего научного сотрудника до профессора.

О.К. Баженова была крупным ученым в области нефтяной геологии, выдающимся педагогом, подготовившим десятки специалистов в области поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений. На ее становление как ученого, организатора научных исследований, преподавателя оказали влияние выдающиеся ученые – профессора геологического факультета И.О. Брод, Н.Б. Вассосвич, В.Б. Оленин, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов и др.

Научные интересы О.К. Баженовой были связаны с геологией и геохимией нефти и газа. Концептуальный уровень ее исследований был посвящен разработке общей теории нефтегазообразования. На примере глинисто-кремнистых толщ окраинно-континентальных бассейнов она разработала раннекатагенетическую модель нефтеобразования, что послужило теоретической основой для оценки перспектив нефтеносности малых глубин в бассейнах складчатых областей и древних платформ. Региональные исследования она осуществляла для различных объектов: кайнозойских (бассейны Сахалина и Камчатки, Чукотка, Дальневосточные акватории), мезозойско-кайнозойских (Кавказско-Скифский регион), докембрийских отложений (Восточно-Европейская и Сибирская платформы). Результаты этих исследований нашли отражение в 4 монографиях (в соавторстве), статьях, докладах на всесоюзных и международных конгрессах

Дорохин В.П., Палий А.О. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире. *Нефтепромысловое дело*. № 5. 2004. 47-50.

Запывалов Н.П. Геолого-технологические особенности освоения трудноизвлекаемых запасов. *Нефтяное хозяйство*. № 6. 2005. 57-59.

Максупов Р., Орлов Г., Осипов А. Освоение запасов высоковязких нефтей в России. *Технологии ТЭК*. № 6. 2005. 36-40.

Муляк В.В., Чертенков М.В. Технология освоения залежей высоковязких нефтей (краткий обзор). *Нефтепромысловое дело*. № 1. 2006. 15-20.

Муслимов Р.Х. Нетрадиционные залежи нефти – существенный потенциал дальнейшего развития старых нефтедобывающих районов. *Георесурсы*. № 5. 2005. 2-8.

Назьев В. Остаточные, но не второстепенные. *Нефтегазовая вертикаль*. № 3. 2000. 21-22.

Полищук Ю.М., Яценко И.Г., Ан В.В., Козин Е.С. База данных по составу и физико-химическим свойствам нефти и газа (БД

Ольга Константиновна Баженова

(18.06.1938–16.09.2007)

и конференциях, более 200 трудов О.К. Баженовой опубликовано в российской и зарубежной печати.

На геологическом факультете Московского университета О.К. Баженова читала курсы лекций: “Структурная геология и геологическое картирование”, “Геология и геохимия горючих ископаемых”, “Модели нефтегазообразования” и др.; много лет работала преподавателем на Крымской геологической практике. Руководила курсовыми, дипломными, магистерскими работами. Под ее руководством защищено несколько кандидатских диссертаций. Она является автором 3 учебных пособий и соавтором учебника “Геология и геохимия нефти и газа”, вошедшем в серию “Классический университетский учебник”, которые широко используются в учебных заведениях России и СНГ.

Ольга Константиновна – академик РАЕН, соросовский профессор, ведущий специалист в области геологии и геохимии нефти и органического вещества, признанный и широко известный в России и за рубежом.

В течение многих лет она была ученым секретарем секции “Происхождение нефти и геохимия осадочных бассейнов” Научного совета РАН по проблемам нефти и газа, членом Европейской ассоциации органической геохимии (ЕАОГ) (1995) и Европейской ассоциации геофизиков и геоинженеров (ЕАГЕ), президиума секции УМО университетов России по классическому геологическому образованию, председателем ГАК по геологии (Сыктывкар).

В 2007 г. за научные и педагогические заслуги О.К. Баженовой было присвоено почетное звание “Заслуженный профессор МГУ”, ее труды неоднократно отмечались почетными знаками отраслевых министерств.

Геологический факультет МГУ, геологическая наука, сотрудники, студенты и аспиранты кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых понесли тяжелую утрату. Имя О.К. Баженовой надолго сохранится в памяти ее многочисленных учеников и соратников, в ее научных трудах.



нефти и газа). Офиц. бюллетень Росс. агентства по патентам... № 3. 2001. 340-341. Роспатент, свид. № 2001620067 от 16.05.2001.

Полищук Ю.М., Яценко И.Г. Геоэкономический анализ распределения нефтей по их физико-химическим свойствам. *Геоинформатика*. № 2. 2004. 18-28.

Полищук Ю.М., Яценко И.Г. *Физико-химические свойства нефтей: статистический анализ пространственных и временных изменений*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео». 2004.

Скороваров Ю.Н., Требин Г.Ф., Капырин Ю.В. Свойства высоковязких нефтей месторождений СССР. *Геология нефти и газа*. № 2. 1985. 24-27.

Татьянина О.С., Губайдуллина Ф.Р. Исследование причин вязкости продукции скважин НГДУ «Нурлатнефть». *Интервал*. № 2. 2006. 27-30.

Халимов Э.М. Концепция дифференцированной ставки налога на добычу полезных ископаемых. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. № 11. 2004. 44-50.

Р.В. Чернов¹, В.Д. Кочетков², А.А. Липаев², М.Х. Валеев¹¹НГДУ «Бавлынефть», Бавлы²Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск

Lipaevagni@jandex.ru

ИЗМЕНЕНИЕ СХЕМЫ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ЗАКАЧКИ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА ОЧИСТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПЛАСТА

В статье изложен способ изменения схемы циклической закачки с учетом эффекта очистки призабойной зоны пласта в результате излива закачиваемого агента из низкопроницаемой скважины в высокопроницаемую. Суть его заключается в том, что, давая возможность низкопроницаемой скважине работать одной, мы существенно повышаем давление, снова увеличивается объем трещин, а, создав условия для излива, очищаем призабойную зону.

Циклическое воздействие на нефтяной пласт относится к гидродинамическим методам повышения нефтеотдачи пласта. Эти методы, к которым также относятся форсированный отбор жидкости и интенсификация закачки воды, ограничение отбора жидкости и закачки, временные остановки добывающих и нагнетательных скважин, оптимизация отбора и закачки воды, являются наиболее дешевыми технологиями повышения эффективности заводнения в неоднородных пластах.

Циклический метод заводнения применяется на месторождениях Татарии давно и показал свою высокую эффективность. Сущность его заключается в попеременном увеличении и уменьшении темпа закачки воды через нагнетательные скважины. В условиях неоднородности пластов вода движется по обводненным слоям. При стационарном заводнении низкопроницаемые участки, как правило, остаются нефтенасыщенными. При разности давлений между высокопроницаемыми и низкопроницаемыми возникают перетоки между слоями и нефть, поступающая из нефтенасыщенных слоёв в обводненные, потоком воды выносится к забоям добывающих скважин.

Предложенный метод позволяет увеличить нефтеотдачу и темпы извлечения нефти при уменьшении объема закачиваемого агента.

Для типичных условий разработки девонских и бобринских отложений продолжительность полупериода закачки может составить 15 суток, турнейских отложений – 10 суток (Методическое руководство...).

Предположим, что низкопроницаемая скважина по системе водоводов связана с некоторой высокопроницаемой скважиной и эти скважины останавливаются и запускаются по технологии циклической закачки одновременно, к примеру, первую половину месяца работает одна скважина, а вторую – другая. Примем далее, что устья скважин не оборудованы обратными клапанами. После остановки КНС начинается излив из низкопроницаемой скважины, но, так как связанная с ней высокопроницаемая скважина закрыта, излив происходит в некоторую среднепроницаемую скважину. При этом скорость потока излива низкая, излив непродолжительный, объем излива – 1 м³/час и менее. Этой скорости излива не хватает, чтобы вынести грязь из призабойной зоны, и эта грязь скапливается на забое и в призабойном поровом пространстве. И постепенно проницаемость этой скважины падает.

Можно избежать загрязнения призабойной зоны, если с момента проведения КРС, ПРС создать условия для излива из низкопроницаемой скважины, способного долго поддерживать стабильную проницаемость скважины. Когда

проницаемость скважины упадет до 24 м³/сут, эффективность проведения ТДИ (технологии динамического излива) скорее всего будет нулевой, т.к. скважина вряд ли отдаст больше, чем приняла.

Чтобы минимизировать загрязнение забоя низкопроницаемой скважины, можно составить режим циклической закачки с учетом вышеизложенного. Некоторая низкопроницаемая и некоторая высокопроницаемая скважины должны останавливаться и запускаться по схеме циклической закачки **одновременно** (Хисамов, Хуррямов и др., 2007). При этом после остановки КНС в условиях отсутствия обратных клапанов на скважинах создаются благоприятные условия для естественной очистки забоя низкопроницаемой скважины. При постоянном соблюдении этих условий необходимость в дополнительных мероприятиях по очистке призабойной зоны может не возникнуть в течение достаточно долгого периода.

Конечно, циклическая закачка заключается не только в попеременных запусках/остановках скважин, но и в перемене направлений потоков, и во многих случаях две скважины, скажем, не могут останавливаться одновременно, но при возможности выбора следует учитывать эффект излива для поддержания проницаемости.

Если усовершенствовать систему циклической закачки, вместо обычной схемы 15+15 или 10+10 (15 дней работы, 15 дней остановки) можно предложить для применения следующую схему (Хисамов, Ханнанов и др., 2007):

- с 1 по 13 число месяца высокопроницаемая скважина стоит, 14 числа запускается;
- низкопроницаемая скважина запускается 1-го числа месяца, останавливается 16 числа месяца.

С 1 по 13 число низкопроницаемая скважина работает с повышенным давлением. С 14 числа, когда запускается высокопроницаемая скважина, по 16 число месяца, когда низкопроницаемая скважина останавливается, во время остановок КНС, связанных с пиковыми зонами или с техническим ограничением, создаются благоприятные условия для излива из низкопроницаемой скважины в высокопроницаемую.

Заметим, что при одновременной работе высокопроницаемых и низкопроницаемых скважин давления на устьях скважин будет пониженным. Многие низкопроницаемые скважины просто не могут принять достаточный объем из-за снижения давления, возникающего из-за поглощения большого объема закачиваемой воды высокопроницаемыми скважинами. По этой причине в процессе разработки некоторые пласты просто остаются незадействованными. При снижении давления общий объем трещин в призабойной зоне постепенно снижается.

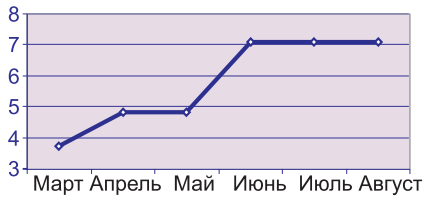


Рис. 1. Диаграмма изменения коэффициента приемистости скв. 1Н.

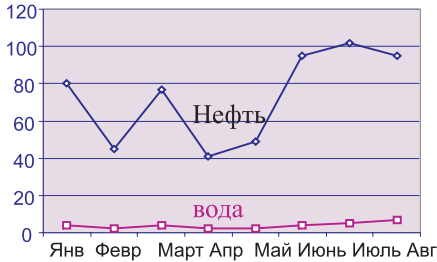


Рис. 2. Диаграмма изменения дебита нефти скв. 1Д.

Следующий момент – при одновременной работе высокоприёмистых, среднеприёмистых, низкоприёмистых скважин после частых остановок КНС, в условиях отсутствия на устьях скважин обратных клапанов, низкоприёмистая скважина в результате излива будет терять некоторый объём закачки, что экономически неэффективно. При использовании предложенной схемы низкоприёмистая скважина в основной период будет служить для эффективной закачки, а кратковременный период излива позволит поддерживать её приёмистость на необходимом уровне.

Возьмем конкретный пример: скважины 6 Н и 12 Н.

Проведенные в ЦППД НГДУ «Бавлынефть» опыты выявили следующую проблему: каждый раз после остановки КНС начинается излив из низкоприёмистой скважины 6 Н в высокоприёмистую скважину 12 Н. Скважины работают без обратных клапанов из-за опасности замерзания водовода в зимнее время. В результате излива за время простоя КНС скважина 6 Н теряет до 30-50 % закачанной воды. В абсолютных цифрах – около 45 м³ в сутки.

Используя предлагаемую схему, мы сэкономим расходы на непроизводительную закачку 585 м³ в месяц. И, благодаря одно- двухдневному периоду для излива, поддержим приёмистость скважины.

Конечно, можно сказать, что мы не теряем воду – она попадает в другую скважину, но наша цель не утилизация воды, а поддержание пластового давления, т.е. закачка воды под высоким давлением. Это один момент, а второй – геологи считают, что закачали воду в один блок, а на самом деле вода попадает совсем в другой блок. Отсюда возможный дисбаланс, дополнительные затраты на проверку счётчиков, снижение отбора нефти по одним скважинам, увеличение обводнённости по другим скважинам.

Использование обратных клапанов с просверленными отверстиями, благодаря которым сохраняется движение воды, но ограничивается объём жидкости, перетекаемой обратно, не всегда эффективно (Чернов, 2003). Устье низкоприёмистой скважины при необходимости может быть оборудовано устройством для очистки воды излива (грубодисперсным фильтром). Обратный клапан с устьевой арматуры низкоприёмистой скважины должен быть снят.

К применению данной схемы нужно подходить индивидуально, учитывая особенности каждой скважины и каждого участка. Схема позволит сэкономить миллионы рублей за счет сокращения количества различных ОПЗ, увеличения нефтеотдачи за счет повышения охвата заводнением.

Давая возможность низкоприёмистой скважине работать одной, мы существенно повысим давление, объём трещин снова повысится, а, создав условия для излива, мы очистим призабойную зону.

Следующий момент – при одновременной работе высокоприёмистых, среднеприёмистых, низкоприёмистых

Данная схема не предназначена для полной замены технологии динамического излива, но для очень многих скважин она будет эффективна, так как приемистость скважин будет постоянно поддерживаться на определенном уровне.

С апреля 2007 года данная схема применяется в ЦППД НГДУ «Бавлынефть» по 4 группам скважин. Графики изменения приёмистости по нагнетательной скв 1Н и добычи по добывающей скважине 1Д представлены на Рис. 1 и 2.

Выводы

Предложенная схема позволит снизить количество ПРС по некоторым скважинам на 50%.

Добыча нефти повысится за счёт повышения воздействия на пласт.

Общий объём дополнительной добычи за 5 месяцев составил более 200 т. Общая экономическая эффективность за 5 месяцев превысила 300.000 руб.

Литература

Р.Т.Булгаков, Р.Х. Муслимов, Ф.М. Хаммадеев, И.Ф. Глузов, В.Д. Кочетков, Л.И. Мирсаляпова. *Повышение нефтеотдачи пластов на месторождениях Татарии*. Казань. 1978.

Инструкция по применению технологии очистки призабойной зоны нагнетательных скважин системы поддержания пластового давления методами изливов на месторождениях ОАО «Татнефть». РД 153-39.0-442-06.

Методическое руководство по совершенствованию циклического заводнения в различных геолого-физических условиях. РД 153-39.0-422-05.

Р.С. Хисамов, Р.Г. Ханнанов, Р.В.Чернов. Способ разработки нефтяного месторождения. Патент № 2302517. Приоритет 22.09.2006. Зарегистрировано 10.07.2007.

Р.С. Хисамов, А.М. Хуррямов, Р.В.Чернов. Способ разработки нефтяного месторождения. Патент № 2303126. Приоритет 19.09.2006. Зарегистрировано 20.07.2007.

Чернов Р.В. Анализ перетоков между скважинами, возникающих после остановки КНС в условиях отсутствия обратных клапанов на скважинах. Сб. тезисов «Техника, технология и экономика разработки и эксплуатации нефтяных месторождений Татарстана в начале 21 века». Бугульма. 2003.

Альметьевский государственный нефтяной институт, 2007. 92 с.

Разработка месторождений природных битумов

Учебное пособие для студентов специальности «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений»

А.А. Липаев, З.А. Янгуразова

Учебное пособие является одной из первых работ, посвященной важной и перспективной проблеме нефтедобывающей промышленности – разработке месторождений природных битумов. В книге показано распространение битумов, дана их классификация и основные свойства, изложены современные технологии разработки отмеченных углеводородов и опыт их применения. Приведены методы контроля за разработкой природных битумов и пути решения возникающих экологических проблем на примере Республики Татарстан. Рассмотрены проблемы совершенствования тепловых методов разработки природных битумов.

Пособие предназначено для студентов нефтяных ВУЗов и других учебных заведений, специализирующихся в области изучения технологий разработки битумных месторождений, аспирантам, специалистам научно-исследовательских и проектных институтов, инженерно-техническим работникам нефтедобывающей промышленности.

ББК 33.36

А.А. Чурбанов¹, Р.Х. Сунгатуллин¹, М.И. Хазиев²

¹ Казанский государственный университет, Казань

² ООО «Татарстангеология», Казань
tatgeo@telebit.ru, geol@kzn.ru

ЦВЕТНЫЕ КАМНИ ПРАВОБЕРЕЖЬЯ ВОЛГИ

Собрана коллекция цветных декоративных и поделочных камней семейства кремнезема, встречающихся среди верхнеказанских карбонатных отложений стратотипической области.

Отдельные находки цветных камней, включая их кремнеземистые разновидности (декоративные кремни, кварц, халцедон и др.), в осадочных породах на территории современной Республики Татарстан известны с давних времен. Однако их систематизация и приуроченность к определенным стратиграфическим уровням подробно не исследовались. Очень мало сведений о процессах формирования цветных камней, роли биотических факторов в их образовании, источниках кремнезема, способах его переноса, осаждения, диагенетических преобразований с возникновением декоративных и коллекционных разновидностей.

В последнее время возрос интерес к кремненакоплению в осадочных палеобассейнах. В частности, на Восточно-Европейской платформе всестороннему изучению форм, модификаций кремнезема, его замещений фауны, флоры подверглись отложения верхнего палеозоя, мезозоя и кайнозоя (Ахлестина, Иванов, 2000; Бобрикова, 2003; Вольфсон и др., 2004; Дистанов, 2000; Хасанов, Галеев, 2004 и др.). Анализ собственных наблюдений и данных других исследователей позволяет нам предположить, что образование минералов семейства кремнезема можно рассматривать как перманентный процесс, характерный для всей фанерозойской истории морских палеобассейнов и прилегающих континентальных окраин большей

части территории Восточно-Европейской платформы. Одним из прикладных аспектов изучения минералогии кремнезема является то, что, возможно, одним из основных источников месторождений кварцевых песков крупных рек Восточно-Европейской платформы является именно низкотемпературный син-, диагенетический кварц, образованный в эпиплатформенных и окраинных палеобассейнах.

В 2004 – 2005 гг. одним из авторов на правобережье р. Волга собрана коллекция разнообразных кремнистых образований, залегающих среди известняков и доломитов верхнеказанского подъяруса (Рис. 1). Коллекция насчитывает более 100 образцов. Большинство образцов отобраны из пачки «подлужник» (по М. Э. Ноинскому); единичные образцы встречаются в пачках «опоки», «шиханы» и «серый камень». Среди образований кремнезема встречаются рисунчатые кремни, халцедоны, агаты, жеоды с



Рис. 1. Места находок цветных камней.

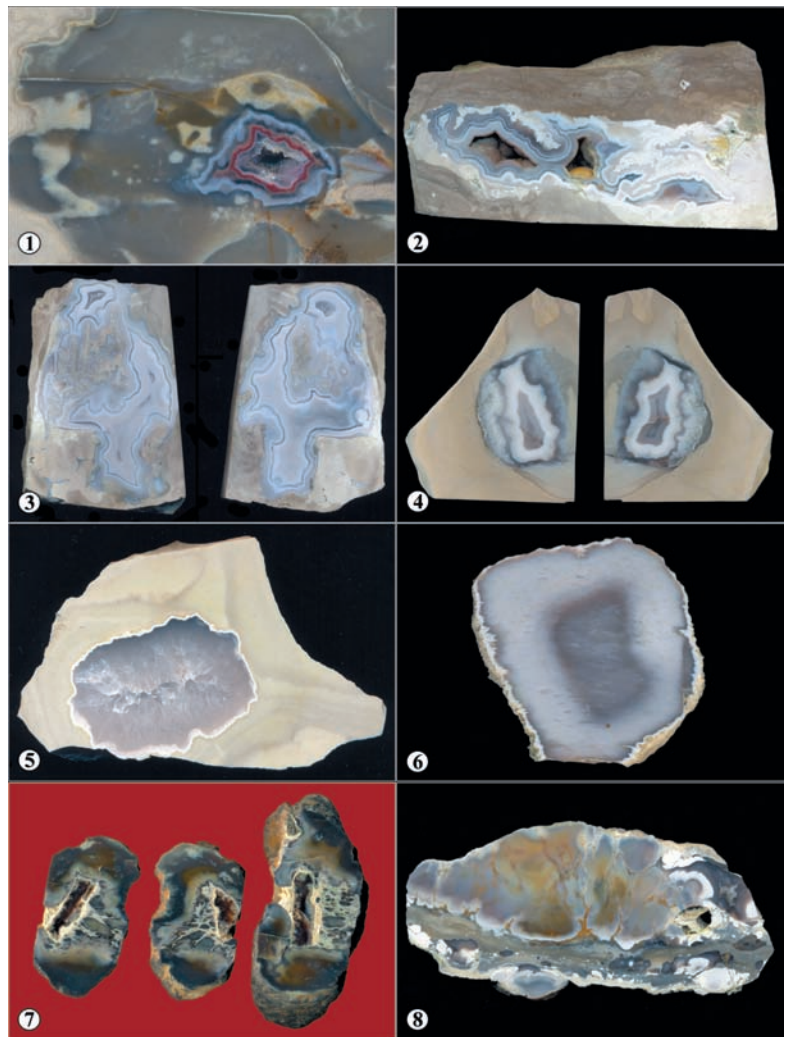


Рис. 2. Агаты и халцедоны. 1-6 – агаты (1, 2 – Камское Устье, 3 – Свияжск, 4 – Матюшино, 5, 6 – Печищи); 7-8 – халцедоны (7 – Матюшино, 8 – Камское Устье).



Рис. 3. Кварц и кремль. 1-3 – рисунчатый кремль (Камское Устье); 4 – аметист (Камское Устье); 5 – жеода горного хрусталя (Свияжск); 6 – кальцит и горный хрусталь (Свияжск); 7 – гипс («марьино стекло») и горный хрусталь (Свияжск); 8 – кремль с дендритами (Печищи).

