

К ВОПРОСУ ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОСЛЕДСТВИЯХ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО БУРЕНИЯ СЛАНЦЕВ В СВЯЗИ С ИХ ОБОГАЩЕННОСТЬЮ МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ

С.А. Пунанова^{1*}, Д. Нукенов²

¹Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

²ТОО «Kaz-Waterhunters», Актау, Республика Казахстан

Рассмотрены приоритетные направления горизонтального бурения сланцевых формаций в США (Баккен, Барнетт, Монтерей и др.). Отмечен рост и дальнейшее развитие этого вида бурения на территории распространения сланцевых плеев США и других стран, а также на продуктивные горизонты севера Западной Сибири. При довольно подробном освещении в отечественной и зарубежной литературе всех плюсов и минусов сланцевых проектов горизонтального бурения, и, в частности, негативных экологических последствий применения гидро-разрыва пласта (ГРП), практически не затрагивается проблема, связанная с высоким содержанием в сланцах и нефтях металлов и неметаллов. Причем значительное количество из них относится к категории потенциально токсичных микроэлементов (МЭ), опасных для среды обитания. В статье приведены средние содержания МЭ в горючих и черных сланцах различных сланценосных бассейнах мира, отмечены концентрации ряда элементов, значительно превышающие в сланцах кларковые содержания для глинистых пород. Показаны высокие концентрации ряда элементов в Кендерлыкских сланцах Республики Казахстан, доманиковых отложениях Волго-Уральского нефтегазосносного бассейна (НГБ), а также некоторые особенности распределения в нефтях и сланцах радиоактивных элементов и ртути. Выброс токсичных элементов значительно увеличивается при тепловом воздействии на пласт и некоторых процессах переработки углеводородов (УВ). При ГРП возможно попадание токсичных элементов как из сланцев, так и из содержащихся в них нафтидов в окружающую среду. При проведении работ по горизонтальному бурению, как и при любых других процессах воздействия на пласт, необходимо проведение дополнительных исследований по оценке МЭ состава сланцевых формаций и МЭ состава содержащихся в них УВ для мониторинга экологических процессов.

Ключевые слова: горизонтальное бурение, экология, сланцевые формации, микроэлементы, потенциально токсичные элементы, радиоактивные элементы, ртуть

DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.19.3.15>

Для цитирования: Пунанова С.А., Нукенов Д. К вопросу об экологических последствиях горизонтального бурения сланцев в связи с их обогащенностью микроэлементами. *Георесурсы*. 2017. Т. 19. № 3. Ч. 1. С. 239-248. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.19.3.15>

Введение

С завоеванием рынка сланцевой нефтью и сланцевым газом метод горизонтального бурения получает широкое распространение в нефтегазосносных бассейнах (НГБ) всего мира. Важность и высокий экономический эффект, все плюсы и минусы этого вида бурения отражаются в обширной отечественной и зарубежной литературе (Дмитриевский, Высоцкий, 2010; Иванов, 2014; Яраханов, 2014; Аверьянова, 2015; Юрова, 2016; Johnson et al., 2016; Немес, 2016 и др.).

Открывая научно-практическую конференцию в 2015 году «Черные сланцы» в г. Якутске в Институте проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, чл.-корр. РАН А.Ф. Сафронов отметил, что и в России уже в среднесрочной перспективе по мере истощения традиционных запасов нефти, придется более активно обратиться к добыче сланцевой нефти. Тем более, что добыча нефти из глинистых плеев может оказаться более рентабельной, чем, например, добыча УВ на шельфе арктических морей. А.Ф. Сафронов обратил внимание, что еще в начале 70-х годов прошлого столетия академик Николай Васильевич Черский, более 20 лет возглавлявший

Якутский научный центр, предлагал использовать гидро-разрыв для добычи природного газа из низкопроницаемых пород пермского возраста Хапчагайского мегавала.