кристаллами кварца (Рис. 2, 3). В некоторых случаях с кварцем тесно связаны кристаллы кальцита, целестина, гипса. Ниже приводится краткая характеристика цветных камней правобережья Волги.

Кремни однотонные, рисунчатые, пятнистые, серые, чёрные, желтоватые, красные, коричневые. Преимущественно кремни образуют округлые, уплощённые конкреции диаметром до 1 м. В районе устья р. Свияга встречаются конкреции до 2 м при толщине 20 – 60 см. Иногда кремни образуют линзовидные тела длиной 10 и более метров при толщине 30 – 40 см.

Халцедоны белые, серые, красные, коричневые, чёрные, жёлтые, сизые с различными оттенками. Среди халцедонов встречены их полосчатые разновидности – агаты. В последних полосы разноокрашенные: водянопрозрачные, белые, серые, коричневые, бурые, голубовато-серые, коричневатые-серые, реже красные. Удлиненные формы агатов достигают 20 см, изометричные разности – до 10 см.

Жеоды выполнены горным хрусталём (размер отдельных кристаллов до 13 мм), аметистом нежно сиреневого

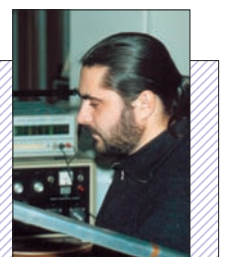
цвета (размер отдельных кристаллов до 7 мм), раухтопазом, цитрином, белым кварц-ангидритом. Кристаллы последнего, по данным электронно-парамагнитного резонанса, состоят из кварца и ангидрита и имеют форму кристаллов кварца. Внутри жеод часто встречаются щётки светло-жёлтого кальцита, реже обнаруживаются гипс («марьино стекло») и кристаллы целестина. Также встречены псевдоморфозы халцедона по гипсовым «колоскам», полные кристаллы кварц-ангидрита, «висящие» внутри гипсовых желваков. Интересны горизонтальные пластинки халцедона и кварца внутри жеод, которые крепятся к стенкам и растут от центральной части вверх и вниз.

Будущие исследования цветных камней данного и других районов авторами предполагается посвятить детальному изучению их минералогии и генезиса с привлечением современных физико-химических методов анализа. Предстоит выяснить взаимосвязь декоративных, поделочных и полудрагоценных камней с тектоническими структурами, палеофациальными обстановками формирования вмещающих пород, гидрогеологическими и другими факторами. Академик Н.П. Юшкин отмечал, что «мир кремнезема многообразен и удивителен, он неисчерпаем для исследований, познание его обогащает не только минералогию, но и все естествознание, питает экономику и культуру». Поэтому, выявленный район развития камнесамоцветного сырья в Предволжье, кроме геологов, может представлять интерес для коллекционеров и любителей природы как объект геологического туризма.

Литература

- Ахлестина Е.Ф., Иванов А.В. К вопросу кремненакопления в бассейнах позднего мела и палеогена Поволжья. *Недра Поволжья и Прикаспия: Наука, практика, маркетинг.* № 24. 2000. 14-20.
- Бобрикова Е.В. Литолого-минералогическая характеристика и типизация кварцевых песков неоген-четвертичных отложений Волжско-Свияжской провинции. *Автореф. дисс. к.г.-м.н.* Казань. 2003.
- Вольфсон И.Ф., Сидоренко Г.А., Чуканов Н.В. Минералогическо-геохимические особенности и условия генезиса биологически активных кремней Русской платформы. *Кварц. Кремнезем.* Сыктывкар: Геопринт. 2004. 279-280.
- Дистанов У.Г. Пески кварцевые. *Фанерозойские осадочные палеобассейны России: проблемы эволюции и минералогия неметаллов.* М.: ЗАО «Геоинформмарк». 2000. 70-83.
- Хасанов Р.Р., Галеев А.А. Минералообразующая роль захороненных растительных остатков в процессе гидрогенного медного рудогенеза. *Изв. ВУЗов. Геология и разведка.* № 1. 2004. 18-22.

Алексей Анатольевич Чурбанов
ассистент кафедры региональной геологии КГУ. Область научных интересов: осадочная минералогия, литология.



А.М. Губайдуллина, Т.З. Лыгина, Л.В. Халепт

Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудного сырья (ЦНИИГеолнеруд), Казань
root@geolnerud.mi.ru, alfsub@mail.ru

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ С ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ НА ПРИМЕРЕ БОЛОТНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

Методами термического (ДТА, ДТГ, ДТМА), рентгенографического анализов и ЯГР-спектроскопии было изучено поведение при поэтапном обжиге болотных железных руд. Руды различных технологических типов характеризуются специфическим ходом процессов структурных твердофазных преобразований. В тех рудах, где железосодержащая фаза представлена хорошо окристаллизованным гетитом, в начальной стадии развивается разупорядоченный гематит, который при 900°C трансформируется в хорошо окристаллизованный гематит. В случае, когда гидрооксид железа руд представлен предпочтительно полуморфным ферригидритом, при 750°C образуется гематит, переходящий при 900°C в хорошо окристаллизованный. Изучение процессов фазовых и структурных превращений необходимо для создания пигментов с заданными характеристиками.

Болотные железные руды (БЖР) являются исходным сырьем для производства железосодержащих пигментов, используемых в качестве красителей без традиционной предварительной химической переработки.

Возникновение той или иной минеральной формы железа при образовании болотных железных руд зависит от множества факторов. Во-первых, это чередование окислительно-восстановительных условий в ходе развития торфяно-болотной системы. Во-вторых, в природе огромную роль играет бактериальное воздействие на процесс образования минералов железа, особенно железобактерий *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea*, *Toxothrix trichogenes*, которые используют энергию окисления Fe^{2+} для жизненных процессов (Чухров и др., 1973). Бактериальное воздействие проявляется на всех стадиях образования минералов: растворения, адсорбции, комплексобразования, преобразования, кристаллизации. В третьих, кислотность или основность среды также существенно влияют на формирование той или иной минеральной формы.

Для производства железосодержащих пигментов различных типов (сурик, охра) необходимо сырье, характеризующееся определенным вещественным составом и технологическими параметрами. Общеизвестно, что технологические свойства являются функцией химического и минерального состава руд, их морфологических и текстурно-структурных особенностей, гранулометрического состава, физико-механических свойств и других характеристик. Традиционно оценка качества железных руд, разработка схем их переработки является достаточно трудоемким и дорогостоящим исследованием.

Несмотря на проведенные ранее работы (Дьячков, Арютина, 1999) по изучению и обогащению природных пигментов, до сих пор остаются недостаточно изученными как вещественный состав болотных железных руд, так и степень влияния минерального и химического состава и структуры на качество получаемых пигментов.

Поэтому при проведении исследований нами были поставлены следующие задачи:

1. Выявить фазовое минеральное многообразие БЖР;
2. Изучить процессы фазовых переходов, происходящих в результате температурного воздействия на БЖР;
3. Разработать оптимальные режимы их переработки для получения кондиционных продуктов.

Для получения полной и достоверной информации о химическом и минеральном составе большую роль играет использование комплекса современных минералогических методов, Рис. 1.

Объектами исследования послужили болотные железные руды месторождений и проявлений Республики Татарстан. Руды данного типа имеют крайне непостоянный состав как по содержанию гидрата окиси железа, так и примесей. Так, например, для различных месторождений по основному компоненту Fe_2O_3 по результатам химического анализа наблюдаются вариации от 65,14% до 22,06% масс. Изменение от 2,05% масс до 27,08% масс содержания CaO указывает на значительный разброс в содержании карбонатов в виде примеси (Табл.).

На основе экспериментальных данных были выделены два типа болотных железных руд, различающихся общим

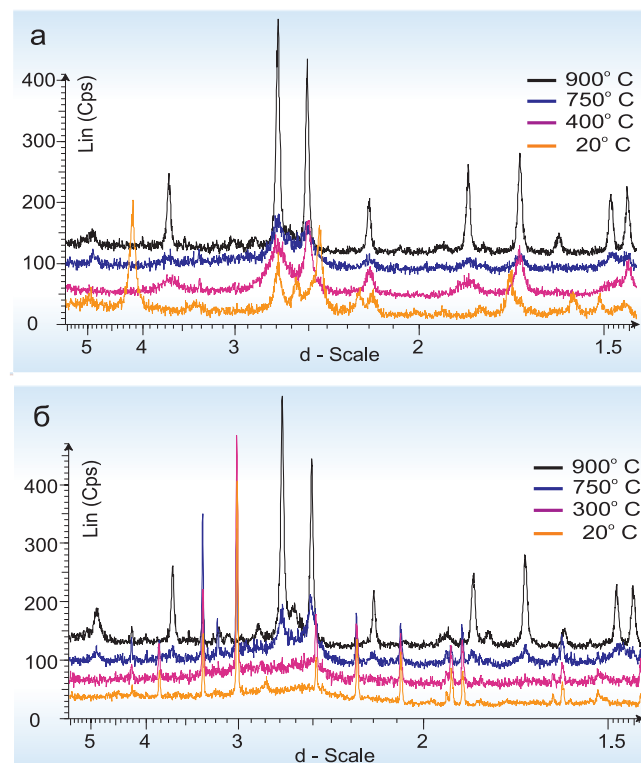


Рис. 1. Рентгенограммы железосодержащих руд различных типов: а – Калининское месторождение (I тип); б – Такерманское месторождение (II тип).

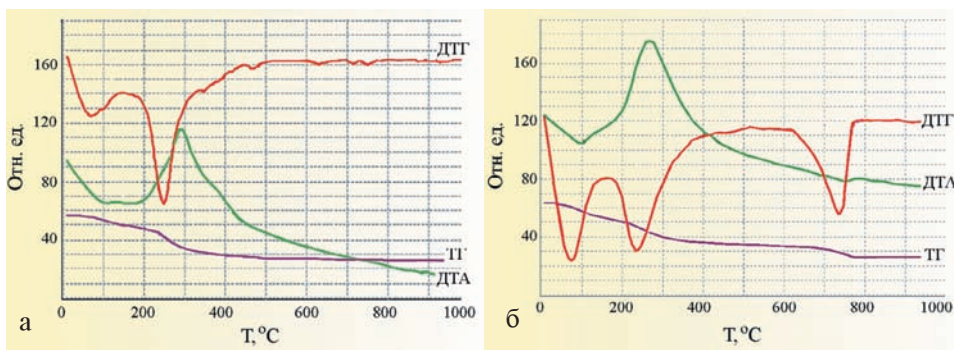


Рис. 2. Термоаналитические кривые (ДТА-ДТГ) болотных железных руд: а – Калининское месторождение (I тип); б – Такерманское месторождение (II тип).

химическим и фазовым составами, минералогией собственно железоксидных фаз и физико-химическими характеристиками.

По данным рентгенографических исследований первый тип (конечный продукт – пигмент типа «сурик») представлен хорошо окристаллизованным гетитом (не менее 50% масс.) и органическим веществом. Силикатные и карбонатные минералы в данном типе не обнаружены. Второй тип (пигмент – «охра») отличается различными вариациями содержания оксид-гидрооксид железистых минералов и их структурным состоянием, присутствием органического вещества, карбонатов (кальцит, сидерит), кварца. Железистая составляющая сложена полуморфным веществом, дифракционная картина которого характеризуется присутствием слабых размытых гало с максимумами ~ 0,42; 0,25; 0,22; 0,20; 0,17 и 0,15 нм, относящимся к слабокристаллизованному тонкодисперсному гетиту и ферригидриту (Чухров, Звягин и др., 1973).

Прежде чем стать собственно пигментом, сырье подвергается сушке, измельчению и обжигу. Термическая обработка позволяет получить продукт, характеризующийся окраской, отличной от окраски исходного материала, и удовлетворительными технологическими параметрами, такими как маслосъемкость и укрывистость. Это является результатом ряда поэтапных (с ростом высокотемпературной обработки) фазовых и структурных превращений, происходящих с минералами исходных БЖР. Эти превращения были изучены с применением методов дифференциального термического (ДТА), дифференциального термогравиметрического (ДТГ), дифференциального термомагнитного (ДТМА), рентгенографического анализов и ядерной гамма резонансной – спектроскопии (ЯГР).

Каждый из выделенных типов руд характеризуется специфическим ходом процессов структурных твердофазных преобразований. В результате постадийного (до 900°C) обжига, зафиксировано следующее:

1. Каждый из выделенных типов руд характеризуется специфическим ходом процессов структурных твердофазных преобразований.

2. Термоаналитические кривые регистрируют выделение адсорбированной (молекулярной) и слабосвязанной воды в интервале температур 40 – 160°C, в интервале порядка 160 – 550°C наблюдается выгорание органического вещества, дегидратация и разрушение структуры гетита с образованием α -Fe₂O₃. Далее в интервале 600 – 860, 900°C (680°C) наблюдается диссоциация кальцита.

Месторождение(N)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общ	CO ₂ общ	ппп
Калининское (41)	2,96	0,01	65,17	0,97	2,05	0,21	0,04	0,01	2,81	0,10	0,59	25,5
Такерманское (43)	10,2	0,30	61,05	1,27	4,06	0,18	0,02	0,02	1,27	0,07	1,92	20,70
Биклянское (133)	5,35	0,56	63,74	0,76	4,92	0,38	0,02	0,05	5,09	0,10	2,21	18,16
Шабизбашское(118)	11,7	0,1	40,14	1,65	0,25	0,02	0,02	3,56	0,33	5,95	9,43	32,5
Яковлевское (138)	6,32	0,56	45,09	0,86	7,58	0,30	0,08	0,10	5,28	0,21	4,69	32,51
Шушарское (89)	13,30	1,92	50,26	1,02	8,58	0,65	0,08	0,28	6,48	0,45	3,22	15,71
Байларское (116)	8,42	0,84	32,54	1,24	11,9	0,24	0,03	0,11	3,75	0,2	9,12	39,7
Бурцевское(38)	11,48	0,39	22,06	0,82	27,08	0,40	0,03	0,08	3,24	0,11	19,30	33,75

Табл. Результаты химического анализа болотных руд (%).

Термоаналитические кривые различных технологических типов руд отличаются количеством, конфигурацией, величиной термических и термогравиметрических эффектов. Основные отличия связаны с особенностями вещественного состава руд, характеризующими каждую группу, и проявляются как в вариациях хода кривых в области до 600°C, так и в разной интенсивности процессов декарбонатизации и соответствующих значений потери массы (Рис. 2а,б).

По данным рентгенографического анализа в рудах первого типа гетит при 300 °С трансформируется в разупорядоченный плохо окристаллизованный гематит, сохраняющийся до температуры 750 °С, после прокаливании при 900 °С образуется хорошо окристаллизованный гематит (Рис. 1а), что подтверждается лит. данными (Brindley, Brown, 1980).

На рентгенограммах руд второго типа, прокаленных при 300 °С, исчезает рефлекс ~ 0,42 нм, относящийся к гетиту, рефлексы ферригидрита остаются неизменными до 600 °С, а при

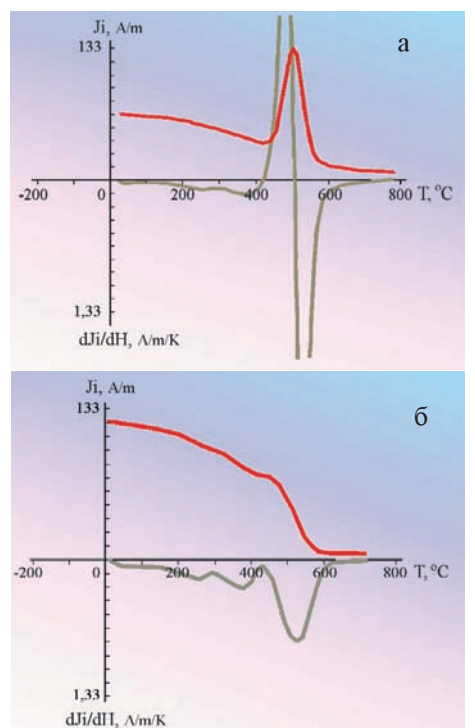
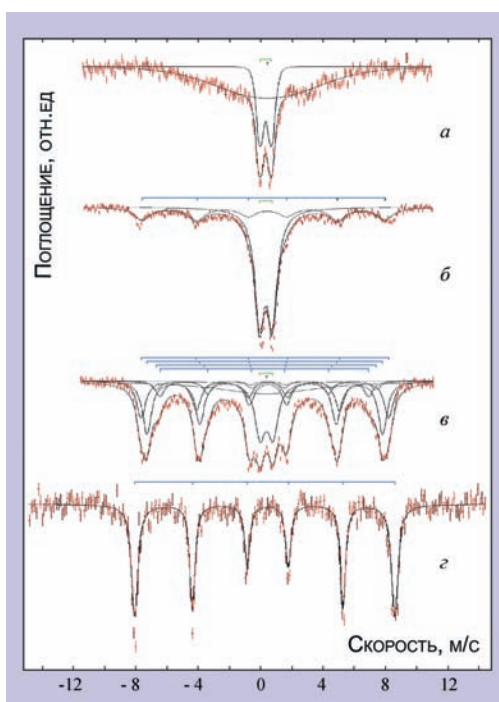


Рис. 3. Кривые ДТМА болотных железных руд: а – Калининское месторождение (I тип); б – Такерманское месторождение (II тип).

750°C образуется разупорядоченный гематит, переходящий при 900 °С в хорошо окристаллизованный гематит (Gualtery, Venturelly, 1999) (Рис. 1б).

Применение высокочувствительного метода дифференциального термомагнитного анализа (ДТМА) позволило существенно детализировать как минеральный состав исходных руд, так и процессы фазовых переходов железосодержащих минералов. Особенно это касается микросодержаний железосодержащих фаз, поскольку чувствительность

Рис. 4. Мессбауэровские спектры боковой железной руды Калининского месторождения: а – исходная руда при 20 °С; б, в и г – после термической обработки при 400, 750, 900 °С, соответственно.



рентгенографического анализа, как правило, не позволяет обнаруживать содержание вещества при концентрации его менее 1 %.

Исследования проводились по индуцированной намагниченности на авторегистрирующих крутильных весах, основанных на методе Фарадея. Чувствительность весов по магнитному моменту составляет 10^{-3} а/м, что позволяет исследовать даже слабомагнитные образцы пород в естественном состоянии без предварительного обогащения пробы путем электромагнитной сепарации, искажающей реальное соотношение железосодержащих минералов. Диагностика состава железосодержащих минеральных фаз на кривых ДТМА производится по характеристичным температурным точкам Кюри ферримагнитных минералов, по точкам фазового перехода 2 рода (температурам перестройки кристаллической решетки ферримагнетиков) и по температурам диссоциации железосодержащих немагнитных минералов с последующим окислением продуктов распада и новообразованием ферримагнетиков.

Исследованные руды по данным ДТМА, кроме гетита и ферригидрита, содержат такие минеральные фазы как лепидокрокит, сидерит, которые в процессе диссоциации через промежуточный маггемит окисляются до гематита. Для I-го технологического типа характерны субпарамагнитные гетит и сидерит, последний окислен частично до лепидокрокита (Рис. 3а) Термомагнитные кривые руд второго и третьего технологических типов выглядят как спектр блокирующих температур от 200 до 600 °С, обусловленных присутствием разноразмерных и структурно неоднородных разновидностей ферригидрита. На фоне спектра блокирующих температур, обусловленного

падением индуктивной намагниченности гематита от субмикроструктурной размерности до многодоменной, фиксируются эффекты, связанные с переходом лепидокрокит-маггемит-гематит (300 °С) (Рис. 3б).

Структурная неоднородность ферригидритов, отмеченная ранее (Чухров и др., 1973), подтверждается мессбауэровской спектроскопией. Исходная руда I типа представляет собой преимущественно гетит, находящийся в суперпарамагнитном состоянии. Одновременное наблюдение в мессбауэровском спектре дублета и линий магнитного сверхтонкого расщепления связано со значительным разбросом частиц по размеру. Нагревание при 400 °С приводит к увеличению квадрупольного расщепления центрального парамагнитного дублета от 0,72 до 0,82 мм/с. Это свидетельствует о том, что образование частиц гематита происходит через промежуточную фазу маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Зарождающиеся частицы маггемита и гематита также имеют нанокристаллические размеры. При 750 °С количество гематита возрастает до 90 %, при 900 °С все гидроксидные формы железа переходят в гематит (Рис. 4). Руды II типа по данным мессбауэровского метода представляют собой смесь оксидов и гидроксид нестехиометрического состава. В отличие от руд I типа, образование крупных агрегатов гематита происходит лишь на стадии нагрева выше 750 °С. Процесс перехода аморфных гидроксидов железа в гематит также происходит через промежуточную фазу маггемита.

Таким образом, создание пигментов с заданными физико-механическими характеристиками связано с изучением процессов фазовых и структурных превращений исходных и получаемых продуктов.

Авторы выражают благодарность за предоставленный геологический материал сотрудникам ЦНИИГеолнеруд И.В. Дьячкову, В.П. Арютиной.

Литература

- Дьячков И.В., Арютина В.П. Железооксидный промышленный тип. Геология твердых полезных ископаемых Республики Татарстан. Казань: Дас. 1999. 180-202.
- Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Горшков А.И., Ермилова Л.П., Балашова В.В. О ферригидрите. Изв. АН СССР. Сер.геол. № 4. 1973. 23-33.
- Brindley G.W., Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Min. Soc. London*. 1980. 362-376.
- Gualterly A.F., Venturelly P. In situ study of the goethite-gematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. *Amer.Miner.* 84. №5-6. 1999. 895-904.

Альфия Максумовна Губайдуллина
к.т.н., зав. лабораторией фазового минералогического анализа ЦНИИГеолнеруд, член Российского минералогического общества. Область научных интересов - реализация существующих и выявление новых возможностей термоаналитических методов в изучении минерального сырья и техногенных образований.



Талия Зинуровна Лыгина
д.г.-м.н., зам. директора, руководитель аналитико-технологического сертификационного испытат. Центра, действит. член Росс. минералог. общества и академии горных наук, сфера научных интересов - минералогия, кристаллография, кристаллохимия, технология, процессы обогащения и переработки неметаллических полезных ископаемых, хемометрия.



Лариса Васильевна Халетт
к.г.-м.н., ст. научный сотрудник ЦНИИГеолнеруд, область научных интересов - петромагнетизм, поведение ферримагнитных и железосодержащих минералов в геологических средах и в технологических процессах.



ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПЛАСТИНОК ИЗ НЕЛИНЕЙНО-ДЕФОРМИРУЕМОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ДЕЙСТВИИ ПОПЕРЕЧНОЙ НАГРУЗКИ И КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ

В работе приведены результаты исследований авторов в области расчета долговечности нелинейно-деформируемых пластинок при действии поперечной нагрузки и агрессивных эксплуатационных сред, вызывающих появление наведенной и развивающейся неоднородности. Получены инкрементальные уравнения изгиба пластинки, работающей в агрессивной эксплуатационной среде. Разработан алгоритм определения долговечности конструкции, не требующий описания экспериментальной кривой деформирования аналитическими выражениями. На основе разработанного алгоритма расчета пластинок выполнены численные эксперименты. Приведенные расчетные схемы, методы и алгоритмы могут быть применены для расчета плит из материалов, поведение которых феноменологически сходно с рассмотренным.

По данным многолетних исследований ученых воздействие агрессивной эксплуатационной среды приводит к значительным изменениям деформационно-прочностных свойств материала пораженной зоны конструкции (Петров и др., 1987; Наумова, 2000; Овчинников, 2000). Совместное влияние нагрузок и коррозионных сред приводит к накоплению повреждений в материале конструкций и сокращению их нормативного срока службы.

Финансовые потери от коррозии не ограничиваются стоимостью затрат на ремонтно-восстановительные работы и соизмеримы с 10% национального дохода. Ежегодные потери только в США составляют более 100 млрд. долларов (Карнаушкин и др., 2006).

Изменения свойств материала конструкции носят необратимый характер и зависят от условий деформирования и взаимодействия со средой (Деревянкина, 1989; Овчинников, 2000). Концентрация рабочей среды в материале является одним из главных факторов, влияющих на работоспособность инженерных конструкций. Под рабочими средами понимаем среды природного и техногенного характера, которые ухудшают прочностные свойства материала и приводят к накоплению необратимых рассеянных повреждений. Это, в свою очередь, приводит к тому, что прочностные и деформационные характеристики материала со временем изменяются вдоль пространственных координат. Такую неоднородность называют также наведенной, а время от начала эксплуатации до наступления опасного состояния долговечностью конструкции (Петров и др., 1996). За опасное состояние принимаем момент достижения в любой точке пластинки параметра используемой теории прочности, временному пределу прочности $\sigma_c(t)$.

Расчет напряженно-деформированного состояния и оценка долговечности конструкций в таких условиях эксплуатации представляет собой весьма трудоемкую задачу. Эта проблема рассмотрена в большом числе работ и публикаций, например (Акимов, 1953; Карпенко, 1963; Долинский и др., 1985), но до настоящего времени общего метода расчета долговечности конструкций с учетом воздействия рабочей среды не существует. На большую сложность и невозможность создания универсальной математической модели указывают многие авторы (Овчинников, Дядькин, 2005). Известные нам методики основаны на различных экспериментальных данных, а выводы часто противоречат.

Объясняется это малой изученностью данной проблемы, отсутствием специально проведенных экспериментальных исследований, направленных на получение тех характеристик, которые используются при расчетах на прочность.

Одна из методик создания частных моделей изгиба пластинок из нелинейно деформируемого материала с учетом влияния концентрации агрессивной среды в материале для пар «материал-среда» представлена в работах саратовской школы механиков (Петров, 2005).

Рассмотрим применение этой модели на примере задачи определения долговечности пластинки, изгибаемой в агрессивной рабочей среде, которая действует на пластинку с двух сторон (Рис. 1). $B_0 = const$ – концентрация рабочей среды на поверхности материала, $\delta(t)$ – глубина проникновения агрессивной среды в толщу материала, q – интенсивность поперечной нагрузки, $B(z)$ – концентрация агрессивной среды в произвольной точке материала пластинки, Δz – шаг проникновения агрессивной среды в толщу материала, h – толщина пластинки. Диапазон применимости модели – до наступления опасного состояния.

Следуя идее метода последовательных возмущений параметров (Петров, 2004), нагрузку прикладываем последовательными малыми приращениями Δq , а воздействие рабочей среды оцениваем последовательным движением фронта повреждения в толщу материала шагами, равными Δz .

Используем феноменологический подход (Новожилов, 1975), который предполагает обязательное наличие результатов серий экспериментов. Считаем в дальнейшем кривую деформирования $\sigma - \epsilon$ интегральной характеристикой свойств материала, отражающей процессы деградации в агрессивной среде. Изменения этой диаграммы вследствие влияния среды дают достаточно полную информацию о деградиационных процессах в материале.

При построении кривых деформирования образцов материала, различное время взаимодействующих с агрессивной средой, использована методика, предложенная в работе (Селяев, 2006). Некоторые результаты испытаний эпоксидного композита в жидкой среде 20% едкого натра представлены на Рис. 3.

В результате обработки экспериментальных данных была получена деградиационная функция $F(B)$ (Рис. 4). С ее помощью в дальнейшем учитывается влияние величины концентрации рабочей среды на долговечность материалов.

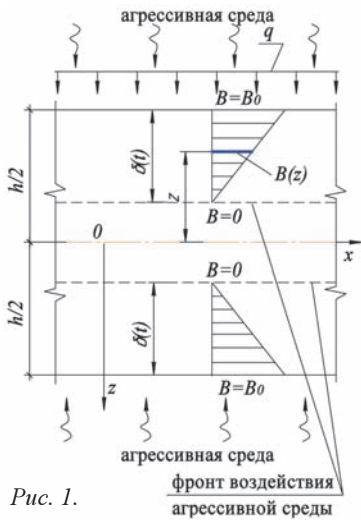


Рис. 1.

Такая информация позволяет математически описать результаты экспериментов, создать математические модели взаимодействия конструктивных элементов с агрессивной рабочей средой и получить инкрементальные физические уравнения механики сплошной деградирующей среды.

Полагаем, что прогибы пластинок малы по сравнению с их толщиной и справедлива гипотеза прямых нормалей Кирхгофа. Материал считаем нелинейно-упругим и несжимаемым с коэффициентом Пуассона, равным $\mu = 0,5$. Запишем следующее физическое уравнение:

$$D_{\sigma} = 2/3 E_c^* D_{\varepsilon}, \quad (1)$$

где D_{σ} – девиатор напряжений, D_{ε} – девиатор деформаций, E_c^* – переменный секущий модуль, учитывающий уровень концентрации агрессивной среды. $E_c^* = F(B) \sigma_i / \varepsilon_i$, σ_i – интенсивность напряжений, ε_i – интенсивность деформаций, $F(B)$ – функция деградации секущего модуля.

Изменение концентрации агрессивной среды по толщине поврежденного слоя определяется из решения уравнения массопереноса, но ввиду малости толщины поврежденного слоя полагаем, что концентрация агрессивной среды изменяется по закону треугольника (Рис. 2), хотя это и не имеет принципиального значения. Очевидно, что при этом получается решение с запасом долговечности.

Физические соотношения в инкрементальной форме имеют вид (Петров, 2005):

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_x &= \frac{4}{3} E_k^* \left(\Delta\varepsilon_x + \frac{1}{2} \Delta\varepsilon_y \right) + \frac{4}{3} \left(\varepsilon_x + \frac{1}{2} \varepsilon_y \right) \frac{\partial E_c^*}{\partial B} \Delta B; \\ \Delta\sigma_y &= \frac{4}{3} E_k^* \left(\Delta\varepsilon_y + \frac{1}{2} \Delta\varepsilon_x \right) + \frac{4}{3} \left(\varepsilon_y + \frac{1}{2} \varepsilon_x \right) \frac{\partial E_c^*}{\partial B} \Delta B; \\ \Delta\tau_{xy} &= \frac{1}{3} E_k^* \Delta\gamma_{xy} + \frac{1}{3} \gamma_{xy} \frac{\partial E_c^*}{\partial B} \Delta B, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta\sigma_x, \Delta\sigma_y, \Delta\tau_{xy}$ – приращения нормальных и касательных напряжений, $\Delta\varepsilon_x, \Delta\varepsilon_y, \Delta\gamma_{xy}$ – приращение линейных и угловых деформаций, $E_k^* = d\sigma_i / d\varepsilon_i$ – касательный модуль, ΔB – приращение концентрации агрессивной среды.

Запишем компоненты тензора деформаций в срединной плоскости пластинки через прогиб W , а приращения тензора деформаций соответственно через приращение прогиба Δw :

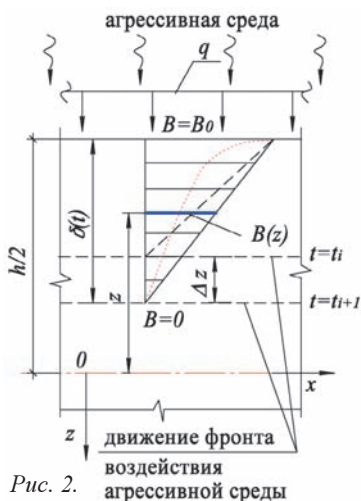


Рис. 2.

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= -z \frac{\partial^2 W}{\partial x^2}; \quad \varepsilon_y = -z \frac{\partial^2 W}{\partial y^2}; \quad \gamma_{xy} = -2z \frac{\partial^2 W}{\partial x \partial y}; \\ \Delta\varepsilon_x &= -z \frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x^2}; \quad \Delta\varepsilon_y = -z \frac{\partial^2 \Delta w}{\partial y^2}; \quad \Delta\gamma_{xy} = -2z \frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x \partial y}; \end{aligned} \quad (3)$$

Инкрементальное уравнение равновесия элемента срединной плоскости пластинки имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \Delta M_x}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 \Delta M_{xy}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \Delta M_y}{\partial y^2} = -\Delta q(x, y), \quad (4)$$

где $\Delta M_x, \Delta M_y, \Delta M_{xy}$ – приращения изгибающих и крутящего моментов, для которых справедливы формулы:

$$\begin{aligned} \Delta M_x &= \int_{-h/2}^{h/2} \Delta\sigma_x z dz; \quad \Delta M_y = \\ &= \int_{-h/2}^{h/2} \Delta\sigma_y z dz; \quad \Delta M_{xy} = \int_{-h/2}^{h/2} \Delta\tau_{xy} z dz, \end{aligned} \quad (5)$$

Переписав (5) с учетом (2, 3), получим следующие выражения для приращений изгибающих моментов:

$$\begin{aligned} \Delta M_x &= - \left(\frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta w}{\partial y^2} \right) I_k^* - \left(\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} \right) I_c^*; \\ \Delta M_y &= - \left(\frac{\partial^2 \Delta w}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x^2} \right) I_k^* - \left(\frac{\partial^2 W}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \right) I_c^*; \\ \Delta M_{xy} &= - \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x \partial y} I_k^* + \frac{\partial^2 W}{\partial x \partial y} I_c^* \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

где введены обозначения переменных жесткостей:

$$I_k^* = \frac{4}{3} \int_{-h/2}^{h/2} E_k^* z^2 dz; \quad I_c^* = \frac{4}{3} \int_{-h/2}^{h/2} \frac{\partial E_c^*}{\partial B} \Delta B z^2 dz. \quad (7)$$

Подставляя (6) в уравнение равновесия (4), получим основное инкрементальное уравнение изгиба пластинки с учетом воздействия агрессивной внешней среды

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\left(\frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta w}{\partial y^2} \right) I_k^* \right] + \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left[\frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x \partial y} I_k^* \right] + \\ + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left[\left(\frac{\partial^2 \Delta w}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x^2} \right) I_k^* \right] = \Delta q - \Delta q^{\phi}, \end{aligned} \quad (8)$$

где Δq^{ϕ} – «фиктивная» нагрузка, отражающая влияние агрессивной среды:

$$\begin{aligned} \Delta q^{\phi} &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\left(\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} \right) I_c^* \right] - \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left[\frac{\partial^2 W}{\partial x \partial y} I_c^* \right] - \\ &- \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left[\left(\frac{\partial^2 W}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \right) I_c^* \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

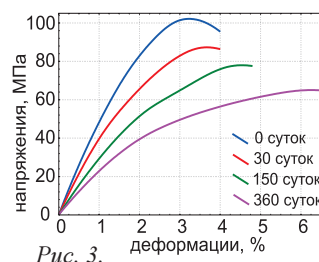


Рис. 3.

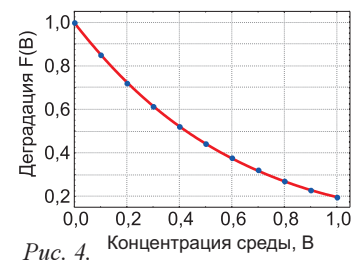


Рис. 4.

На контуре пластинки необходимо сформулировать по два граничных условия, выраженных через прогиб W и приращения прогиба Δw .

В поврежденной зоне материала модули E_c^* и E_k^* изменятся от своих начальных значений на границе фронта деградации до наименьшего (на поверхности образца). Для учета деградации свойств материала выражения секущего и касательного модулей принимаем в виде:

$$E_c^* = E_c^{(0)}F(B); E_k^* = E_k^{(0)}F(B). \quad (10)$$

По результатам экспериментальных исследований полимербетона, оказалось, что функцию деградации можно записать в виде (Селяев, 2006)

$$F(B) = \exp(-\lambda B(z)), \quad (11)$$

где λ – экспериментальный коэффициент, характеризующий степень деградации секущего и касательного модулей материала. Запись $F(B)$ в виде (11) не имеет принципиального значения для использования в предлагаемом алгоритме и в зависимости от материала может иметь другой вид.

Производная от секущего модуля, в подынтегральном выражении (7), имеет следующий вид:

$$\frac{\partial E_c^*}{\partial B} = E_c^{(0)} \frac{\partial F}{\partial B} = -E_c^{(0)}(\varepsilon_i) \lambda \exp(-\lambda B). \quad (12)$$

Из выражений (10), (12) видно, что эти характеристики можно вычислить, если известна интенсивность деформаций, коэффициент λ и $B(z)$.

Обычно аппроксимирующую функцию, описывающую кривую деформирования, выбирают в виде аналитического выражения. Критерием выбора были простота и возможность дифференцирования, так как в дальнейших расчетах используются переменные секущий и касательный модули в соответствии с (10).

С развитием компьютерной техники возможен альтернативный способ организации численного массива информации, заменяющего аналитические аппроксимирующие функции при реализации уравнений (8) сеточными методами. Метод приведен в Табл. 1 и предполагает дискретный способ вычислений, удобно реализуемый на ЭВМ.

В процессе численной реализации происходит многократное обращение программы к этому массиву информации. В выполненных авторами вычислительных экспериментах сеточным методом на сетке 16·16 при реализации только одного сценария поведения пластинки максимальное ко-

Шаг	Параметр	Формула	Краткое описание
1	σ_s, ε_s	–	Фиксируем экспериментальные данные напряжений и деформаций
2	σ_i, ε_i	–	Сглаживаем данные при помощи метода наименьших квадратов и получаем экспериментальную кривую деформирования произвольного вида
3	$\sigma_n, \varepsilon_n, N$	–	Формируем таблицу из численных пар значений $\varepsilon_n - \sigma_n$ с шагом $D = \varepsilon_{\max} / N_{\text{массива}}$, где $N_{\text{массива}}$ – количество столбцов и записываем в соответствующую ячейку таблицы
4	E_c	$E_c = \sigma_n / \varepsilon_n$	Вычисляем секущий модуль для каждого столбца
5	$\Delta \sigma_n$	$\Delta \sigma_n = \sigma_{n+1} - \sigma_n$	Производим расчет приращения напряжений
6	$\Delta \varepsilon_n$	$\Delta \varepsilon_n = \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n$	Вычисляем приращения деформаций
7	E_k	$E_k = \Delta \sigma_n / \Delta \varepsilon_n$	Вычисляем касательный модуль для каждого столбца

Табл. 1.

Данные	Порядковые номера ячеек					
	1	2	3	4	...	N
ε_n	0	0.0001	0.0002	0.0003	...	3
σ_n	0	0.005395	0.010790	0.016184	...	102
E_c	0	0	53.94944	53.94832	...	34
$\Delta \varepsilon_n$	0	0.005395	0.005395	0.005394	...	0.001090
$\Delta \sigma_n$	0	0.0001	0.0001	0.0001	...	0.0001
E_k	0	0.018536	0.018536	0.018539	...	0.091743

Табл. 2.

личество обращений к массиву составляло до 2,36 млн. раз. Поэтому для оптимизации времени вычислений отказываемся от полного перебора массива и запишем формулу определения порядкового номера ячейки численного массива в виде для поиска значений в ячейке по N .

$$N = \text{round} \left(\frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_{\max}} \times N_{\text{массива}} + 1 \right). \quad (13)$$

В таблице 2 приведена сокращенная запись численного массива информации, заменяющего кривую деформирования эпоксидного полимербетона, изображенную на Рис. 3 (0 суток). В данном случае $N_{\text{массива}} = 10000$. В зависимости от требуемой точности вычислений $N_{\text{массива}}$ может быть изменено в большую или меньшую сторону.

Сформировав таблицу 1, мы располагаем численным массивом информации, необходимым для проведения расчетов, обойдя все возможные проблемы, возникающие при выборе аппроксимирующей функции, ее адекватности при описании процессов и дифференцировании.

Метод конечных разностей предполагает следующий алгоритм действий. Пластинку разобьем вдоль оси x на m , а вдоль оси y на n участков. Таким образом, каждый узел сетки будет иметь свой индекс mn .

Для определения деформации в mn -ом узле сетки пластинки с учетом (3) имеем выражение:

$$\varepsilon_{i, mn} = \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2 + \varepsilon_x \varepsilon_y + \frac{1}{4} \gamma_{xy}^2} = \frac{2}{\sqrt{3}} z R(W), \quad (14)$$

где принято следующее обозначение выражения, не содержащего переменной z

$$R(W) = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial^2 W_{mn}}{\partial x^2} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 W_{mn}}{\partial y^2} \right)^2 + \frac{\partial^2 W_{mn}}{\partial x^2} \frac{\partial^2 W_{mn}}{\partial y^2} + \left(\frac{\partial^2 W_{mn}}{\partial x \partial y} \right)^2 \right]} \quad (15)$$

Это выражение известно для каждого из узлов, так как суммарный прогиб пластинки мы определили на предыдущих ступенях нагружения.

Разобьем толщину пластинки вдоль оси z на s участков. Для каждого из значений z_s по формуле (14) можно подсчитать величину $\varepsilon_{i, mn, s}$ и из табл. 1 определить касательный $E_k^{(0)}(x_m, y_n, z_s)$ и секущий $E_c^{(0)}(x_m, y_n, z_s)$ модули, соответствующие этой интенсивности деформаций. После этого по формуле (15) можно подсчитать dE_c^*/dB в этой же точке. Умножая полученные характеристики на z_s^2 , вычисляем подынтегральные выражения в (7).

Последовательно изменяя величину z_p , определим ординаты эпюры подынтегрального выражения (7). Так как этот интеграл определенный, то значение интеграла равно площади эпюры подынтегрального выражения.

Повторяя алгоритм вычислений для всех других узлов, получим эпюру изменения жесткости вдоль осей x и y .

Теперь для каждой ступени нагружения Δq или приращения параметра проникновения среды Δz необходимо решить уравнение Софи Жермен любым численным методом.

Численная реализация уравнения (8) производится в два этапа. На первом из них производится пошаговое нагружение пластинки до заданного уровня нагрузки. При этом последовательно решаем уравнения вида:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\left(\frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta w}{\partial y^2} \right) I_k^* \right] + \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left[\frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x \partial y} I_k^* \right] + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left[\left(\frac{\partial^2 \Delta w}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x^2} \right) I_k^* \right] = \Delta q, \quad (16)$$

На втором этапе производим расчет по деформированной схеме от достигнутого уровня нагружения нагрузкой. При последовательном возрастании толщины поврежденного слоя прогиб пластинки растет, меняется ее НДС. На этом этапе последовательными шагами решается уравнение:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\left(\frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta w}{\partial y^2} \right) I_k^* \right] + \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left[\frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x \partial y} I_k^* \right] + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left[\left(\frac{\partial^2 \Delta w}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta w}{\partial x^2} \right) I_k^* \right] = -\Delta q^\phi. \quad (17)$$

На каждом шаге задаем малое приращение нагрузки или малое приращение толщины поврежденного слоя и решаем линейную задачу при известных накопленных за предыдущие шаги параметров НДС пластины. Полное решение задачи по всем параметрам НДС пластин для заданного уровня воздействий получается как сумма решений на отдельных этапах.

Рассмотрим квадратную пластинку с габаритами: $a=b=2(m)$, $h=0,15a=0,3(m)$. Материал – эпоксидный бетон, имеющий семейство диаграмм деформирования материала, представленного на Рис. 3. Агрессивная рабочая среда – жидкий раствор 20 % едкого натра. Пластика шарнирно оперта по всему контуру. Для исследования поведения конструктивного материала используем различные функции деградации, 30 %, 50 % и 70 % (графики на Рис. 5).

Для решения нелинейного разрешающего уравнения (4) применим одношаговый метод последовательного возмущения параметров с шагом по нагрузке $\Delta q=0,1q_{max}$ и с шагом по величине проникновения агрессивной среды $\Delta z = h/256$. Движение фронта воздействия агрессивной среды определяется в виде $\delta(t) = \alpha t^{1/2}$, где $\alpha = 13,05$ мм/год – экспериментальный коэффициент.

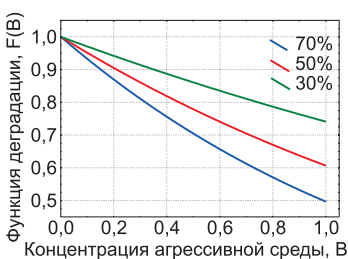


Рис. 5.

Исследована сходимость решения метода конечных разностей на сетках различной частоты. Удовлетворительная точность решения получается уже на сетке 16·16.

На рисунках 6 – 8 по-

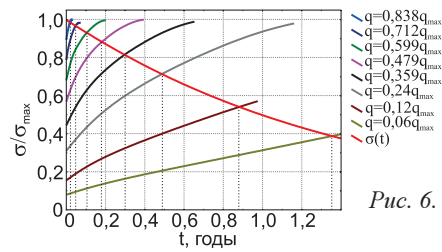


Рис. 6.