На конференции EAGE «Горизонтальные скважины 2017. Проблемы и перспективы», прошедшей в Казани 15-19 мая 2017 года, была освещена та большая роль, которую играют горизонтальные скважины в повышении эффективности разработки месторождений нефти и газа в России и за рубежом. Председатель организационного комитета Владимир Воробьев, руководитель направления по геологии и разработке ООО «Газпромнефть-Ангара», неоднократно подчеркивает, что в современных рыночных условиях, когда стоимость нефти существенно снизилась, горизонтальное бурение позволяет минимизировать риски отсутствия притока, увеличить степень вскрытия коллектора и дебиты по скважинам, повысить рентабельность проектов. Было также отмечено, что Татарстан и Башкирия проявляют рационалистический подход к разработке месторождений углеводородов, при этом широко внедрены проекты с использованием горизонтальных скважин, доля которых в Волго-Уральском НГБ весьма высока.

В центральном выставочном комплексе «Экспоцентр» в Москве 27-30 июня 2017 года прошла 14-я Международная выставка нефтегазового оборудования и технологий

* Ответственный автор: Светлана Александровна Пунанова
E-mail: punanova@mail.ru

«НЕФТЬ И ГАЗ»/MIOGE 2017. На выставке рекламировалось оборудование для горизонтального бурения. К сожалению, зарубежных западных компаний на этой выставке представлено мало. Можно отметить американскую компанию Сайнтифик Дрилинг Интернэшнл из Техаса (Хьюстон), Cognitive Technologies (UK) Limited (Лондон), APA-KANDT GmbH Германия, Гамбург и некоторые другие, предлагающие широкий набор технических средств для горизонтального бурения.

Горизонтальное бурение сланцевых формаций в США и продуктивных отложений Западной Сибири

Разработка сланцевых залежей, в первую очередь в США, за последние годы полностью переориентировала международный нефтяной рынок. Совершив сланцевую «революцию» в начале 2010-х годов, американские производители стали одними из ключевых поставщиков сырья в мире, нарастив с середины 2016 года производство на 10% до 9,3 млн баррелей в сутки на сегодня, что недалеко от уровней Саудовской Аравии и России (<http://rusjev.net/2017/05/30/sanktsii-zadushili-slantsevuyu-neft-v-rf/>). Больших успехов удалось добиться с применением именно горизонтального или/и кустового бурения.

Начало промышленной добычи газа из сланцев относится к 80-м годам прошлого века. На северо-востоке Техаса были пробурены неглубокие вертикальные скважины (150-750 м) и, используя гидравлическую стимуляцию, начали извлекать газ из сланцев (плевов) формации Барнетт. Дебиты скважин составляли около 3 тыс. м³ в сутки, и запасы на скважину оценивались в среднем 7 млн м³. Постепенно совершенствовалась технология добычи, и к 2000 году она уже составила 13 млрд м³. В 2002 году начался новый технологический этап – бурение горизонтальных скважин с многостадийным ГРП (Hydraulic fracturing) и закачкой проппантов. Добыча стала расти, и уже в 2005 году составила 23 млрд м³ (Дмитриевский, Высоцкий, 2010). Сланцевые формации расположены, главным образом, в пределах осадочных бассейнов как платформенного (Пермский, Мичиганский, Иллинойс и др.), так и внутрискладчатого (Грин Ривер, Уинта, Парадокс и др.) типов.

Ниже приведены несколько примеров и высказываний руководителей крупных корпораций США (Johnson et al., 2016; Nemes, 2016 и др.).

Компания WPX Energy из Оклахомы занимается бурением в разных бассейнах Америки: на сланцы формаций Баккен (Северная Дакота) и Барнетт (глинистые сланцы каменноугольного возраста) Пермского бассейна (западный Техас и восточный Нью-Мексико). Руководитель компании Rick Moncrief, который является пионером горизонтального бурения в Баккене (именно по его инициативе в 1987 году здесь была заложена первая горизонтальная скважина), проводит сравнение этих двух сланцевых формаций. Он считает, что существуют высокие перспективы и в Баккене, и в Пермском бассейне, несмотря на то, что в 2016 году продукция Баккена упала. В то время как экономически Пермский бассейн в настоящее время выглядит более привлекательно, Rick Moncrief оценивает положительно перспективы его компании в обоих бассейнах, где