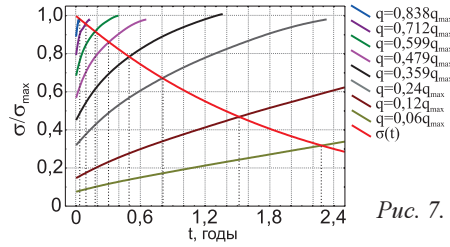


Рис. 7.

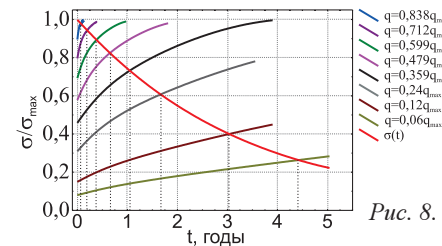


Рис. 8.

казано изменение максимальных напряжений при нагружении пластинки равномерно распределенным давлением q разного уровня с последующим воздействием агрессивной среды. Нисходящие кривые описывают уменьшение временного сопротивления материала под действием агрессивной среды и отличаются величиной параметра λ . Исследовано поведение материалов при деградации материала 30% (Рис. 6), 50% (Рис. 7) и 70% (Рис. 8).

Точки пересечения восходящих и нисходящих кривых характеризуют наступление опасного состояния, а проекция точки пересечения на ось времени определяет долговечность конструкции. На рис. 9 показаны зависимости долговечности от величины напряжений при различных параметрах λ .

Таким образом, на основе метода последовательного возмущения параметров и метода конечных разностей разработан эффективный алгоритм расчета нелинейно-упругих пластин, эксплуатирующихся в агрессивных средах. Алгоритм учета произвольной диаграммы деформирования материала гибок, экономичен и учитывает специфику полученных экспериментальных данных.

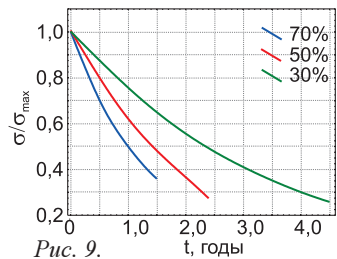


Рис. 9.

Предложенная расчетная модель позволяет анализировать напряженно-деформированное состояние изгибаемых плит с учетом повреждений, вызванных агрессивной средой. Особая значимость проблемы оценки прочности конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах, заключается в оценке их ресурса безопасности, времени эксплуатации, сроков проведения мероприятий по их усилению. Полученные авторами результаты представляют лишь определенный вклад в процесс решения такой исключительно сложной проблемы.

Литература

Акимов Г.В. Основы учения о коррозии металлов. М-Л. Изд-во АН СССР. 1953.
 Деревянкина Е.Н. Учет влияния коррозионно-активной среды на долговечность полимерных конструкций. Прикладные проблемы прочности и устойчивости деформируемых систем в агрессивных средах. Саратов. 1989. 64-68.
 Долинский В.М., Сиротенко В.А., Черемская В.И. Изгиб труб под действием внешней агрессивной среды. Расчет элементов конструкций, подвергающихся воздействию агрессивных сред. Саратов. 1985. 26-27.
 Карнаушкин Ю.В., Борисов Н.П., Петровский А.А. и др. О



Тематика: Соотношение между поверхностными и глубинными структурами земной коры и верхней мантии. Процессы в коре и верхней мантии, состояние и состав геосфер Земли. Крупномасштабные неоднородности литосферы регионов Евразии по геофизическим данным. Магматизм, металлогения и некоторые вопросы петрофизики. Современные геологические и геофизические процессы, сейсмичность на примере регионов. Большая радиальная флексура Полканова – тектоника, глубинное строение, палео- и современная геодинамика. Эволюция земной коры и минерагенический потенциал Евро-Арктического региона.

Заявки на участие и названия докладов принимаются до 25 апреля 2008 г., материалы докладов в электронном виде – до 1 июня. Адрес оргкомитета: Институт геологии Карельского НЦ РАН. 185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11 Шаров Н.В. Тел.:(8142)783471, e-mail: sharov@krc.karelia.ru Первунина А.В. тел.:(8142)782753, aelita@krc.karelia.ru Шукин Ю.К. Тел.:(495) 939 79 52, schuk@idg.chph.ras.ru



Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы

Организаторы: Институт проблем нефти и газа РАН; Геологический институт РАН; Всероссийский научно-исследовательский геологический институт; Совет по наукам о Земле РАН

Тематика конференции: Энергетические и динамические факторы и структурно-тектонический контроль процессов глубинной дегазации. Геофлюиды, эволюция глубинных флюидных систем, связи с магматизмом и сейсмичностью. Углеводороды в составе глубинных флюидов, петрохимические и энергетические аспекты генерации и трансформации состава; эндогенные факторы полигенеза, критерии глубинности. Современная углеводородная дегазация, масштабы и формы проявления. Углеводородные флюиды в формировании скоплений углеводородов; локализованные потоки; каналы вторжения... и др.

Сбор заявок и материалов докладов до 3 стр. на русском или английском языках - до 25 февраля 2008 г. Оргкомитет: Москва 119991, ул. Губкина д. 3, ИПНГ РАН. E-mail: degaz@ogri.ru Тел.: 8-499-1355393; 8-495-4051121; Факс: 8-499-1355465.

роли общетехнических систем стандартов. www. Normdocs.ru.

Карпенко Г.В. *Прочность стали в коррозионной среде*. М. Киев. Машгиз. 1963.

Наумова Г.А. Анализ экспериментальных данных по кинетике коррозионных повреждений конструкций с защитными покрытиями. *Современные проблемы нелинейной механики конструкций, взаимодействующих с агрессивными средами*. Саратов. 2000. 76-83.

Новожилов В.В. О перспективах феноменологического подхода к проблеме разрушения. *Механика деформируемых твердых тел и конструкций*. М. Машиностроение. 1975. 349-353.

Овчинников И.Г. Развитие исследований по оценке прочности и долговечности конструкций, работающих в условиях воздействия агрессивных эксплуатационных сред. *Современные проблемы нелинейной механики конструкций, взаимодействующих с агрессивными средами: сб. трудов*. Саратов. 2000. 15-25.

Овчинников И.Г., Раткин В.В., Землянский А.А. *Моделирование поведения железобетонных элементов конструкций в условиях воздействия хлоридсодержащих сред*. Саратов. 2000.

Овчинников И.Г. Дядькин Н.С. Методы решения уравнений, описывающих проникание хлоридсодержащих сред в конструктивные элементы мостовых сооружений. *Проблемы прочности элементов конструкций под действием нагрузок и рабочих сред*. Саратов: Саратов. гос. ун-т. 2005. 54-61.

Петров В.В., Овчинников И.Г., Шихов Ю.М. *Расчет элементов конструкций, взаимодействующих с агрессивной средой*. Издательство Саратов. ун-та. Саратов. 1987.

Петров В.В., Иноземцев В.К., Синева Н.Ф. *Теория наведенной неоднородности и ее приложения к проблеме устойчивости пластин и оболочек*. Саратов. 1996.

Петров В.В. *Метод последовательного нагружения в нелинейной теории пластин и оболочек*. Саратов: изд-во СГУ. 1975.

Петров В.В. Построение инкрементальных соотношений для физически нелинейного материала с развивающейся неоднородностью. *Проблемы прочности...* (см. выше). Саратов: Саратов. ун-т. 2005. 6-10.

Петров В.В. Уравнения изгиба пластинки, учитывающие влия-

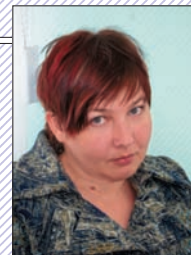
ние концентрации агрессивной среды в ее материале. *Вестник РААСН*. 9. Белгород. 2005. 315-320.

Селяев П.В. Диаграммы деформирования композитных материалов при воздействиях жидких агрессивных сред. *Проблемы прочности...* (см. выше). Саратов: Саратов. гос. ун-т. 2006. 46-52.

Владлен Васильевич Петров
Академик Российской академии архитектуры и строительных наук, Засл. деятель науки и техники РФ, д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Механика деформируемого твердого тела» СГТУ. Создал известную в России и за рубежом научную школу, разрабатывающую проблему расчета сложных инженерных сооружений с учетом нелинейных факторов и воздействия экстремальных условий эксплуатации. Опубликовал более 200 научных трудов, 6 монографий.



Ольга Владимировна Пенина
аспирант кафедры «Механика деформируемого твердого тела» Саратовского ГТУ. Имеет 10 печатных работ. Область научных интересов – расчет конструкций из нелинейно-деформируемых материалов при совместном действии поперечных нагрузок и агрессивных эксплуатационных сред.



М.Ш. Марданов¹, В.Л. Кипоть²¹ЗАО «Алойл», Бавлы²НИИММ им.Н.Г.Чеботарева, Казань
mmardanov@yandex.ru, Victor.Kipot@ksu.ru

ПРИРОДА АНОМАЛИЙ СПЕКТРОВ СЕЙСМИЧЕСКИХ ВОЛН НАД ГАЗОНЕФТЯНЫМИ ЗАЛЕЖАМИ

Рассматривается возможный механизм образования аномалий спектров низкочастотного сейсмического шума над газонефтяными залежами. Необходимым условием является наличие в осадочной толще сейсмических волноводов. Газонефтяные залежи вносят возмущения в характеристики сейсмических волноводов, что и приводит к аномалиям в спектрах низкочастотного сейсмического шума, регистрируемого на дневной поверхности. Показано, что для сводного геологического разреза Республики Татарстан условия образования сейсмических волноводов выполняются для терригенных отложений.

Впервые регистрация явления низкочастотного микросейсмического поля на поверхности Земли было сделано еще в начале 20-го века, и для объяснения природы этого излучения настоящее время существует несколько гипотез. Одна из них - влияние океанических волн, с частотой от 1 до 10 гц, которые в виде объемных волн через земную кору распространяются на огромные, до тысячи километров, расстояния. Этот глобальный изометрический сейсмический фон в диапазоне частот 3 – 10 гц возможно, упорядочивается и в несколько раз усиливается над нефтегазовыми залежами. В технологии АНЧАР, чтобы усилить этот сигнал и повысить соотношение сигнал/шум применяется искусственное возбуждение сейсмоакустического поля (Графов и др., 1996) в технологии низкочастотного сейсмического зондирования (НСЗ) применяется регистрация только естественного сейсмического поля (Биряльцев и др., 2005). Для объяснения явления усиления энергии спектра в диапазоне частот 3 – 10 гц над нефтегазовыми залежами выдвинута теория резонанса стоячих волн, длина которых кратна глубине залегания залежей от дневной поверхности. Чем глубже залегает нефтяной пласт от поверхности, тем более низкие частоты регистрируются над ним. При этом независимо от наличия залежей, в подавляющем большинстве случаев регистрируются повышенная энергия для частот 1.5 – 2.5 гц, которые возможно связаны с кристаллическим фундаментом, залегающим в пределах Волго-Уральской провинции приблизительно на глубине 2 км.

В данной работе приводится еще одна гипотеза происхождения инфразвукового излучения нефтегазовой залежью – гипотеза *сейсмического волновода*.

Из океанологии известно, что толща морской воды неоднородна и делится на различные слои, которые отличаются температурой, соленостью и которые устойчиво существуют в течение длительного времени. Некоторые из этих слоев работают как акустические волноводы. Низкочастотные сигналы, порождаемые штормами, землетрясениями, по таким слоям могут передаваться на очень большие расстояния. В военно-морских технологиях эти слои используются для осуществления связи с подводными кораблями.

В стратифицированной геологической среде также возможны условия образования волновода сейсмических волн на эффекте полного внутреннего отражения. Рассмотрим условия для образования такого волновода в трехслойной геологической среде: 1 – перекрывающая толща; 2 – пласт

(горизонт) мощностью h ; 3 – подстилающая толща; V_1, V_2, V_3 – скорости продольных волн в слоях; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – углы направления волны в слоях, отсчитанные от нормали.

Известно, что для отраженных, преломленных волн в стратифицированных средах выполняется закон Снеллиуса (Зацепин, 2005):

$$\sin(\alpha_i)/V_i = \text{const}$$

Из этого закона следует, что при $V_2 < V_3$ и $\sin(\alpha_{\text{кр}}) = V_2/V_3$ вдоль границы раздела (2/3) пойдет *скользящая преломленная волна*, которая, согласно принципу Гюйгенса, создает новые волны, называемые *головными*. Отметим, что для скользящей преломленной волны вдоль раздела (2/3) из закона Снеллиуса следует $\sin(\alpha_{\text{кр}}) = V_1/V_3$, т.е. скорость продольных волн в перекрывающей толще должна быть меньше, чем скорость в подстилающей толще. При углах, для которых $\sin(\alpha_2) > V_2/V_3$ на разделе (2/3) выполняется условие полного внутреннего отражения от раздела (2/3). Для отраженной волны верхний раздел (2/1) при определенных условиях также может давать полное внутреннее отражение. Если учесть, что угол падения волны на раздел (2/3) равен углу отражения, то возбуждение скользящей преломленной волны вдоль раздела (2/1) непосредственно падающей из среды 1 волной физически нереализуемо ($\alpha_{\text{кр}} \geq \pi/2$). Следовательно, волновой процесс при полном внутреннем отражении от нижнего и верхнего разделов в слое 2 может возбудить только головная волна, распространяющаяся вдоль раздела (2/3) и возбуждаемая при условии $\sin(\alpha_{\text{кр}}) = V_1/V_3$. Условие для возбуждения волнового процесса на полном внутреннем отражении в слое 2 имеет вид $\sin(\alpha_2) > V_2/V_1$, т.е. угол α_{20} из условия $\sin(\alpha_2) = V_2/V_1$ является критическим для полного внутреннего отражения в слое 2. Совокупность этих условий является необходимыми условиями волноводного распространения сейсмических волн в слое 2 (образования волн Лэмба).

Достаточным является условие Лэмба: для нормальной составляющей продольной волны набег фазы в слое 2 должен быть кратен π (условие резонанса для нормальной составляющей):

$$K_2 \cdot h \cdot \cos(\alpha_2) = n \cdot \pi,$$

где K_2 – волновое число, n – номер моды. Отсюда – критическая частота существования моды n равна:

$$f_{2\text{кр}}(n) = \frac{n \cdot V_2}{2 \cdot h \cdot \cos(\alpha_{20})}$$

На примере сводного геологического разреза для Республики Татарстан рассмотрим условия, при которых может возникнуть полное внутреннее отражение преломленной волны. Для геологического разреза РТ характерно переслаивание терригенных и карбонатных толщ осадочного чехла. Скорости распространения продольных волн лежат в следующих пределах. Для терригенных отложений скорость 3000 м/сек соответствует глинам, 3500 м/сек соответствует алевролитам или переслаиванию глин и песчаников, 4000 м/сек соответствует песчаникам. Скорость 6000 м/сек соответствует плотным карбонатным породам, 5600 м/сек соответствует карбонатным породам с прослойками разуплотненных участков. Для пород кристаллического фундамента скорость имеет значение 7000 м/сек.

Если рассматривать переход продольной волны из терригенной толщи в карбонатную толщу, то при углах падения от 30° до 45° получаем условие полного внутреннего отражения и скольжения преломленной волны по высокоскоростным подстилающим и перекрывающим породам. Расстояние, на котором можно реально наблюдать эту преломленную волну, несравненно больше расстояния наблюдения многократно отраженных волн. Фронт этой волны излучает энергию под разными углами, однако, преобладающая часть энергии сосредоточена в секторе ± 60°, половина этой энергии, направленная вовнутрь терригенной толщи, опять получает полное внутреннее отражение от вышележащей перекрывающей высокоскоростной карбонатной толщи (Рис. 1).

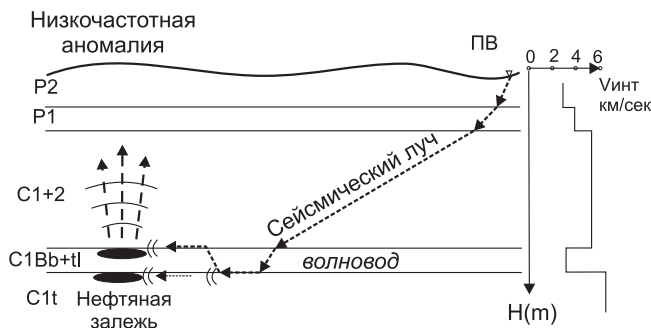


Рис. 1. Схема образования сейсмического волновода в терригенных отложениях.

В волноводе наблюдается повышенный уровень сейсмических волн по сравнению с перекрывающими и подстилающими породами. Таких региональных волноводов в сводном геологическом разрезе три:

- 1) Верейский горизонт среднего карбона с мощностью 20 – 40 м;
- 2) Терригенный комплекс тульско-бобриковских отложений нижнего карбона с мощностью 50 – 100 м;
- 3) Терригенные отложения девона, мощностью 120 – 150 м, залегающие на кристаллическом фундаменте.

Чем больше мощность волновода, тем более низкочастотные волны удерживаются в пределах этой толщи.

На территории РТ мощности терригенных отложений в геологическом разрезе меняются в больших пределах, поэтому для решения конкретных задач необходимо воспользоваться информацией ВСП в скважинах, имеющих на исследуемых площадях и теоретически рассчитать ожидаемые преобладающие группы частот с аномальной энергией спектра.

За период применения технологии НСЗ на лицензионных территориях независимых нефтяных компаний РТ на-

коплен значительный фактический материал. Его анализ позволяет выделить три преобладающих группы частот спектра с аномальной энергией:

1-я группа: $F = 2.0 - 3.5$ гц, соответствующая залежам в терригенном девоне,

2-я группа: $F = 5.0 - 6.5$ гц, соответствующая залежам в нижнем карбоне,

3-я группа: $F = 8 - 11$ гц, соответствующая залежам в среднем карбоне.

Весь объем работ НСЗ, выполненный в РТ, находится в промышленно насыщенных районах. Поэтому основная доля сейсмической энергии, наблюдаемой НСЗ, принадлежит сейсмическим волнам, создаваемым промышленными источниками. По литературным источникам, радиус распространения этих волн достигает до 100 – 300 км. Коэффициент поглощения отраженных волн в многослойной толще осадочных пород достаточно высокий, поэтому многократно отраженные волны полностью исчезают уже на первых километрах и так далеко могут распространяться только преломленные волны, заключенные в сейсмические волноводы.

При отсутствии в геологическом разрезе аномалий, меняющих скоростные и плотностные свойства волновода, эмиссия сейсмической энергии на дневную поверхность минимальная и постоянная. С появлением плотностных аномалий от УВ-залежи в породах, слагающих волновод, меняются углы преломления волн, нарушается равномерность распределения энергии, и некоторая часть сейсмических волн начинает аномально просачиваться вверх, к дневной поверхности. При этом направления распространения сейсмических волн, ввиду неустойчивости местоположения первичных источников, можно считать изометричным. В зависимости от того, в каком волноводе находятся аномальные объекты, энергия сейсмической волны соответствующей частоты начинает превышать фоновый уровень наблюдаемого спектра.

Одним из критериев достоверности предложенной гипотезы является наличие повышенного уровня сейсмического фона в волноводах, образуемых терригенными отложениями, в материалах ВСП. Скважинные сейсмоприемники ВСП не рассчитаны на регистрацию низких частот в диапазоне 1 – 20 гц, но вышеописанные волноводы являются ловушками и для более высоких частот. Высокие частоты отличаются от низких лишь большим коэффициентом затухания. Разница в фоне, записанном в карбонатных и в терригенных отложениях, должна заметно отличаться.

Такой анализ амплитуд сейсмического фона был проведен для нескольких скважин ВСП, вскрывших терригенные отложения нижнего карбона и девона. Для иллюстрации на Рис. 2 приводятся осредненные графики амплитуд (А) сейсмического фона в режиме открытого канала для трех скважин ВСП, расположенных в разных районах Татарстана. Полученные материалы уверенно подтверждают теоретические предпосылки, сейсмический фон в волноводах в 1.5 – 2 раза превышает уровень шума во вмещающих карбонатных породах.

Для полноценного энергетического и частотного анализа выявленного эффекта необходимо в будущем провести скважинные исследования сейсмического фона по специальной программе гидрофонами с широким диапазоном частот в пределах и за пределами нефтяных залежей.

Кроме вышесказанных причин возникновения низкочастотных аномалий могут быть и другие, по интенсивности не уступающие или даже превышающие аномалии, связанные с УВ-залежами в геологическом разрезе:

1. Визейские эрозионные врезы в кровле карбонатных пород турнейского возраста – крутые борта врезов, являются источником дифракционных волн, на поле наблюдений НСЗ эти аномалии будут располагаться в виде вытянутых зон, по частоте и интенсивности практически не будут отличаться от аномалий УВ-залежей в карбонатной толще.

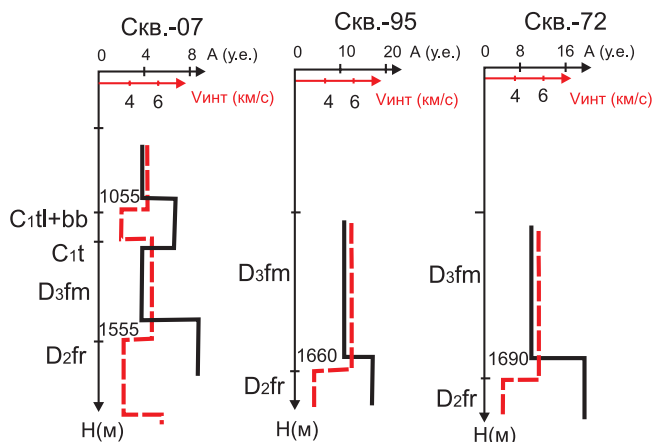


Рис. 2. Интенсивность сейсмического фона в скважинах ВСП.

2. Неоднородности в виде приподнятых и опущенных блоков в кристаллическом фундаменте – дифрагированные волны на границах этих блоков в совокупности с участками резкого увеличения мощностей терригенных отложений будут создавать аномальные сигналы низкой частоты, разделить которые от аномалий УВ-залежей можно лишь по комплексному анализу с сейсмическими материалами (Рис. 1, 2).

Литература

Графов Б.М., Арутюнов С.Л., Казаринов В.Е. и др. Анализ геоакустического излучения низкочастотной залежи при использовании технологии АНЧАР. *Геофизика*. 5. 1996. 24-28.

Биряльцев Е.В., Рыжов В.А., Шабалин Н.Я. Особенности интерпретации спектральных характеристик природных микросейсм для локального прогноза нефтеносности в условиях Республики Татарстан. *Прием и обработка информации в сложных информационных системах*. № 22. Казань. 2005. 113-120.

Зацепин А.Ф. *Акустический контроль*. Екатеринбург. УГТУ. 2005.

**Марсель Шагинурович
Марданов**

Профессия - геофизик. Имеет 15 патентов на изобретения. Область научных интересов: нефтяная геология, физика Земли.



Виктор Леонидович Кипоть

Ведущий научный сотрудник НИИММ им. Н.Г. Чеботарева, канд. технических наук. Область научных интересов – моделирование геолого-геофизических систем и процессов.



Радиофизические исследования природных сред и информационные системы

Май-июнь 2008 г.
Волжская региональная конференция студентов, аспирантов, молодых ученых, преподавателей

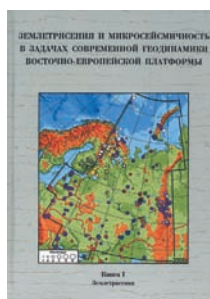
Казань, КГУ, Физический факультет: Отв. Насыров А.М.
Albert.nasyrov@ksy.ru Тел. 8 (8432) 317152
Зеленодольский филиал: Отв. Изотов В.В.
Zf.kgu@ksu.ru Тел. 8 (84371) 32874

Петрозаводск: научный центр РАН, 2007

Землетрясения и микросейсмичность в задачах современной геодинамики Восточно-Европейской платформы

**Кн. 1: Землетрясения
Кн. 2: Микросейсмичность**

Под ред. Н.В. Шарова,
А.А. Маловичко, Ю.К. Щукина
Коллектив авторов



Карельский научный центр РАН
Институт геологии КарНЦ РАН
Геофизическая служба РАН

В монографии впервые в отечественной и мировой литературе рассматриваются аппаратура, методика и результаты инструментальных сейсмических наблюдений землетрясений и микросейсм на слабосейсмичной территории Восточно-Европейской платформы. Работа состоит из трех частей: методические основы инструментальных сейсмологических наблюдений и особенности строения литосферы Восточно-Европейской платформы; инструментальные данные о региональной сейсмичности; слабые землетрясения и микросейсм как инструмент решения геодинамических задач, проблем геоэкологии и техногенеза. Основное внимание сосредоточено на результатах инструментальных сейсмологических наблюдений, полученных в последние годы, явлениях и процессах, порождающих сейсмичность, и других проявлениях современной геодинамики. Работа подводит итог исследований в этой области и ставит задачи по организации сейсмического мониторинга территории Восточно-Европейской платформы. Монография предназначена для специалистов по наукам о Земле, а также в качестве учебного пособия для студентов и аспирантов геолого-геофизического профиля.

Работа подготовлена и издана при финансовой поддержке
журнала Геофизической службы РАН.

Кн. 1: Научный центр РАН, 2007. 381 с.

Кн. 2: Карельский научный центр РАН, 2007. 96 с.

А.В. Маслов¹, В.Г. Изотов², М.В. Ишерская³, Ю.Л. Ронкин¹,
Г.А. Петров¹, Л.М. Ситдикова², О.П. Летикина¹

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург

²Казанский университет, Казань

³Институт геологии УНЦ РАН, Уфа
maslov @ igg.uran.ru

СИСТЕМАТИКА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДАХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУНДАМЕНТА И БАЗАЛЬНЫХ ГОРИЗОНТОВ РИФЕЯ ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

Изучение систематики РЗЭ кристаллических пород фундамента восточной части Восточно-Европейской платформы и тонкозернистых осадочных образований базальных уровней рифея (актанышская и можаровская свиты кирпичной серии нижнего рифея) Волго-Уральской области показало, что источниками кластики для них являлись, в основном, архейские и раннепротерозойские гранитоиды и ТТГ-ассоциации. Однако, значения T_{DM} для кристаллических пород фундамента существенно превосходят значения Nd модельного возраста, характерные для тонкообломочных пород базальных уровней типового разреза рифея Южного Урала. Это дает основания считать, что прямой размыв кристаллических пород не был ведущим фактором формирования рифейских и вендских осадочных последовательностей, известных в области сочленения ВЕП и Западной мегазоны Урала, так как для последних столь древние Nd модельные возраста не характерны.

Имеющиеся в литературе данные о составе и геохимических особенностях пород цоколя Восточно-Европейской платформы (ВЕП) получены преимущественно в середине 1970 - начале 1980 гг. и в настоящее время не могут быть эффективно использованы для решения проблемы реконструкции взаимосвязей состава палеоводосборов и сформированных за счет их эрозии осадочных последовательностей верхнего докембрия Волго-Уральской области и Западной мегазоны Урала. В этой связи представляется весьма актуальным установление на базе современных прецизионных геохимических данных вклада дорифейских кристаллических комплексов в формирование мощных осадочных последовательностей позднего докембрия, известных в области сочленения ВЕП и Урала.

Рифейские отложения широко распространены на востоке ВЕП, где выполняют Камско-Бельский и Серноводско-Абдулинский прогибы (авлакогены) и залегают на склонах Татарского, Оренбургского и Пермско-Башкирского сводов. Мощность их закономерно увеличивается по направлению к Уралу от первых десятков и сотен метров до 13 км и более (Иванова и др., 1969; Алиев и др., 1977; Постникова, 1977; Лозин, 1994; Романов и Ишерская, 1998; Стратиграфическая..., 2000; Белоконь и др., 2001 и др.).

Строение базальных уровней рифея. Нижнерифейские отложения вскрыты глубокими скважинами, в основном, по восточной периферии Татарского свода – на северном борту Серноводско-Абдулинского авлакогена и в северо-западных районах Камско-Бельского авлакогена.

В Стратиграфической схеме рифейских и вендских отложений Волго-Уральской области, принятой на совещании в г. Уфе в 1999 г. (Стратиграфическая..., 2000), нижний рифей Камско-Бельского авлакогена расчленен на карачевскую и кирпичную серии. Первая из них состоит из кузякинской и курмашевской свит, вторая, в свою очередь, включает прикамскую и орьбашскую подсерии. Прикамская подсерия объединяет петнурскую, норкинскую, ротковскую и минаевскую свиты; в состав орьбашской подсерии входят калтасинская и надеждинская свиты. В осно-

вании кирпичной серии присутствует базальная сарапульская свита. Примечательно, что столь сложной «конструкции» (2 серии, 2 подсерии, 11 свит), созданной на основании данных по весьма ограниченному числу скважин, в типовом разрезе рифея Башкирского мегантиклинория отечают всего три свиты – айская, саткинская и бакальская.

В.А. Романов и М.В. Ишерская (1998, 2001) расчленяют нижнерифейские образования Камско-Бельского авлакогена и Серноводско-Абдулинского авлакогена более просто, выделяя в разрезе кирпичной серии снизу вверх актанышскую, можаровскую, калтасинскую и надеждинскую свиты. Этой схемы мы и придерживаемся ниже при изложении фактического материала и обсуждении результатов.

Актанышская свита является базальным подразделением кирпичной серии и по результатам бурения на Мензелино-Актанышской и Арланской площадях подразделяется на азякульскую и норкинскую подсвиты.

Азякульская подсвита наиболее полно представлена в скв. 20005 Карачовская (инт. 3387-3770 м). Здесь породы подсвиты несогласно залегают на глубоко размываемых образованиях кристаллического фундамента и согласно, с постепенным переходом, перекрыты породами норкинской подсвиты. Азякульская подсвита объединяет серые и розовато-серые, преимущественно мелко- и среднезернистые, реже крупнозернистые, кварцевые и полевошпато-кварцевые (в основном в верхней части разреза) песчаники, среди которых иногда можно видеть маломощные прослой алевролитов. Мощность подсвиты варьирует от 383 м (скв. 20005) до 90 м (скв. 203).

Норкинская подсвита (инт. 2650-3387 м в скв. 20005 Карачовская и 2834-3435 м в скв. 203 Мензелино-Актанышская) сложена в основном грубо- и тонкопереслаивающимися буровато-фиолетовыми, розовато-коричневыми и реже зеленовато-серыми глинистыми сланцами и алевролитами, среди которых присутствуют прослой мелко- и среднезернистых, полевошпато-кварцевых и аркозовых песчаников, а также песчаных доломитов. Мощность отложений подсвиты в скв. 20005 и 203 составляет соответственно 737 и 601 м.

Общая мощность отложений актаньшской свиты в скв. 20005 и 183 составляет 1120 м и 692 м. По данным сейсморазведки МОГТ, мощность названного литостратиграфического подразделения увеличивается к северу и юго-востоку от Мензелино-Актаньшской площади, и в осевой зоне Камско-Бельского авлакогена составляет от 900 до 1200, а иногда и 1500 м (Романов и Ишерская, 1998, 2001; Маслов и Ишерская, 1998).

В пределах Камско-Бельского авлакогена отложения актаньшской свиты почти повсеместно перекрыты породами можаровской свиты. В то же время в ряде мест (Серноводско-Абдулинский авлакоген, юго-восточный склон Татарского и северный склон Оренбургского сводов) породы можаровской свиты или одновозрастные ей образования¹ несогласно перекрывают кристаллический фундамент и являются базальной толщей всей рифейской мегапоследовательности (Романов и Ишерская, 1997).

Можаровская свита объединяет преимущественно красноцветные породы: кварц-полевошпатовые и аркозовые гравелиты, песчаники, алевролиты и глинистые сланцы с прослоями песчанистых доломитов и доломитовых мергелей, а также линзами мелкогалечных конгломератов. Наиболее полно отложения свиты представлены на территории платформенного Башкортостана. Здесь и в прилегающих районах Татарстана в ее составе выделяются ротковская (нижняя) и минаевская (верхняя) подсвиты.

Ротковская подсвита (инт. 3780-4241 м в скв. 7000 Арланская, инт. 2030-2650 м в скв. 20005 Карачовская и инт. 2150-2834 м в скв. 203 Мензелино-Актаньшская) слагается розовато- и буровато-красными, а также розовато-серыми разнозернистыми полевошпато-кварцевыми, кварцевыми и аркозовыми песчаниками с рассеянной галькой и гравийными зернами. В виде маломощных прослоев и линз среди них встречаются мелкогалечные конгломераты, гравелиты, глинистые сланцы и алевролиты. Мощность ротковской подсвиты изменяется в широких пределах. На юго-восточном склоне Татарского свода она составляет всего 13-31 м, на северном склоне Оренбургского свода увеличивается до 124 м, в пределах Серноводско-Абдулинского авлакогена с запада на восток мощность отложений ротковской подсвиты растет от 44 до 178 м (а к югу до 266 м). В Камско-Бельском авлакогене в скв. 20005 мощность ротковской подсвиты равна 620 м, а в скв. 7000 – 461 м.

Минаевская подсвита вскрыта глубокими скважинами на юго-восточном склоне Татарского свода, в северной прибортовой полосе Камско-Бельского авлакогена, а также на северном склоне Оренбургского свода. Мощность отложений подсвиты в скв. 7000 Арланская составляет 277 м (инт. 3503-3780 м), в скв. 20007 Сулинская – 160 м (3042-3202 м), в скв. 20005 Карачовская – 100 м (2030-1930 м) и в скв. 203 Мензелино-Актаньшская – 185 м (1965-2150 м). Сложена она преимущественно карбонатно-терригенными отложениями, окрашенными в буровато-красные, реже светло-, розовато-серые тона (Романов и Ишерская, 1998). В Камско-Бельском авлакогене минаевская подсвита представлена полевошпато-кварцевыми алевролитами и аргиллитами с прослоями шоколадно-коричневых доломитов, мергелей и буровато-розовых кварц-полевошпа-

¹ По мнению В.А. Романова и М.В. Ишерской (1998), на территории Самарской области это боровская свита, на юге Татарстана – троичная и мизгиревская свиты, на востоке Татарстана – зияшевская, а в пределах Удмуртии и Пермской области – прикамская.

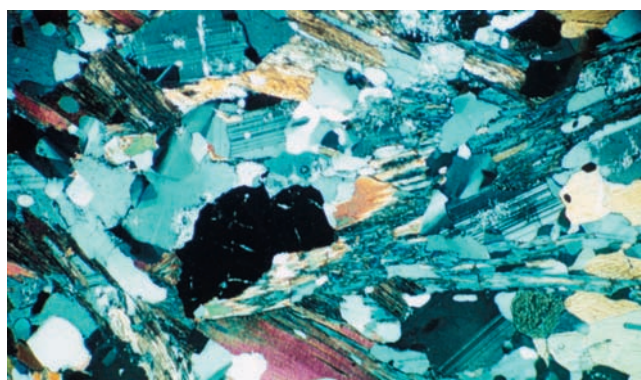
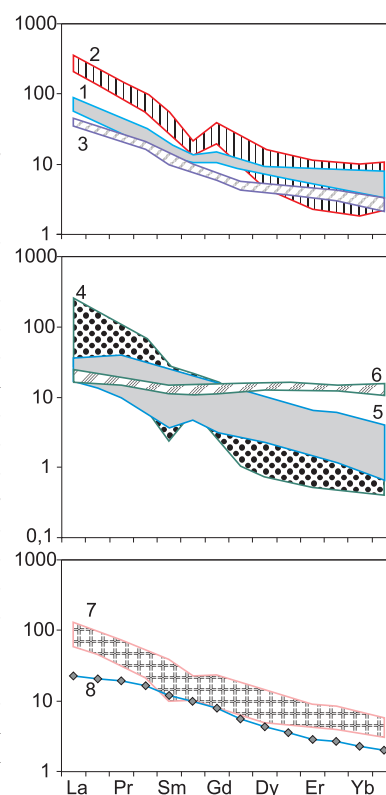


Рис.1. Крац-плагиоклазовый амфиболит. Скв.678, Глянчи-Тамакская, инт. 2257,0 – 2262,0 м.

товых, реже кварцевых песчаников, гравелитов и мелкогалечных конгломератов. В Серноводско-Абдулинском авлакогене и на склонах Татарского (ТС) и Оренбургского (ОС) сводов в разрезах подсвиты преобладают пестроцветные и красноцветные кварц-полевошпатовые и аркозовые алевролиты и глинистые сланцы с прослоями кварцевых, полевошпато-кварцевых и полимиктовых разнозернистых песчаников и гравелитов. Общая мощность отложений можаровской свиты, по данным бурения, составляет от 50-90 м на склонах ТС до ~250 м на северном склоне ОС, и от 430 м в Серноводско-Абдулинском авлакогене до 740-860 м на северо-западе Камско-Бельского авлакогена. В центральной части Камско-Бельского авлакогена, по данным сейсморазведки МОГТ (Романов и Ишерская, 1998), мощность отложений свиты увеличивается до 1200-1500 м. Практически повсеместно отложения можаровской свиты согласно перекрыты доломитами калтасинской свиты.

Петрографические данные об источниках сноса. По данным минералого-петрографических исследований (Иванова и др., 1969; Алиев и др., 1977; Лагутенкова, Чепикова, 1982 и др.), размыву в областях сноса в начале рифея подвергались преимущественно гранито-гнейсы и биотитовые гнейсы Татарского свода и других выступов кристаллического фундамента.

Рис. 2. Нормированные на хондрит спектры распределения РЗЭ в кристаллических породах фундамента ВЕП. 1 – дистен-амфибол-биотитовые и биотит-гранат-силлиманитовые плагиогнейсы; 2 – биотитовые плагиогнейсы; 3 – амфибол-биотитовые и гиперстен-биотит-амфиболовые плагиогнейсы; 4 – плагиограниты и гранито-гнейсы; 5 – монцодиориты, диориты и гранодиориты; 6 – породы основного состава (анортозиты, амфиболиты и долериты); 7 – кристаллосланцы; 8 – лампрофиты.



Геохимические данные об источниках сноса. Реконструкция состава пород в источниках сноса по геохимическим данным основана на ряде принципиальных моментов. Среди них значительную роль играет величина коэффициента распределения микроэлементов в морской воде и верхней коре. Элементы с высокими значениями указанного коэффициента (щелочные, щелочно-земельные, U и др.) сохраняются в растворенном виде в морской воде весьма долго. Напротив, для Ti, Zr, Hf, Al, Ga, редкоземельных элементов (РЗЭ), Y, Sc, Th, Nb и др. время пребывания в морской воде весьма мало и «... следовательно, эти элементы переходят в обломочные осадочные породы практически в тех же концентрациях, в которых они были в коре, и предоставляют нам ценную информацию о содержании их в исходных породах» (Тейлор и МакЛеннан, 1988, с. 41). Наиболее приемлемыми для реконструкции состава источников сноса и их мониторинга являются РЗЭ, Th, Sc и ряд высокозарядных элементов; особенности их распределения в породах источников сноса в подавляющем большинстве случаев сохраняются и в осадочных породах (Wronkiewicz & Condie, 1987, 1990; McLennan, 1989; Nesbitt, 1979; McLennan et al., 1993; Cullers, 1995 и др.).

Для анализа характера распределения РЗЭ в породах фундамента нами использована коллекция из более чем 20 образцов различных по минеральному составу плагиогнейсов, плагиогранитов, гнейсов и гранито-гнейсов, кристаллосланцев, пород основного состава, диоритов и гранодиоритов, отобранных как из керна скв. 2000 Туймазская (эта коллекция передана авторам Т.В. Ивановой и Р.Х. Мазагутовым, г. Уфа, ООО «Геопроект»), так и из керна скважин №№ 205, 678, 752, 2223, 20000 и 20011 (коллекция В.Г. Изотова и Л.М. Ситдиковой, Казанский университет), вскрывших породы фундамента в пределах Татарского свода.

Образцы глинистых сланцев и мелкозернистых алевролитов, представляющие базальные горизонты рифея, отобраны из разрезов норкинской подсвиты актаньшской свиты (скв. 20005 и 203) и минаевской подсвиты можаровской свиты (скв. 20007). Определение содержаний элементов-примесей в породах кристаллического фундамента и тонкозернистых обломочных породах выполнено в ИГГ УрО РАН под рук. Ю.Л. Ронкина и Е.С. Шагалова методом ICP-MS.

Скважиной Туймазинской 2000 вскрыты магматические и метаморфические образования. Первые из них слагают дайки и небольшие массивы в метаморфическом обрамлении. Среди них выделяются биотит-амфиболовые К-На гранодиориты, биотитовые малокальциевые граниты, амфиболовые монодиориты, кварцевые диориты, диориты и габбро-диориты, долериты. Вторые образованы частью

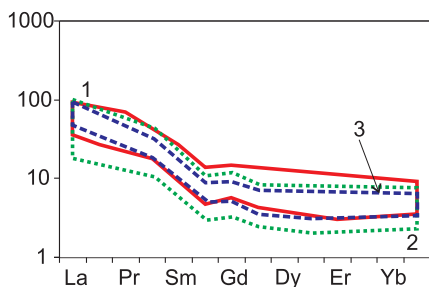


Рис. 3. Нормированные на хондрит спектры распределения РЗЭ в тонкозернистых обломочных породах актаньшской и можаровской свит кыршинской серии нижнего рифея. 1 – тонкозернистые терригенные образования норкинской подсвиты, скв. 20005 Карачовская; 2 – то же, скв. 203 Мензелино-Актаньшская; 3 – глинистые сланцы и мелкозернистые алевролиты минаевской подсвиты, скв. 20007 Сулинская.

тонкозернистые терригенные образования норкинской подсвиты, скв. 20005 Карачовская; 2 – то же, скв. 203 Мензелино-Актаньшская; 3 – глинистые сланцы и мелкозернистые алевролиты минаевской подсвиты, скв. 20007 Сулинская.

по интрузивным породам, а частью – по проблематичному субстрату (аркозы, граувакки, кислые вулканиты) и включают микроклин-содержащие биотитовые гнейсы, гиперстен-биотит-амфиболовые плагиогнейсы, а также амфибол-биотитовые, биотит-амфиболовые и дистен-амфибол-биотитовые их разности.

Выполненное нами изучение Sm-Nd систематики роговообманково-биотитовых гранодиоритов, вскрытых скв. 2000 Туймазинской на глубинах 3090 и 3755 м, показало, что величина Nd модельного возраста (T_{DM}) для них составляет соответственно 2429 и 2811 млн. лет. Это подтверждает сделанные ранее выводы относительно присутствия в нижней части разреза скв. 2000 архейских образований (Гаррис и др., 1966).

Скважинами 205, 678, 752, 2223, 20000 и 20011 в пределах Татарского свода вскрыты биотит-микроклиновые лейкограниты, биотитовые плагиограниты, биотит-амфиболовые кварцевые диориты, плагиомигматиты, мезократовые плагиоклазовые амфиболиты (Рис. 1), биотит-гранат-силлиманитовые, биотит-амфиболовые и биотитовые плагиогнейсы, дупироксен-плагиоклазовые, дупироксен-биотит-амфиболовые гранулиты и эндербиты.

Все описанные выше диабазы, лампрофиры, габброиды и гранитоиды принадлежат К-На нормально-щелочным и субщелочным ассоциациям, составы которых на дискриминационных диаграммах попадают в поля островодужных и синколлизонных пород (Петров и др., 2007).

Значения основных параметров (La_N/Yb_N , La_N/Sm_N , Gd_N/Yb_N , La_N/Yb_N), определяющих форму нормированных на хондрит спектров РЗЭ в породах кристаллического фундамента и осадочных породах базальных уровней рифея, приведены в Табл. 1, а сами спектры показаны на Рис. 2.