средние затраты на скважину были снижены до 5-5,5 млн долларов в середине 2016 года. «Я бы хотел иметь больше площадей в Баккене ...» – сказал Rick Moncrief. Он разбивает Пермский бассейн с востока на запад на три площади: Мидлэнд, Восточно-Центральную и Дэлавэр. Сегодня WPX Energy является «новым игроком» Пермского бассейна благодаря приобретению в 2015-ом году лицензионных участков (94000 акров) на площади Дэлавэр. Также WPX Energy имеет площади в Уиллистонском бассейне (Северная Дакота) и бассейне Сан Хуан (Нью-Мексико). В первом квартале 2016 года WPX Energy установила новый пик добычи нефти со средним показателем в 41500 баррелей в день и планирует вложить 350-450 млн долларов в 2016 году, больше половины этих средств предназначено для Пермского участка Дэлавэр. Многие руководители крупных корпораций отмечают, что улучшение технологий горизонтального бурения приводит к уменьшению затрат, выдвигая лозунг – «меньше денег, но больше нефти».

Усовершенствование технологий ГРП с многочисленными входными отверстиями (перфорациями) снижает затраты и увеличивает производительность, говорит Jim Volker, исполнительный директор Whiting Petroleum Corporation, базирующейся в Денвере. Сто входных отверстий на протяжении 10000 футов (3048 метров) латеральной ветви, 6 миллионов фунтов (2,7 тыс. тонн) песка, 200000 баррелей воды позволяют Whiting Petroleum достигать производительности в 900000 баррелей на скважину. По словам Gerbert Schoonman, вице президента компании Hess Corporation, его компании удалось снизить время бурения скважины с 45 до 16 дней, тем самым снизив затраты на каждую с 34 млн до 5,1 млн долларов.

Don Hgar, президент компании ConocoPhillips (той её части, которая оперирует на территории 48 континентальных штатов США), подчёркивает, что из-за новой технологии нефтяные запасы США увеличились на 90% за последние 6 лет, а запасы натурального газа на 125% за последние 20 лет. «В настоящий момент Северная Америка имеет достаточно натурального газа на следующие 100 лет» – сказал Don Hgar.

Большое значение имеет применение новейших технологий: используют волоконную оптику и волоконные катушки для диагностики производительности каждой перфорации. Температуру, акустику и некоторые другие параметры оценивают для их повторного использования. Новая волоконно-оптическая система мониторинга, совместно разработанная отделом по глобальной разведке и добыче нефти компаниями Shell и Baker Hughes, позволяет проводить мониторинг распределения напряжений и деформаций в скважинах, использующих противосочные фильтры. Эта система может фиксировать даже незначительные изменения в обсадных трубах и креплениях скважин в реальном времени (<http://worldcrisis.ru/crisis/1518031>; <http://neftianka.ru/zima-trevogi-nashej/>).

Новая технология строительства многоствольных скважин в 2017 году успешно использована на Новопортовском нефтегазоконденсатном месторождении – одном из крупнейших месторождений УВ в Ямало-Ненецком автономном округе. Это позволило Газпромнефти-Ямалу увеличить нефтеотдачу пласта и существенно повысить эффективность разработки

месторождения. Многоствольная скважина имеет вертикальный ствол, называемый основным, от которого происходит забуривание нескольких боковых стволов. Пересечение основного ствола с ответвлением должно быть выше продуктивного слоя. Благодаря такой технологии можно открывать новые продуктивные горизонты, продолжая бурение имеющихся скважин. Используемая технология бурения предусматривает закрепление в каждом горизонтальном стволе скважины металлической трубы, так называемого хвостовика, чтобы предотвратить осыпание породы и потерю пробуренного ствола в процессе его эксплуатации. Длина каждого ствола первой 2-ствольной скважины, построенной на Новопортовском месторождении, составляет 1000 м. Начальный дебит скважины зафиксирован на уровне более 400 т/сутки нефти.