Анализ РЗЭ-систематики пород фундамента показывает, что величина отношения La_N/Yb_N в именуемой у нас

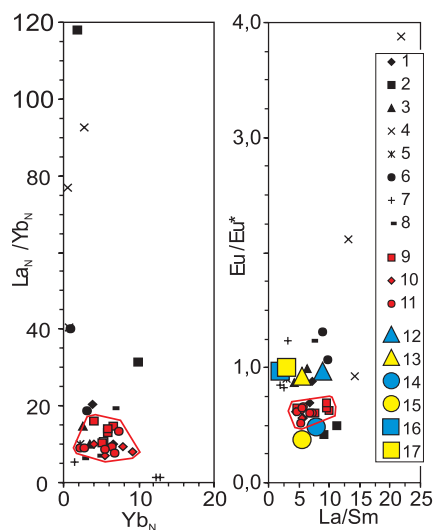


Рис. 4. Положение фигуративных точек составов тонкозернистых обломочных пород актаньшской и можаровской свит (красный контур) и ряда модельных геохимических объектов на диаграммах Yb_N-La_N/Yb_N (а) и $La/Sm-Eu/Eu^*$ (б). 1 – дистен-амфибол-биотитовые и биотит-гранат-силлиманитовые плагиогнейсы; 2 – биотитовые плагиогнейсы; 3 – амфибол-биотитовые и гиперстен-биотит-амфиболовые плагиогнейсы; 4 – плагиограниты и гранитогнейсы; 5 – лампрофиры; 6 – кристаллосланцы; 7 – анортозиты, амфиболиты, долериты; 8 – монодиориты, кварцевые диориты и биотитовые гранодиориты; 9 – тонкозернистые терригенные породы минаевской подсвиты можаровской свиты, скв. 20007 Сулинская; 10 – то же, норкинская подсвита актаньшской свиты, скв. 20005 Карачовская; 11 – то же, скв. 203 Мензелино-Актаньшская; 12-17 – модельные геохимические объекты, по (Condie, 1993): 12 – архейские ТТГ-ассоциации; 13 – протерозойские ТТГ-ассоциации; 14 – архейские гранитоиды; 15 – то же, протерозойские; 16 – позднеархейские базальты и коматиты; 17 – то же, раннепротерозойские.

Анализ РЗЭ-систематики пород фундамента показывает, что величина отношения La_N/Yb_N в именуемой у нас

выборке различается почти на 2 порядка. Так, кварц-плагиоклазовые амфиболиты характеризуются величиной $La_N/Yb_N \sim 1.39$, тогда как в биотитовых плагиогнейсах этот параметр составляет почти 118. Столь высокие значения La_N/Yb_N присущи, как известно, преимущественно породам архейских тоналит-гранодит-гранитных (ТТГ) ассоциаций (Martin, 1986). Величина отношения K/Rb в гранитоидах составляет от 25 до 140, что предполагает присутствие в составе продуцировавших их магм значительной доли корового вещества.

Величина отношения La_N/Sm_N имеет разброс значений в пределах порядка (от 1.22-1.38 в амфиболитах и биотит-амфибол-кварцевых диоритах до ~ 13.8 в биотит-кварц-плагиоклаз-микроклиновых гнейсах).

Для более 75 % образцов из проанализированной нами выборки пород кристаллического фундамента свойственно деплетирование тяжелых редких земель (пределы изменения величины отношения Gd_N/Yb_N составляют от 2.20 до более 11), что, по данным С. Тейлора и С. МакЛеннана (1988), является характерной особенностью позднеархейских калиевых гранитоидов.

По величине европиевой аномалии (Eu/Eu^*) имеющиеся в нашей коллекции образцы могут быть разделены на ряд групп. К первой из них, весьма немногочисленной, принадлежат биотитовые плагиогнейсы с весьма значительной отрицательной европиевой аномалией (0.47-0.55). Вторая группа объединяет дистен-амфибол-биотитовые плагиогнейсы и двупироксеново-плагиоклазовые кристаллосланцы со значениями $Eu/Eu^* \sim 0.74-0.78$. Третью группу образуют породы, в которых европиевая аномалия отсутствует ($0.92 < Eu/Eu^* < 1.10$). В состав данной группы входят как биотит-гранат-силлиманитовые и гиперстен-биотит-амфиболовые плагиогнейсы, так и флогопит-амфиболовые породы (лампрофиры?) или биотит-амфибол-кварцевые диориты. Наконец, в состав четвертой группы входят разнообразие интрузивные образования – биотитовые граниты, анортозиты, монцодиориты и биотитовые гранодиориты. Величина Eu/Eu^* достигает в ряде образцов этой группы 2.35-4.35.

Тонкозернистые обломочные породы актаньшской и жоjarовской свит кырпинской серии характеризуются несколькими параметрами распределения РЗЭ (Табл. 2). Так, величина отношения La_N/Yb_N в глинистых сланцах и мелкозернистых алевролитах норкинской подсвиты актаньшской свиты, вскрытых скв. 203 (Мензелино-Актаньшская), варьирует от 7.55 до 13.32. Деплетирование ТРЗЭ не наблюдается ($1.22 < Gd_N/Yb_N < 1.58$). Наклон левой, в области легких РЗЭ, части спектров достаточно крутой ($3.31 < La_N/Sm_N < 4.47$) (Рис. 3). Величина отрицательной европиевой аномалии составляет от 0.57 до 0.73, что в принципе сопоставимо со значениями Eu/Eu^* в таких модельных составах обычных осадочных пород, как средний австралийский постархейский сланец (PAAS), составная проба североамериканских глинистых сланцев (NASC) и генеральная проба глинистых пород фанерозоя Русской платформ-

мы (RPSC) (Тейлор и МакЛеннан, 1988; Gromet et al., 1984; Мигдисов и др., 1994). В скв. 20005 (Карачовская) породы этого же литостратиграфического уровня несколько меньшими значениями отношения La_N/Yb_N (6.95-10.10), более узкими рамками вариаций отношений La_N/Sm_N и Eu/Eu^* , тогда как пределы изменения значений параметра Gd_N/Yb_N несколько шире (1.19-1.64). Таким образом, породы норкинской подсвиты, вскрытые скв. 20005 и 203, по спектрам РЗЭ полностью сопоставимы между собой.

Тонкозернистые терригенные образования минаевской подсвиты имеют, по сравнению с породами норкинского уровня, в целом несколько более высокие значения La_N/Yb_N (10.35 - 15.15). Параметр La_N/Sm_N варьирует здесь в более широких пределах (2.95- 6.23) и, следовательно, форма левых ветвей нормированных на хондрит спектров РЗЭ здесь несколько более изменчива, чем в породах норкинской подсвиты. Деплетирование ТРЗЭ также не наблюдается, а величина отрицательной европиевой аномалии несколько выше (0.68 - 0.77). В целом, спектры РЗЭ в тонкозернистых алюмосиликокластических породах актаньшской и жоjarовской свит практически не отличаются друг от друга.

На диаграмме Yb_N-La_N/Yb_N (Рис. 4, а) фигуративные точки составов тонкозернистых терригенных пород актаньшской и жоjarовской свит локализованы в области достаточно низких значений как Yb_N , так и La_N/Yb_N , что позволяет предполагать заметную роль в их формировании архейских ТТГ-ассоциаций. На диаграмме $La/Sm-Eu/Eu^*$ точки глинистых сланцев и мелкозернистых алевролитов обеих свит расположены, благодаря типичным для них умеренным значениям отрицательной европиевой аномалии, между модельными составами архейских и протерозойских ТТГ-ассоциаций, с одной стороны, и архейских и протерозойских гранитоидов, с другой (Рис. 4, б); значения же отношения La/Sm в тех и других достаточно близки.

№ обр.	№ скв., площадь	Краткая характеристика	La_N/Yb_N	La_N/Sm_N	Gd_N/Yb_N	Eu/Eu^*
277м	2000, Туймазинская	Дистен-амфибол-биотитовый плагиогнейс	20.51	4.26	3.37	0.77
3к	678, Тлянчи-Тамакская	Биотит-гранат-силлиманитовый плагиогнейс	9.91	4.52	1.78	0.98
8к	752, Черемшанская	Биотитовый плагиогнейс	31.40	5.72	3.97	0.47
9к	752, Черемшанская	Биотитовый плагиогнейс	117.68	7.10	11.11	0.55
252м	2000, Туймазинская	Амфибол-биотитовый плагиогнейс	9.88	2.70	2.22	0.96
214м	2000, Туймазинская	Гиперстен-биотит-амфиболовый плагиогнейс	14.71	4.00	2.49	1.10
49м	2000, Туймазинская	Биотитовый плагиогранит	40.49	8.30	3.24	2.35
191м	2000, Туймазинская	Биотит-кварц-плагиоклаз-микроклиновый гнейс	76.71	13.79	4.63	4.32
11к	2223, Сотниковская	Двупироксеново-двуполевошпатовый гранитогнейс	92.87	8.91	5.92	1.03
67м	2000, Туймазинская	Флогопит-амфиболовая порода (лампрофир?)	10.08	1.89	3.54	1.00
10к	2223, Сотниковская	Двупироксеново-плагиоклазовый кристаллосланец	19.52	3.28	3.59	0.74
13к	20011, Бавлинская	Биотит-амфибол-двупироксеново-плагиоклазовый кристаллосланец	18.64	6.07	2.41	1.18
128м	2000, Туймазинская	Анортозит	5.19	2.02	2.20	1.37
4к	678, Тлянчи-Тамакская	Кварц-плагиоклазовый амфиболит	1.39	1.22	1.04	0.94
236м	2000, Туймазинская	Офитовый долерит	1.47	1.54	0.94	0.92
15м	2000, Туймазинская	Монцодиорит	6.34	4.48	1.25	1.37
433м	2000, Туймазинская	Биотит-амфибол-кварцевый диорит	7.05	1.38	3.36	1.03
10м	2000, Туймазинская	Биотитовый гранодиорит	39.78	5.56	4.39	1.46

Табл. 1. Значения основных параметров нормированных на хондрит спектров распределения РЗЭ в породах кристаллического фундамента.

№ образца	Скважина, свита, подсвита	La _N /Yb _N	La _N /Sm _N	Gd _N /Yb _N	Eu/Eu*
ПБ-51		13.14	4.82	1.43	0.68
ПБ-17	20007 Сулинская, можаровская свита, минаевская подсвита	10.78	3.88	1.54	0.67
ПБ-22		14.72	6.23	1.37	0.70
ПБ-16		10.35	2.95	1.75	0.73
ПБ-47		14.16	6.06	1.31	0.73
ПБ-18		15.15	5.77	1.37	0.77
ПБ-37	20005 Карачовская, азякульская свита, норкинская подсвита	9.31	3.49	1.49	0.69
ПБ-43		6.95	3.48	1.19	0.62
ПБ-50		10.09	3.56	1.64	0.62
ПБ-15		10.03	3.48	1.61	0.69
ПБ-21	203 Мензелино-Актанышская, азякульская свита, норкинская подсвита	13.32	4.47	1.52	0.67
ПБ-23		12.99	4.04	1.58	0.68
ПБ-24		9.16	3.55	1.44	0.73
ПБ-25		8.92	3.48	1.34	0.72
ПБ-26		8.81	4.23	1.22	0.67
ПБ-27		7.55	3.31	1.32	0.57

Табл. 2. Значения основных параметров нормированных на хондрит спектров распределения РЗЭ в тонкозернистых обломочных породах базальных уровней рифея.

Таким образом, сравнение РЗЭ-систематики кристаллических пород фундамента и тонкозернистых обломочных образований базальных горизонтов рифея Волго-Уральской области обнаруживает заметное отличие между ними. Так, значения La_N/Yb_N в последних варьируют в заметно меньших пределах, чем это типично для кристаллических образований, не характерны для них и предельно низкие (~ 1.4-1.5) величины рассматриваемого параметра. Пределы вариаций отношения La_N/Sm_N в обломочных образованиях примерно в 2 раза меньше, чем в кристаллических; не характерно для первых и деплетирование тяжелых РЗЭ, а величина европиевой аномалии во всех проанализированных нами образцах глинистых сланцев и мелкозернистых алеволитов примерно соответствует значениям Eu/Eu* в модельных постархейских глинистых сланцах. Исходя из характерных для тонкозернистых обломочных пород основания рифея значений Yb_N, La_N/Yb_N, La/Sm и Eu/Eu* можно высказать предположение о заметном вкладе в их формирование пород ТТГ-ассоциаций архея и раннего протерозоя. В то же время значения Nd модельных возрастов кристаллических пород фундамента по первым прикидкам существенно превосходят те оценки данного параметра, что были получены для тонкообломочных пород базальных уровней типового разреза рифея Южного Урала (Маслов и др., 2003). Это дает определенные основания считать, что прямой размыв выходящих на довендский эрозионный срез кристаллических пород фундамента ВЕП не был ведущим фактором формирования рифейских и вендских осадочных последовательностей, известных в области сочленения ВЕП и Западной мегазоны Урала, так как для последних столь древние Nd модельные возраста не характерны. Однако оценить степень достоверности данного предположения можно только установив значения T_{DM} для обломочных пород базальных горизонтов рифея Волго-Уральской области, что является первоочередной задачей наших дальнейших исследований.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы ОНЗ РАН № 8 «Изотопные системы и изотопное фракционирование в природных процессах».

Литература

- Алиев М.М., Морозов С.Г., Постникова И.Е. и др. Геология и нефтегазоносность рифейских и вендских отложений Волго-Уральской провинции. М. Недра. 1977.
- Белоконов Т.В., Горбачев В.И., Балашова М.М. Строение и нефтегазоносность рифейско-вендских отложений востока Русской платформы. Пермь: ИПК «Звезда». 2001.
- Гаррис М.А., Постников Д.В., Попов Ю.Н. и др. Результаты изучения разреза и керн по опорной скважине 2000 (район г. Туймазы). Глубинное строение Урала. М. Наука. 1968. 295-305.
- Иванова З.П., Веселовская М.М. и др. Нефтегазоносные и перспективные комплексы центральных и восточных областей Русской платформы. Т. I. Доордовикские отложения центральных и восточных областей Русской платформы. Л. Недра. 1969.
- Лагутенкова Н.С., Чепикова И.К. Верхнедокембрийские отложения Волго-Уральской области и перспективы их нефтегазоносности. М. Наука. 1982.
- Лозин Е.В. Тектоника и нефтеносность платформенного Башкортостана. Ч. I. М. ВНИИОЭНГ. 1994.
- Маслов А.В., Ишерская М.В. Осадочные ассоциации рифея Волго-Уральской области (условия формирования и литофациальная зональность). Екатеринбург. ИГГ УрО РАН. 1998.
- Маслов А.В., Ронкин Ю.Л. и др. Источники сноса рифейских бассейнов седиментации области сочленения Русской платформы и Южного Урала: синтез петрографических, петро- и геохимических данных. Доклады АН. 2003. Т. 389. № 2. 219-222.
- Мигдисов А.А., Балашов Ю.А. и др. Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы. Геохимия. 1994. № 6. 789-803.
- Петров Г.А., Ронкин Ю.Л., Маслов А.В. и др. Sm-Nd систематика кристаллических пород фундамента востока Русской платформы как ключ к реконструкции источников сноса для верхнедокембрийского осадочных ассоциаций Западного Урала: первые результаты исследований. VIII Межд. конференция «Новые идеи в науках о Земле». Доклады. Т. 1. М.: РГГУ, 2007. 254-257.
- Постникова И.Е. Верхний докембрий Русской плиты и его нефтеносность. М. Недра. 1977.
- Романов В.А., Ишерская М.В. Базальный комплекс рифея платформенного Башкортостана и сопредельных территорий. Современные проблемы шарьяжно-надвиговой тектоники. Уфа: АН РБ. 1997. 85-87.
- Романов В.А., Ишерская М.В. Стратиграфия рифея платформенного Башкортостана. Уфа: ИГ УНЦ РАН. 1998.
- Романов В.А., Ишерская М.В. Рифей платформенного Башкортостана: стратиграфия, тектоника и перспективы нефтегазоносности. Уфа: Гилем. 2001.
- Стратиграфическая схема рифейских и вендских отложений Волго-Уральской области. Е.М. Аксенов, В.И. Козлов. Объяснит. записка. Уфа: ИГ УНЦ РАН, ЦНИИГеолнатурд, БашНИПИНефть. 2000.
- Тейлор С.Р., МакЛеннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М. Мир. 1988.
- Cullers R.L. The control on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. Chem. Geol. 1995. V. 123. 107-131.
- Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin R.A., Korotev R.L. The «North American Shale Composite»: Its compilation, major and trace element characteristics. Geochem. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. 2469-2482.
- Martin H. Effect of steeper Archean geothermal gradients on geochemistry of subduction-related magmas. Geology. 1986. V. 4. 753-756.
- McLennan S.M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in Mineralogy. 1989. V. 21. 169-200.
- McLennan S.M., Hemming S.R., McDaniel D.K., Hanson G.N. Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. Processes controlling the composition of clastic sediments. Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 1993. V. 284. 21-40.
- Nesbitt H.W. Mobility and fractionation of rare elements during weathering of a granodiorite. Nature. 1979. V. 279. 206-210.
- Wronkiewicz D.J., Condie K.C. Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: source-area weathering and provenance. Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. 2401-2416.
- Wronkiewicz D.J., Condie K.C. Geochemistry and mineralogy of sediments from the Ventersdorp and Transvaal Supergroups, South Africa: cratonic evolution during the early Proterozoic. Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. 343-354.

Г.А. Кринари¹, К.Г. Гиниятуллин¹, А.А. Шинкарев (мл)²,
А.Р. Ганина¹, А.А. Шинкарев¹, Т.З. Лыгина², А.М. Губайдуллина²

¹КГУ, Казань, Krinari@kzn.ru

²ЦНИИгеолнеруд, Казань, root@geolnerud.mi.ru

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНО-СМЕТИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

Комплексом современных методов (рентгенографический фазовый анализ, адсорбционно-люминесцентный и термический анализы, хромато-масс-спектрометрия) получены прямые экспериментальные доказательства образования природных органо-сметитовых композитов. Органические компоненты природного происхождения непосредственно в природных условиях способны внедряться в лабильные межслоевые промежутки глинистых минералов.

1. Постановка задачи

Диоктаэдрические сметиты – монтмориллонит, бейделлит являются главными минералами бентонитовых глин, широко используемых как минеральное сырьё, в том числе при производстве органо-минеральных композитов. Они относятся к слоистым силикатам типа 2:1, отличительной особенностью которых является меньший, чем в слюдах, отрицательный заряд 2:1 слоя: около 0,3 – 0,6 *e* на формульную единицу, что уменьшает силу ионных связей между слоями, обуславливая способность структуры к набуханию. Кроме воды и обменных катионов в межслоевое пространство могут входить и полярные органические молекулы, при этом толщина пакета часто отвечает одиночной или двойной сетке из ориентированных молекул. Изменение базального межплоскостного расстояния широко используется в ходе рентгенографического изучения объектов, содержащих сметитовую компоненту, включая и почвы. Обычно производится насыщение этиленгликолем или глицерином, что независимо от состава обменных катионов гомогенизирует структуру и сопровождается образованием постоянного базального межплоскостного расстояния d_{001} 16,9 Å или 17,8 Å соответственно.

Однако, изучение структурного облика минеральных фаз, содержащих пакеты сметита, имеет ряд принципиальных ограничений. Вид спектров 00L дифракции от воздушно-сухих препаратов сильно зависит от состава обменного комплекса, так как одно- и двухвалентные катионы способны координировать или одну, или две сетки молекул межслоевой воды, что вызывает эффект смешанослойности. Насыщение органической жидкостью не снимает проблему, поскольку при наличии в большинстве природных объектов собственно смешанослойных фаз типа иллит – сметит либо иллит – сметит – вермикулит интенсивность 17 Å рефлекса в диапазоне изменений содержания сметитовых пакетов от 1 до 0,6 меняется на порядок. Задача может решаться путём фитинга – сопоставления экспериментальных спектров дифракции, полученных при разном составе обменных катионов, с рассчитанными по соответствующим программам (Sakharov et al., 1999; Солотчина и др., 2003). Но и такой подход не является универсальным, если исследуемый объект содержит органическое вещество (ОВ). Это касается не только почв, при изучении минеральной компоненты которых допускаются иногда грубые ошибки в интерпретации данных рентгенографии (Кринари и др., 2006), но и бентонитов, которые, возможно, взаимодействуют с ОВ и в природных процессах, меняя при этом свои свойства.

Присутствие прочносвязанных гетерогенных органических компонентов в межслоевых промежутках исследуемого образца может сильно менять дифракционную картину. Для искусственных органо-сметитовых комплексов (композитов), в зависимости от условий их образования и свойств органических молекул, межплоскостные базальные расстояния в воздушно-сухих препаратах могут меняться в достаточно широких пределах, достигая 30 Å и более в зависимости от природы органического реагента (Burgentzle et al., 2004). При взаимодействии органических молекул с функциональными группами силикатных слоёв могут образоваться любые типы связей, включая гидроксильную связь донорно-акцепторного типа с октаэдрическим кислородом, расположенным над гексагональной петлёй тетраэдрической сетки, которая обеспечивает исключительно высокую устойчивость структуры (Эйриш, 1976). Наличие связи функциональных групп органических макромолекул с кислородом октаэдров будет частично блокировать их взаимодействие с кислородом H_2O_2 . Уже по этой причине стандартная процедура предварительной обработки 30% H_2O_2 (Kunz, Dixon, 1982) не может приводить к полному удалению органических компонентов. Известно, что исчерпывающая обработка 30% H_2O_2 даже для почв легкого гранулометрического состава, в лучшем случае, обеспечивает только 85 – 96% удаление ОВ из образцов (Hyeong, Caruano, 2000; Conte et al., 2001; Hwang, Cutright, 2002). На основе сказанного легко допустить, что устойчивые к такой обработке ОВ присутствуют в межпакетном или межслоевом пространстве и природных сметитов. Тогда оставшиеся органические фрагменты могут препятствовать образованию способных давать дифракцию плоскопараллельных агрегатов из тонких частиц в ориентированных препаратах при гомогенизации этиленгликолем межслоевых промежутков сметита, либо, напротив, способствовать формированию базальных межплоскостных расстояний, не отвечающих комплексу чистого сметита с этиленгликолем.

Все эти варианты пространственной организации лабильных пакетов могут явиться артефактами, искажающими результат определения концентрации сметита или сметитовой компоненты в смешанослойных фазах методами рентгеновской дифракции. Более того, нам не известны прямые экспериментальные подтверждения самой возможности внедрения в межслоевое пространство сметита непосредственно в природных условиях таких форм ОВ, как, например, гумусовые вещества и легкие углево-

дороды. Решение этого вопроса имеет большое прикладное значение, поскольку с ним связано как понимание механизмов гидрофобизации коллекторов нефти, так и фиксации почвами разных типов загрязнителей. Задача сводится к поиску экспериментальных свидетельств того, что органо-сметитовые композиции действительно могут формироваться в природных процессах. Поскольку зонами глобального по масштабам и наиболее интенсивного взаимодействия ОВ с минералами из группы сметита или смешанослойными фазами, содержащими сметитовые пакеты, являются почвы, наиболее целесообразно проводить поиск экспериментальных подтверждений для приведенных теоретических предположений среди почв или подобных им образований.