В настоящее время на Новопортовском месторождении построено и функционирует уже 5 подобных скважин, при этом каждая новая скважина бурится значительно быстрее предыдущей, что позволяет существенно сократить ее стоимость. В результате специалистам удалось достигнуть рекордной по компании скорости бурения многоствольных скважин – 5,87 суток/1000 м, что сопоставимо с лучшими результатами по бурению одноствольных горизонтальных скважин. Извлекаемые запасы составляют свыше 250 млн т нефти и газового конденсата, более 320 млрд м³ газа. Эксплуатационное бурение началось в конце июня 2014 г. Новый сорт нефти, получивший название Novy Port, по своим свойствам относится к категории средней плотности. Следует отметить, что Газпром нефть активно развивает современные технологии, внедряемые в геолого-разведочные работы, добычу и переработку (<http://neftegaz.ru/news/view/158224-Proryv.-Gazpromneft-Yamal-postroila-na-Novoportovskom-mestorozhdenii-2-stvolnyeh-gorizontalnye-skvazhiny>).

Экологические проблемы

Известно и не раз отмечалось многими практиками и учеными негативное влияние данной технологии, наносящей колоссальный вред окружающей среде. Так Т.И. Двенадцатова (2015) констатирует, что в последнее время споры вокруг экологических последствий добычи сланцевого газа и его роли в будущем мировой энергетике не только не утихают, а лишь разгораются с новой силой (Рис. 1). Автор приводит следующие риски, возникающие при бурении горизонтальных скважин и использовании ГРП: 1) рост сейсмоактивности в связи с изменением структуры недр; 2) загрязнение грунтовых вод, что напрямую связано с последующим заражением питьевой воды в местах непосредственной близости от добычи («TheProcessofShaleGasDevelopment», <http://shalegas-europe.eu/shale-gas-explained/the-process-of-shale-gas-development/>, <https://www.worldwatch.org/files/pdf/Hydraulic%20Fracturing%20Paper.pdf>); 3) загрязнение поверхностных вод и почвы (http://www.eriras.ru/files/Sorokin_Goryachev_OEPEE_slanec.pdf); 4) выброс в атмосферу метана («TexasRepublicansworktosquashlocalfrackingban» by Laura Clawson, Daily Kos, 2014 <https://www.dailykos.com/stories/2014/11/17/1345523/-Texas-Republicans-work-to-squash-local-fracking-ban#>).

Бурение вертикальных нефтяных и газовых скважин с различным направлением, включая

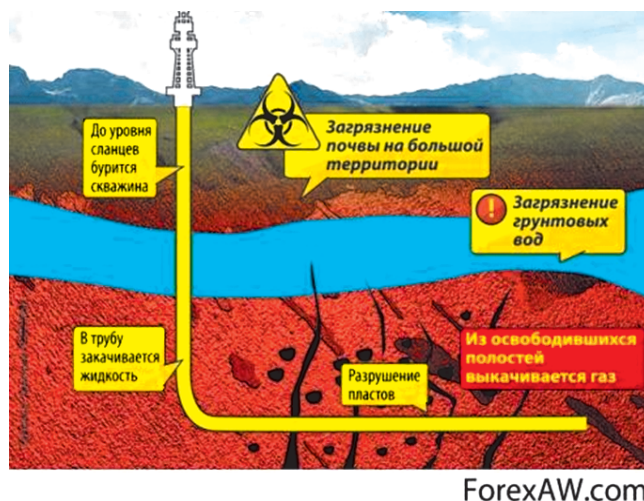


Рис. 1. Схема горизонтального бурения и плечевые последствия сланцевой революции (http://economic-definition.com/Energy/Slancevaya_neft_Shale_oil_eto.html).