2. Методика исследований

Методика исследований базировалась на рентгеновской дифрактометрии ориентированных препаратов, дополненной адсорбционно-люминесцентным и термическим анализами в комплексе с хромато-масс-спектрометрией ОВ. Фракция <2,5 мкм выделялась методом отмучивания устойчивой суспензии после обработки образцов 1 моль/л CH_3COOH , отмывки их дистиллированной водой с последующей многократной обработкой в течение 7 – 10 дней H_2O_2 (30%) при комнатной температуре. Препараты готовились осаждением в центрифуге глинистых частиц на поверхность покровного стекла. Спектры дифракции регистрировались в линейной шкале обратных межплоскостных расстояний с размерностью \AA^{-1} при шаговом режиме с шагом $0,0008 \text{\AA}^{-1}$ от воздушно-сухих и насыщенных этиленгликолем препаратов. Обработка и интерпретация сохранённых в цифровой форме спектров проводилась компьютерной системой XRAYTOOL 7.0 (Galimova et al., 1994), ориентированной на изучение почв и осадочных пород. Совокупность базальных рефлексов в интервале межплоскостных расстояний $44,2 - 2,4 \text{\AA}$ регистрировали на дифрактометрах ДРОН-3М и D8 ADVANCE (Bruker), которые позволяют за счёт автоматической коррекции геометрии пучка получать надёжные картины дифракции в малоугловой области спектра. Межплоскостные расстояния даны на рисунках в \AA .

Содержание компоненты сметита в условной шкале определялось по концентрации в объекте лабильных слоёвых поверхностей методом адсорбционно-люминесцентного анализа (АЛА) на основе их способности адсорбировать люминесцентный краситель - родамин 7Ж после полной диспергации и пептизации глинистых частиц цитратом Na (Эйриш и др., 1975).

Исследование термического поведения в динамических неизотермических условиях проводилось на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx производства Netzsch. Исследуемые образцы нагревали от комнатной температуры до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью 10 K/мин в корундовых тиглях, закрытых проницаемыми крышками. Анализ проводился в атмосфере воздуха. Измерение температуры осуществлялось платина-платинородиевой термопарой. Разрешение аналитических весов составляло 2 мкг , стабильность по температуре: $\pm 0,03 \text{ K}$.

Обнаружение продуктов термического разложения органо-сметитовых комплексов проводилось методом хромато-масс-спектрометрии. Масс-спектры электронной

ионизации ОВ получены на хромато-масс-спектрометре TRACE MS фирмы ThermoQuest/Finnigan. Был использован прямой ввод с водяным охлаждением (DIP). Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ .

3. Образование органо-сметитового комплекса в модельных экспериментах

Органические компоненты, участвующие практически во всех процессах гипергенеза, всегда высоко гетерогенны. Требовалось показать, что часть ОВ, сохранившаяся после обработки H_2O_2 , остаётся химически связанной с поверхностью слоёв и должна влиять на характер дифракционных спектров базальных отражений за счёт нарушения постоянства межплоскостных расстояний органо-этиленгликолевого комплекса. Свидетельства того, что по этому простому механизму из дифракции выводится существенная часть кристаллического вещества сметитов, получены в экспериментах, моделирующих процесс почвообразования, на типичных по составу для почвообразующих пород Татарстана «лингуловых глинах» (P_2Kz_1^1). Использовался образец из стратотипического разреза отложений казанского и уфимского ярусов верхней перми Среднего Прикамья (вблизи г. Елабуги). Анализ спектров дифракции (Рис. 1а) свидетельствует о наличии в глинистой компоненте исходной породы кроме слюды (рефлексы, кратные 10\AA) и хлорита (рефлексы, кратные $14,3 \text{\AA}$), их смешанослойных фаз с лабильными межслоевыми промежутками. Высокая интенсивность и малая полуширина для отражения $14,5 \text{\AA}$, при полном отсутствии его более высоких порядков, свидетельствует о наличии в составе этой смешанослойной фазы пакетов диоктаэдрического вермикулита. При насыщении препаратов этиленгликолем (Рис. 1б) наблюдалось «очищение» 10\AA рефлекса слюды и «расщепление» отражения 002 хлорита в области 7\AA . Монтмориллонит (сметит) в породе как самостоятельная минеральная фаза отсутствует. Судя по положению первого $00L$ рефлекса с этиленгликолем $15,9 \text{\AA}$, среднее содержание сметитовых пакетов не превышает 70% при очень широком спектре вариаций состава отдельных частиц.

Изменения, произошедшие со структурным обликом глины в эксперименте, хорошо проявляются на дифракционных спектрах ориентированных препаратов фракции <2,5 мкм. После 3-х лет инкубации с разлагающимися растительными остатками, в условиях, обычных для протекания дернового процесса почвообразования, произошло значительное уменьшение интенсивности и уширение первого базального рефлекса и его смещение в сторону меньших межплоскостных расстояний, слабее выраженное для образца, проходившего периодическое высушивание (Рис. 2а). После насыщения этиленгликолем этот максимум уширяется ещё больше и превращается для образца, инкубированного при постоянной влажности, в широкое плато, ограниченное величиной межплоскостных расстояний в интервале значений от $14,5 \text{\AA}$ (не разбухающий в этиленгликоле «вермикулитовый» пакет) до $17,9 \text{\AA}$, превосходящего толщину пакета сметита с этиленгликолем $16,8 \text{\AA}$ (Рис. 2б). На остальных участках спектры всех образцов совпадают практически полностью.

С использованием описанной ранее методики (Кришари и др., 2006), основанной на анализе «разностных» спектров дифракции «воздух минус этиленгликоль», была про-

ведена приближенная оценка концентрации (в % к общему содержанию смешанослойных фаз) для двух условно выделенных фаз: «сметитовой» – с высоким содержанием ~14 Å разбухающих в этиленгликоле пакетов и «слядяной» – с преобладанием не разбухающих в этиленгликоле 10 Å пакетов. Допускалось, что объект представлен полностью неупорядоченным чередованием названных компонент. Результаты показывают чёткую тенденцию к уменьшению в ходе 3-х летней инкубации «лингуловой глины» с растительными остатками относительной концентрации в смешанослойных фазах «сметитовых» компонентов с ~14 Å в воздушно-сухом состоянии пакетами. Одновременно фиксируется рост концентрации фаз с 10 Å пакетами при сохранении содержания слюды как самостоятельного минерала. Особенно ярко эти закономерности проявляются для условий постоянной влажности (Рис. 3).

В методе АЛА содержание компоненты сметита принимается равным величине *OE* образца, в котором все лабильные пакеты диспергированы до монослоёв. По данным метода АЛА содержание их сметитовых поверхностей в опытных образцах уменьшилось на 5%, т.е. только 5% активных центров, способных фиксировать органический катион, (~15% от их исходного содержания) оказались заблокированными. В то же время рентгеновская дифрактометрия фиксирует уменьшение количества способных к «нормальному» набуханию пакетов более чем в полтора-два раза. Таким образом, по результатам определения *OE* с использованием органических катионов, лабильные пакеты исходной фракции в процессе инкубации с разлагающимися растительными остатками почти полностью сохраняются. Однако, значительная их часть перестает давать вклад в рентгеновскую дифракцию. Логично объяснить явление тем, что оставшиеся после обработки 30% H_2O_2 молекулы ОВ самой разной формы и размера нарушают строгую периодичность структуры по нормали к слоям. Часть органических молекул допускает гомогенизацию пакетов сметита этиленгликолем, другая, более прочно связанная, нет. Поэтому интенсивность первого базального рефлекса резко падает как для воздушно-сухих образцов, так и особенно при их насыщении этиленгликолем.

Полное удаление органических соединений из почвенных объектов происходит при нагреве до 650 – 700 °С (Kodama, Schnitzer, 1972). Для получения дополнительной информации изучалось термическое поведение образцов глинистой фракции. Результаты термического анализа показали, что общая потеря массы при нагреве до 700 °С существенно различается и составляет 11,6% у фракции, выделенной из исходного образца, 14,2% – из образца, который инкубировался с растительными остатками при постоянной влажности и 16,0% – из образца, инкубированного при периодической сушке. При этом кривые ДТГ фракции, выделенной из модифицированных образцов резко отличаются от контрольного образца потерей массы в интервале температур 250 – 400° С, которая у последнего выражена в слабой степени. В том же интервале температур на кривых ДСК модифицированных образцов проявляется экзотермический эффект (Рис. 4). Потеря массы и экзотермический эффект вполне очевидно связаны с удалением органических компонентов, поскольку кривые термического анализа образцов органо-монтмориллонитовых композитов по сравнению с исходным монтмориллонитом в Na-форме раз-

личаются аналогичным образом (Burgentzle et al., 2004).

Однозначные свидетельства присутствия органических соединений в подвергнутых обработке 30% H_2O_2 объектах были получены прямой масс-спектрометрией компонентов, удаляющихся из образцов при нагреве до 400° С. Диапазон значений *m/z* «осколков» ОВ, удаляемых при термическом разложении образцов, оказался достаточно широким (Рис. 5). Судя по их сложному набору, исходное ОВ не является смесью низкомолекулярных органических соединений относительно простого состава.

Из приведённых экспериментальных данных следует, что потеря массы у сметитов при нагреве связана не только с удалением межслоевой воды, но и с выделением продуктов термического разложения разнообразных органических соединений. Их количество и состав может меняться в очень широких пределах, что следует из Рис. 3, 4. Видно, что органические вещества присутствуют не только в глинистой фракции образцов, полученных в модельных экспериментах, но и во фракции исходной «лингуловой глины», для которой воздействие современных почвенных вод было полностью исключено. Наличие ископаемого ОВ разной природы в составе верхнепермских пород отмечалось и ранее (Чайкин и др., 2001) и было подтверждено экспериментально (Муравьёв и др., 2005). Часть ОВ сохраняется в составе «лингуловой глины» и после обработки 30% H_2O_2 , но при инкубации с разлагающимися растительными остатками содержание органических компонентов, характеризующихся повышенной устойчивостью, становится существенно выше.

4. Возможность формирования органо-сметитовых композитов в природных условиях

Жесткая фиксация ОВ сметитами не является прямым доказательством образования природных органо-сметитовых структур, состоящих из регулярного чередования 2:1 силикатных слоёв и сеток из связанных с ними определённым образом молекул органических соединений. Все приведённые экспериментальные данные можно, в принципе, интерпретировать не как внедрение органических фрагментов в межслоевое пространство, а как их взаимодействие только с поверхностью глинистых частиц. Для сметитов они могут состоять лишь из нескольких элементарных слоёв, способных давать свой вклад в дифракцию только при формировании «вторичных» агрегатов, плоскостность частиц в которых может, естественно, нарушаться присутствием ОВ. Поэтому основным надёжным критерием существования органо-сметитовых композитов может служить только появление дифракции от базального межплоскостного расстояния, равного суммарной толщине 2:1 слоя и органических молекул в межслоевом промежутке, превышающего с этиленгликолем 17 Å.

Само по себе появление базальных рефлексов от органо-сметитовых композитов при значениях d_{001} более толщины пакета с определённой насыщающей органической жидкостью хорошо известно. Так, в работе (Burgentzle et al., 2004) исследовались вопросы использования органических растворителей в качестве дисперсионных сред для коммерческих монтмориллонитовых композитов под общей торговой маркой Cloisite (производство Southern Clay Products Inc., USA). Было установлено, что в зависимости от гидрофильно-липофильного баланса цепей, связывающих растворитель с органическим катионом, который ис-

пользовался для модификации глины, органические молекулы могут формировать разные по степени гомогенности межслоевые промежутки. Для наиболее оптимальной комбинации характеристик композита и растворителя был получен целочисленный спектр 00L рефлексов от расстояния 36,4 Å при толщине пакета 18,4 Å, фиксируемого для воздушно-сухого образца.

Однако, известные механизмы синтеза искусственных органо-монтмориллонитовых композитов нельзя прямо переносить на те природные объекты, где органическая и минеральная составляющая взаимодействуют непосредственно. К ним относятся, прежде всего, горные породы, содержащие нефть, и почвы. Органическое вещество в почвах представляет собой неопределенно большое множество различных химических индивидуальностей, в состав которых могут входить любые структурные субъединицы органических соединений – продуктов нормального метаболизма автотрофных и гетеротрофных организмов и дериватов их неполного разложения (Шинкарев, Гневашев, 2001). По данной причине формирование упорядоченных по оси c^* структур на основе насыщенных этиленгликолем пакетов смектита и высоко гетерогенного природного ОВ представлялось значительно менее вероятным.

Очевидно, что природный комплекс слишком разных по составу и размерам органических молекул не может создать с 2:1 слоями даже одномерно упорядоченную структуру с периодом идентичности, задаваемым и самим ОВ без насыщения полярной жидкостью, – этиленгликолем. Поэтому необходимо было найти тот объект, в котором мог реализоваться природный процесс хотя бы частичной гомогенизации межслоевого вещества, достаточной для проявления одномерной периодичности. В современных почвах или коллекторах нефти такие объекты едва ли могут присутствовать, поскольку постоянно существующие в них биоценозы за счёт продуктов своей жизнедеятельности создают динамичную систему, непрерывно меняющую состав как органической, так и минеральной компоненты (Кринари и др., 2006). Независимо от места локализации ОВ, какой либо его гомогенизации в подобных условиях быть не может, так как происходит постоянное пополнение системы гетерогенными продуктами реакций. Другое дело, если в такой уже сформировавшейся системе биологический фактор взаимодействий органической и минеральной составляющей будет заблокирован при сохранении только тех процессов, которые обеспечивают транспорт и обмен для водорастворимых компонент. Этим требованиям могут удовлетворять гумусовые горизонты погребённых почв, которые выведены из контакта с нормально функционирующими почвенными биоценозами и находятся в условиях промывного водного режима.

Такие объекты были обнаружены в пределах Больше-Кляринское городища, которое представляет собой насыпное фортификационное сооружение Волжской Булгарии. Оно было сооружено между XII-XIV веками (Фахрутдинов, 1975) и имеет вид сопряженных валов и рвов. Обычная технология сооружения периферического вала городищ заключалась в том, что вал и прилегающие рвы (с внутренней и внешней стороны) создавались одновременно. Насыпь возводилась путем укладывания грунта из рвов на поверхность почвы между ними (Губайдуллин, 2002). Укрепления городища имеют концентрический вид в пла-

не и для них было характерно застаивание талых и дождевых вод во рвах, в той части оборонительных сооружений, которая приурочена к нижней части склона (Рис. 5). Городище расположено в Камско-Устьинском районе РТ на слабопологом склоне восточной экспозиции к реке Сухая Улема. Почвообразующей породой служит желто-бурый делювиальный тяжелый суглинок. В границах, включающих городище и прилегающую с напольной стороны территорию, он имеет полную однородность по гранулометрическому и минеральному составу. Почвенный покров территории до сооружения городища был представлен одной разновидностью – среднemosным выщелоченным тяжелосуглинистым черноземом. В качестве объектов для исследования минерального состава глинистой фракции взяты образы из верхней части гор. А1 современного целинного чернозема на территории прилегающей к городищу с напольной стороны (обр. 1) и гор. [А1] чернозема погребенного под основанием насыпи внешнего вала в возвышенной (обр. 4) и низменной (обр. 2 и 3) частях насыпного сооружения (Рис. 6).

Минеральный состав гумусового горизонта современной целинной почвы типичен для подобных объектов. Хлорит и слюды присутствовали в материнской породе, небольшая примесь каолинита очевидно образовалась за счёт разложения полевых шпатов. Интенсивная дифракция в интервале 14 – 10 Å, исчезающая при насыщении этиленгликолем, может интерпретироваться как наличие неупорядочено смешанослойных фаз иллит-смектит с широким диапазоном изменений концентрации компонент, включая составляющую с большим содержанием смектитовых пакетов, дающую с этиленгликолем максимум 16,8 Å (Рис. 7). Отметим почти полное совпадение малоугловой области обоих спектров, которые нормировались по амплитуде 7 Å отражения. Признаки наличия органо-сметитовых композитов отсутствуют.

Очень близкие дифракционные спектры получены и от такого же горизонта [А1] погребённой почвы, расположенной вне зоны обводнения (обр. 4). Заметим попутно, что данные образцы мало отличаются и по другим основным почвенным характеристикам: содержанию гумуса, гранулометрическому составу, величине обменной ёмкости и т.д. Следовательно, в своём исходном состоянии данная погребённая почва была почти аналогична современной. Повышение интенсивности в малоугловой области спектра при насыщении этиленгликолем замечено в ряде исследований, но потребности в особой интерпретации не вызывало (Рис. 8).

Принципиально иную конфигурацию имеют спектры образцов из периодически обводняемой зоны того же горизонта [А1] (Рис. 9). Как видно из Рис. 6, различия между образцами 2 и 3 могут вызываться только длительностью их пребывания в условиях полного водонасыщения. В обоих случаях фиксируются достаточно выраженные дифракционные максимумы от межплоскостных расстояний, которые превышают, даже с учётом эффекта от смешанослойности, толщину пакета для комплекса смектит-этиленгликоль. При различиях по форме и степени разрешенности они характеризуются для препаратов, насыщенных этиленгликолем, одними и теми же значениями d . Если максимум в области 18,6 Å ещё можно рассматривать как 002 отражение от сверхпериода 37 Å, отвечающего упорядоченной

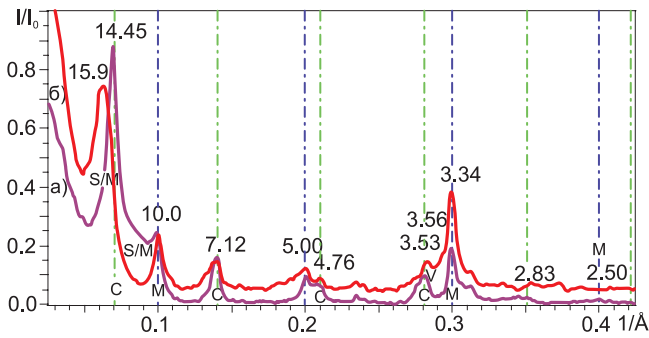


Рис. 1. Дифракционные спектры базальных отражений фракции $< 2,5 \mu\text{м}>$ воздушно-сухого (а) и насыщенного этиленгликолем (б) образца исходной декальцинированной «лингуловой глины». Обозначения минералов: М – слюда (иллит), С – хлорит, V – вермикулит-сметтит, S/M – неупорядочено смешанослойный сметтит-иллит. Пунктиром даны положения целочисленных серий $00L$ рефлексов хлорита и слюды.

структуре с двумя слюдными и одним сметитовым межслоевым промежутком (10 + 10 + 17), а рефлекс $29,1 \text{ \AA}$ как 1:1 чередование сметитовых и не разбухающих в этиленгликоле «ди-вермикулитовых» ($12,4 \text{ \AA}$) пакетов, то никаких иных, неизбежных в этом случае, проявлений сверхпериодичности не фиксируется. Рефлексы же с $d=21,2 \text{ \AA}$ и $25,5 \text{ \AA}$ вообще не могут отвечать никакой последовательности 10, 12,4 и $16,8 \text{ \AA}$ периодов (Дриц, Сахаров, 1976). В то же время, малоугловую область спектров каждого из этих образцов, при их насыщенных этиленгликолем, можно достаточно просто смоделировать путём суммирования теоретических спектров дифракции от неупорядоченного чередования пакетов с толщиной, варьирующей от 32 до $16,8 \text{ \AA}$. Следовательно, мы имеем дело в данном случае с пакетами сметтита, толщина которых задаётся, при любом состоя-

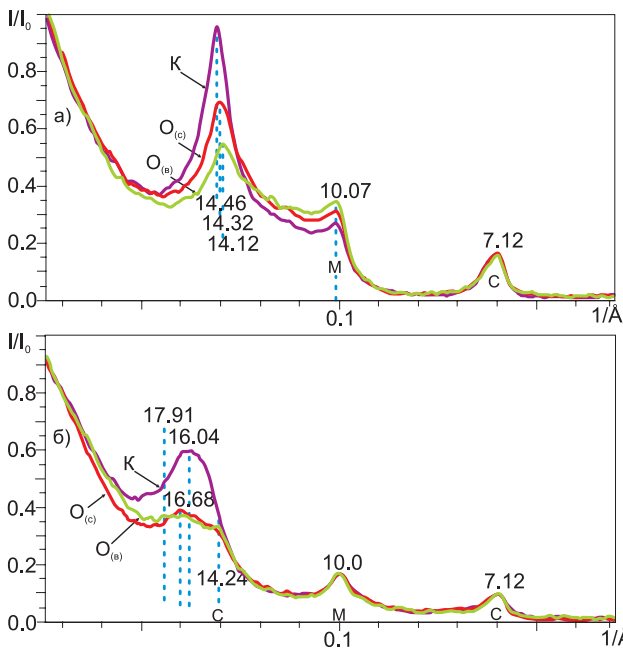
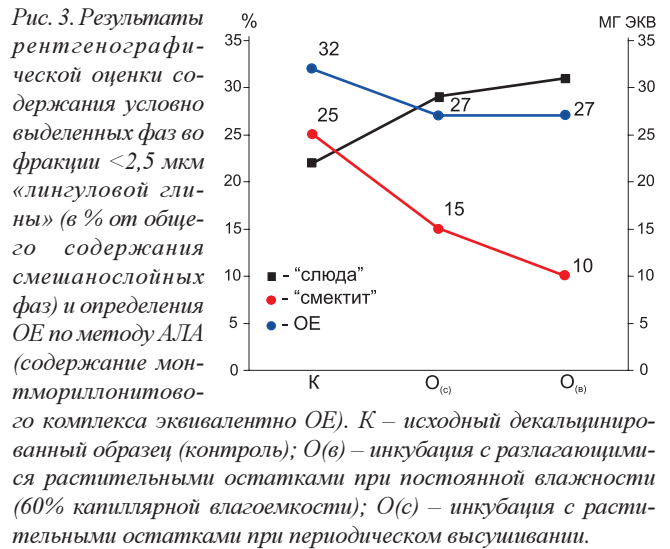


Рис. 2. Фрагмент дифракционных спектров базальных отражений фракции $< 2,5 \mu\text{м}>$ воздушно-сухих (а) и насыщенного этиленгликолем (б) образцов в экспериментах с декальцинированной лингуловой глиной: К – исходный декальцинированный образец (контроль); O(в) – после инкубации с разлагающимися растительными остатками при постоянной влажности (60% от капиллярной влагоёмкости); O(с) – после инкубации с разлагающимися растительными остатками при периодическом высушивании.



нии образца, размером органических молекул, локализованных в межслоевых промежутках. При существовавшем длительное время промывном режиме часть этих молекул с наименее прочными связями была удалена и произошла частичная гомогенизация состава межслоевых промежутков. Присутствие этиленгликоля резко сократило различия пакетов сметтита по толщине, что обеспечило появление самостоятельных рефлексов в малоугловой области спектров. В подобных условиях степень гомогенизации пакетов сметтита будет определяться только режимом обводнения. Поэтому, как видно из Рис. 6, она должна быть выше у образца 3, чем у образца 2, что действительно наблюдается на спектрах. Кроме увеличения разрешенности у «аномальных» рефлексов это проявляется и в появлении максимума $13,9 \text{ \AA}$ от воздушно-сухого препарата, который в любых иных ситуациях интерпретировался бы как «обычный» неупорядоченно смешанослойный иллит-сметтит с высоким содержанием сметитовой компоненты. Очевидно, что и в двух предыдущих случаях образцы содержали в составе смешанослойных фаз композиты из пакетов сметтита с некой составляющей гумуса, которые не могли быть ранее достоверно идентифицированы.

С учётом сказанного, рассмотрим более детально результат модельного эксперимента с «лингуловой глиной».

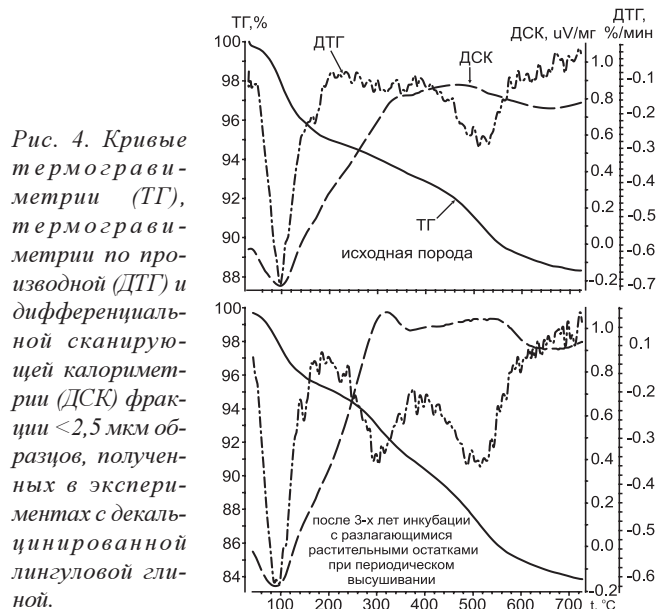


Рис. 4. Кривые термогравиметрии (ТГ), термогравиметрии по производной (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) фракции $< 2,5 \mu\text{м}>$ образцов, полученных в экспериментах с декальцинированной лингуловой глиной.

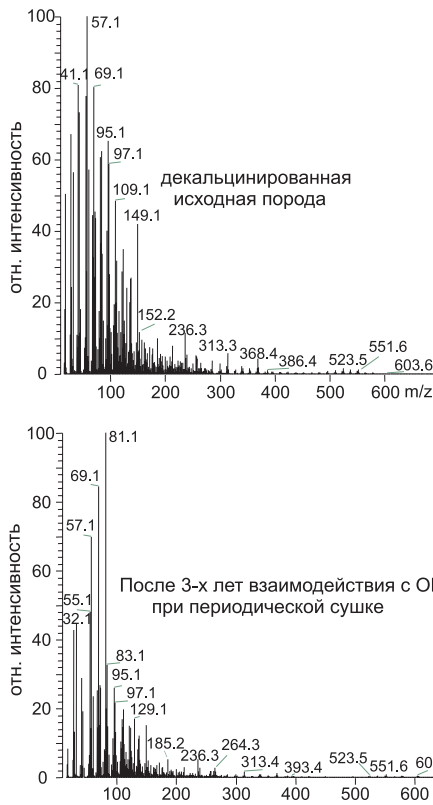


Рис. 5. Масс-спектры компонентов, удаляющихся при нагреве до 400 °С из фракции <2,5 мкм образцов, полученных в экспериментах с декальцинированной лингуловой глиной.

Очевидно, что за столь короткое время, даже при вполне вероятной мобилизации калия из слюдяной компоненты микроорганизмами, физическая концентрация 10 Å пакетов в системе не могла существенно измениться, произошло только её уменьшение в фазах с преобладанием сметитовой компоненты, соответственно сопровождающееся относительным ростом фазы «слюды» (Рис. 3). Но интенсивность 10 Å рефлекса во всех образцах постоянна. Значительные изменения дифракционных спектров и в данном случае были вызваны образованием органо-сметитового композита. Общее количество активных центров сметита, заблокированных ОВ, слабо зависит от режима влажности, что следует из результатов АЛА. Но периодическая сушка стимулирует необратимую фиксацию гуминовых соединений (Chassin et al., 1978), очевидно, только поверхностью глинистых частиц, блокируя одновременно внедрение ОВ в межслоевое пространство сметита. Поэтому конфигурация соответствующих спектров на Рис. 2 имеет «промежуточный» облик между спектрами от исходной глины и спектрами вещества, полученного инкубацией при постоянной влажности.

Позтому конфигурация соответствующих спектров на Рис. 2 имеет «промежуточный» облик между спектрами от исходной глины и спектрами вещества, полученного инкубацией при постоянной влажности.

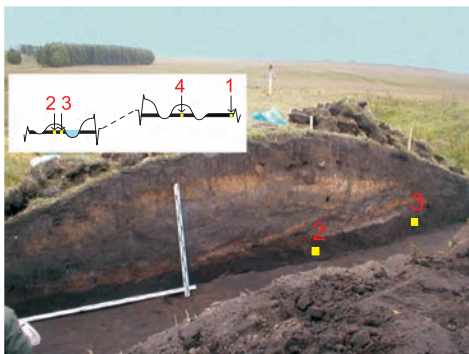


Рис. 6. Внешний вал в нижней части Больше-Кляринского гор о д и щ а , вскрытый археологическим раскопом и схема отбора образцов.

Заключение

Результаты проведённых исследований позволяют однозначно утверждать, что компоненты ОВ естественного происхождения действительно способны внедряться в лабильные межслоевые промежутки, формируя природные органо-сметитовые композиты. Такой вывод вносит яс-

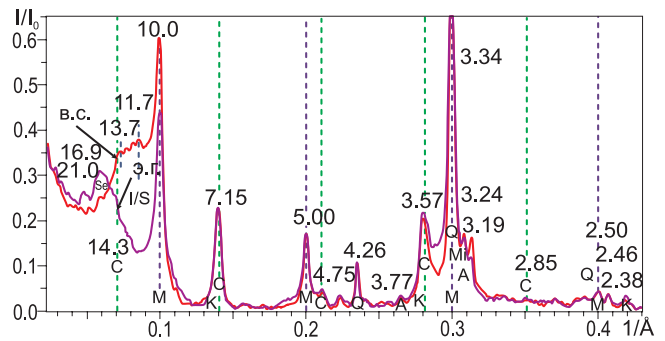


Рис. 7. Дифракционные спектры базальных отражений глинистой фракции образца из гор. А1 целниного выщелоченного чернозема (образец 1): в.с. – воздушно-сухой препарат, э.э. – этиленгликоль. М – слюда, С – хлорит, I/S – смешанослойные фазы иллит-сметит, Se – сметит-этиленгликоль, К – каолинит, Mi – микроклин, А – альбит, Q – кварц.

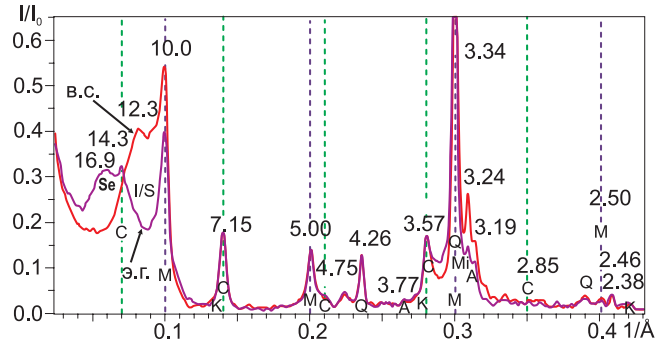


Рис. 8. Дифракционные спектры базальных отражений глинистой фракции образца из гор. [А1] чернозема, погребенного под основанием насыпи внешнего вала в возвышенной части городища (образец 4): в.с. – воздушно-сухой препарат; э.э. – этиленгликоль. Обозначения – см. Рис. 7.

ность в этот дискуссионный вопрос, не получивший пока достаточных экспериментальных доказательств (Орлов, 1990; Chen, 2001), поскольку в адсорбционных экспериментах, проводимых на «чистых» с химической точки зре-

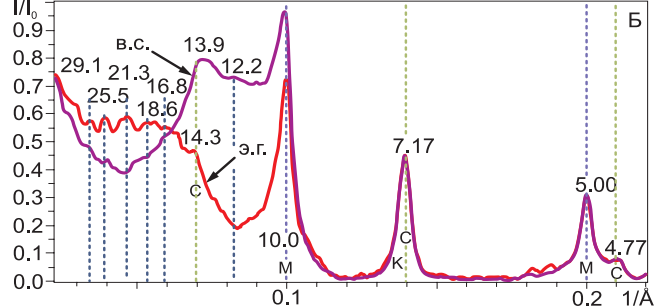
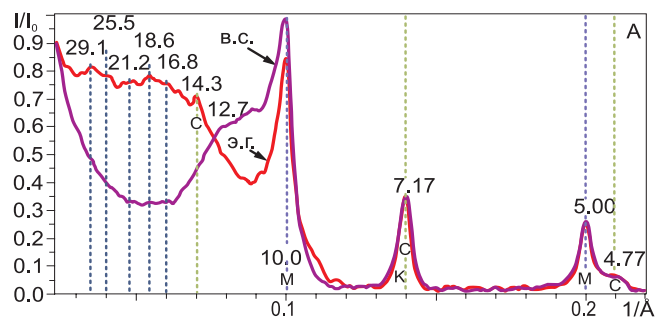


Рис. 9. Фрагменты дифракционных спектров базальных отражений глинистой фракции образцов из гор. [А1] чернозема, погребенного под основанием насыпи внешнего вала в нижней части городища: А – образец 2; Б – образец 3; в.с. – воздушно-сухой препарат; э.э. – этиленгликоль. М – слюда, С – хлорит, К – каолинит.

ния объектах, не учитывается тот факт, что взаимодействие органического и минерального вещества в природе всегда происходит при участии живых организмов, осуществляющих биокосное (по Вернадскому) разложение кристаллических фаз с крайне низкой растворимостью (Кринари и др., 2005). Очевидно, что широко распространённый процесс мобилизации калия из слюд может реализоваться только агентами, способными проникать в межслоевое пространство глинистых минералов. Наверно, именно возможность внедрения подобных реагентов как в лабильные, так и в «слюдяные» промежутки слоёв обеспечивает формирование природных органо-сметитовых композитов.

Отсюда следуют несколько практически важных выводов. Нарушение постоянства толщины пакета смектита с этиленгликолем может приводить к существенным, но внешне никак не проявляющимся изменениям дифракционных картин, что неизбежно будет снижать достоверность процедуры фитинга и оценки концентрации смектитовой компоненты путём определения интенсивности базальных отражений. Легко допустить, что подобные явления реализовались на месторождениях бентонитов Поволжья, сформированных переотложением и деградацией глинистой составляющей различных терригенных пород в приповерхностных условиях. Тогда оценка концентрации в них смектитовой компоненты даст несколько заниженные значения, причем в большей степени по рентгенографическим данным, чем путём использования метода АЛА. Поэтому при решении многих прикладных задач, не требующих высокой абсолютной точности, предпочтительнее использовать АЛА, а не рентгенографию (Эйриш и др., 1975). Но возможны такие ситуации, например, в парфюмерии и фармацевтической промышленности, при создании новых композиционных материалов или при оптимизации состава формовочной земли в литейном деле, когда к минеральному сырью могут быть предъявлены очень жесткие требования. Тогда при разработке соответствующих методик необходимо будет учитывать возможное присутствие в бентонитовых глинах природных органо-сметитовых композитов.

Сам факт взаимодействия межслоевого пространства смектитов с гетерогенным ОВ только при наличии биологической стимуляции открывает принципиальную возможность создания новых биотехнологий, обеспечивающих повышенную специфическую сорбцию бентонитами ряда определённых веществ, например, тяжелых металлов. По той же причине способность почв и иных, содержащих смектиты, объектов мобилизовать или фиксировать различные природные и техногенные загрязнители нельзя оценивать по результатам экспериментов на искусственных смесях, без учёта ведущей роли соответствующих биоценозов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 02-04-49981 и № 05-04-49196.

Литература

- Губайдуллин А. М. *Фортификация городищ Волжской Булгарии*. Казань: Институт истории АН РТ. 2002.
- Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. *Труды ГИН*. Вып. 295. М.: Наука. 1976.
- Кринари Г.А., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г. Абиогенная и биогенная деградация минералов: различия, механизмы и практические приложения. *ЗРМО*. 2005. СXXXIV. № 1. 18-32.
- Кринари Г.А., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г. Минеральный состав иллитовой фракции водопрочных агрегатов темно-серой лесной почвы. *Почвоведение*. 2006. № 1. 81-95.

Казань: Плутон, 2005. 336 с.

Техника и технология оперативных исследований скважин

Т.Г. Габдуллин



В книге представлены материалы о технических средствах и технологических приемах проведения оперативных исследований скважин. Даны элементы теории отдельных измерительных преобразователей, представляющих собой составную часть аппаратуры для проведения оперативных скважин, а также методические приемы проведения исследований и обработки их результатов с учетом отдельных искажающих факторов. Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников.

ISBN 5-902-08925-5

Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Галеев А.А. Булка Г.Р., Низамудинов Н.М., Хасанова Н.М. Парамагнитные свойства и дифференциация рассеянного органического вещества в пермских осадочных породах Татарстана. *Мат-лы чтений, посв. 170-летию Н.А. Головкинского...* Казань: Изд-во КГУ. 2005. 107-126.

Орлов Д.С. *Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации*. М: Изд-во Моск. ун-та. 1990.

Солотчина Э.П., Кузьмин М.И., Столповская В.Н. и др. Минералогические и кристаллохимические индикаторы изменений окружающей среды и климата в голоцен-плейстоценовых осадках озера Хубсугул. *Докл. РАН*. 2003. Т. 391. № 4. 527-531.

Фахрутдинов Р.Г. *Археологические памятники Волжско-Камской Булгарии и ее территория*. Казань: Татар. книжн. изд-во. 1975.

Чайкин В.Г., Месхи А.М., Глебашев С.Г., Закирова Ф.А. Рудогенерирующие системы платформенного чехла Татарстана. *Георесурсы*. 2001. № 2 (6). 41-46.

Шинкарев А.А., Гневашев С.Г. О химическом строении гумусовых веществ. *Почвоведение*. 2001. № 9. 1074-1082.

Эйриш М.В. Изучение кристаллической структуры органо-мториллонитовых комплексов с применением методов электронной микроскопии и микродифракции. *Литология и полезные ископаемые*. 1976. № 4. 144-153.

Эйриш М.В., Бацко Р.С., Солдатова Н.С. Способ определения обменной ёмкости глин. А.С. СССР № 478245. БИ. 1975. № 27.

Burgentzle D., Duchet J., Gerard J.F. et al. Solvent-based nanocomposite coatings I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. V. 278. 26-39.

Chassin P., Le Berre B., Nakaya N. Influence des substances humiques sur les propriétés des argiles. IV. Hydratation des associations montmorillonite acides humiques. *Clay Miner*. 1978. V. 13. 1-15.

Chenu C. Le complexe argilo-humique des sols: Etat des connaissances actuelles. *C. r. Acad. Agr. Fr*. 2001. V. 87, N 3. 3-12.

Galimova S.E., Krinari G.A., Semjenov A.V. X-ray powder analysis system clayish rocks and soils. *Proc. of 3th Int. conf. Powder diffraction and crystal chemistry*. St. P-burg. 1994. 172-173.

Conte P., Zena A., Pilidis G., Piccolo A. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. *Environ. Pollut*. 2001. V. 112. 27-31.

Hyeong K., Capuano R.M. The effect of organic matter and the H₂O₂ organic-matter-removal method on the δD of smectite-rich samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64. 3827-3829.

Hwang S., Cutright T.J. The impact of contact time on pyrene sorptive behavior by a sandy-loam soil. *Environmental Pollution*. 2002. V. 117. 371-378.

Kodama H., Schnitzer M. Reactions between fulvic acid Cu²⁺-montmorillonite. *Clays and Clay Miner*. 1972. V. 20. 359-367.

Kunz G.W., Dixon J.B. Pretreatment for mineralogical analysis. *Physical and mineralogical methods 2nd edit. (Agronomy Monograph. N 9)*. ASA and SSSA, Madison, WI. 1982. 383-411.

Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A., Drits V.A. Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-ray profile fitting. *Clays and Clay Miner*. 1999. V. 47. N 5. 555-566.

КОМПЛЕКСНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ И РЕМОНТЕ СКВАЖИН

Качественное извлечение запасов углеводородов из недр во многом определяется качеством и эффективностью бурения, освоения и капитального ремонта скважин. Решение целого ряда технических и технологических проблем, возникающих при этом, требует применения новых технологий повышения нефтеотдачи пластов, что обеспечивает успешное освоение нефтяных месторождений.

При строительстве скважин интервалы перфорации по продуктивным пластам в открытых стволах скважин выбираются по стандартным данным ГИС. Для определения характера насыщенности коллекторов в обсаженных скважинах применяются различные методы, но их результаты часто трудно однозначно интерпретировать. Определение приемистости и фильтрационных свойств коллекторов до вскрытия их перфорацией практически невозможно. С момента проведения ГИС до выполнения перфорации проходит значительное время, за которое в пластах-кол-

лекторах происходят изменения, связанные с активностью геосреды и приводящие к перестройке систем трещин, пор, распространению зон кальматации фильтрата бурового раствора и к перераспределению флюидов. Следовательно, задача по более качественному определению состояния геосреды в интервалах перфорации, выбранных ранее по стандартному комплексу ГИС, по-прежнему актуальна. Не менее актуальной является задача определения реального состояния геосреды в ОПЗ и истинных причин заколонных перетоков при эксплуатации и ремонте скважин.

Для решения выше перечисленных проблем в России успешно внедряется комплекс технологий геоакустического каротажа и метода акустического воздействия на флюидосодержащие пласты.

Геоакустический каротаж (ГАШ) основан на измерении и индикации аномальных значений (по отношению к фону) трех составляющих вектора ускорения под действием динамических процессов, происходящих в скважине (движение воды, нефти, газа) и позволяет на качественном уровне определять коллектора с разными фильтрационными свойствами. Метод ГАШ является наиболее информативным в динамически остановленных скважинах и позволяет решать многие геологические и технические вопросы при строительстве скважин и разработке месторождений. В частности, он является единственным методом, позволяющим определять через НКТ и ОК источники межколонных давлений, направление движения перетоков, определять на герметичность ОК, НКТ, БТ и позволяет получать реальное состояние геосреды в ОПЗ (Рис.).

Использование результатов геоакустического каротажа позволяет осуществлять мероприятия по увеличению продуктивности нефтяных, газовых и водяных скважин на основе применения устьевого генератора силовых волн (УГСВ-3). При строительстве и капитальном ремонте скважин реализуются, с помощью УГСВ-3, следующие технологии: очистка внутренних поверхностей бурильных и НКТ труб (единственный быстрый и эффективный способ очистки в НКТ со спущенным подземным оборудованием-пакером); повышение качества цементирования обсадных труб; ликвидация твердого осадка «пробки» в НКТ со спущенным подземным оборудованием; ликвидация водопритоков в добывающих скважинах и заколонных перетоков; герметизация нарушений в обсадных колоннах, без установки цементных мостов, накладных муфт или пластун (см. материалы на обложке 4).

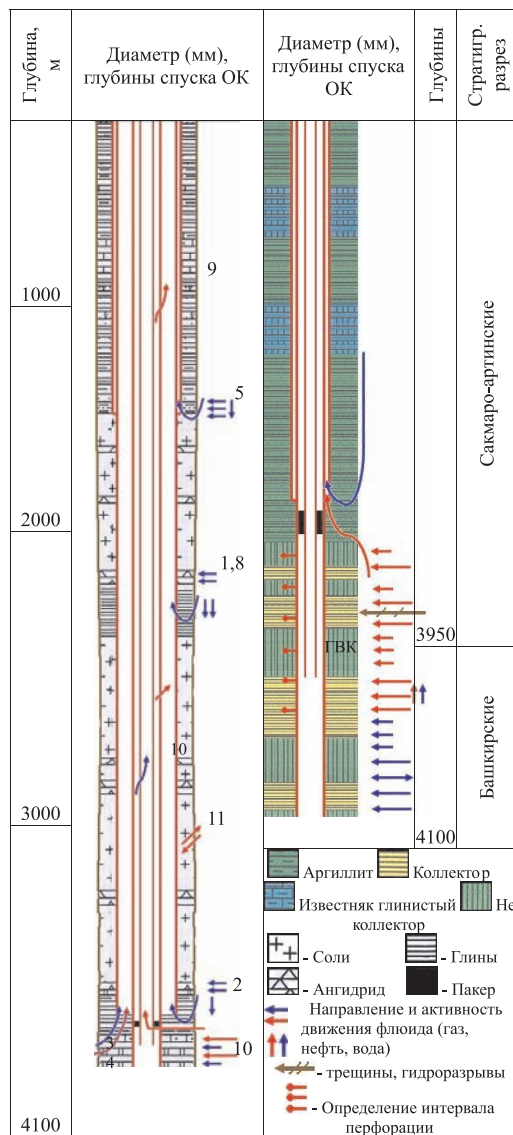


Рис. Возможности метода геоакустического каротажа (ГАШ). 1 - 7 – определение негерметичности колонны; 8 - 10 – определение направления движения пород (солей).

Сергей Сергеевич Новиков
Генеральный директор ООО ПКФ «Недра-С». Область профессиональных интересов – строительство и ремонт скважин, комплексная реализация современных технологий.