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

Микроэлементный состав сланцевых формаций

При довольно подробном освещении всех плюсов и минусов горизонтального бурения сланцевых пластов, и в частности негативных экологических последствий применения ГРП, практически не затрагивается проблема микроэлементного (МЭ) состава как самих сланцев, так и сланцевой нефти. Однако, при разработке и добыче нефтегазовых ресурсов сланцевых формаций необходимо учитывать большие содержания металлов и неметаллов, концентрирующихся в них. Исследования экологических последствий разработки нефтяных месторождений с повышенным содержанием токсически опасных элементов проведены С.П. Якуцени (2005). Его обзорная монография

«Распространенность углеводородов, обогащенных тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков» посвящена геолого-геохимическим закономерностям формирования и распространения в недрах углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями и его биологической (токсической) активности. В книге приводится база данных по содержанию МЭ в нефтях НГБ мира и России. Большое значение монографии в том, что она «ставит на щит» экологические проблемы, экологические риски, призывая человечество серьезнее и по-научному относиться к этим вопросам. В ней детально рассмотрено влияние на человека тех вредных соединений, которые образуются при утилизации отходов нефтяного производства. Автором выполнен анализ токсорисков и предложены основы стратегии превентивной защиты окружающей среды от негативного влияния при освоении углеводородов, обогащенных потенциально токсичными элементами. В последующей работе (Якуцени, 2010) проанализирована глубинная зональность в накоплении МЭ нефтей и обращено внимание на достаточно высокие концентрации в нефтях из глубоких горизонтов (более 4,5 км) с низким содержания асфальтово-смолистых компонентов токсичных и летучих элементов Cd, Hg, As, Tn, Se, Mo и др. Нефти такого состава могут встречаться и на малых глубинах и, как правило, приурочены к зонам рифтов и молодых прогибов. Вполне вероятно, что ими могут быть обогащены и добываемые сланцевые УВ.

Оценка попутных компонентов тяжелых нефтей России, а также современное состояние проблемы высокованадиеносных нефтей представлены в работах (Суханов и др., 2012). Дана оценка ресурсной базы ванадия в наиболее крупных скоплениях металлоносных нефтей и природных битумов за рубежом и в России, а также приведены объемы потерь V при освоении запасов металлоносного нефтяного сырья. Проанализированы существующие зарубежные и отечественные технологии извлечения V и других ценных металлов из нефтей, природных битумов и продуктов их переработки. Авторы призывают производителей задуматься о тех невозвратных потерях ценных металлов, которые происходят из-за отсутствия рентабельной и экономически эффективной технологии их добычи.

В целом, как считает С.П. Якуцени (2005), сложилась парадоксальная ситуация. На фоне сравнительно высокой изученности свойств и последствий воздействий УВ на окружающую среду практически без исследований остались многие токсоопасные МЭ, присутствующие в УВ сырье. Но около 15-20% добываемого УВ сырья уже содержат в своём составе токсические МЭ в количествах, превышающих их безопасный уровень, и объёмы его добычи с годами возрастают. Наиболее миграционно-подвижные и летучие из них Hg, Cd, As и др. В числе прочно химически связанных в комплексных металлоорганических соединениях в углеводородах – V, Ni, Co, Cr, Cu, Zn и другие биологически инертные в природной нефти и битумах, но активно опасные в микродисперсном состоянии после техногенного, особенно высокотемпературного (>450°C), воздействия на сырьё. Актиноиды, вне зависимости от прочности связи с молекулярными структурами УВ, входят в класс активно опасных в любом состоянии. Поэтому, содержания таких высокотоксичных и летучих

элементов, как Cd, Hg, As, Se, Mo и др. необходимо оценивать на предварительных этапах разработки любых месторождений УВ, в том числе и сланцевых.

Тепловое воздействие на пласт, увеличение давлений, закачка химических реагентов при ГРП при большом количестве перфораций на протяжении длинного горизонтального участка может привести к высвобождению элементоорганических соединений, возможно летучих металлов и их выбросу в окружающую среду. Так, известно, что теплхимические методы, например, метод внутрислоевого горения при выработке запасов ванадиеносных нефтей не приемлемы в виду значительных потерь металлов в пласте, а также из-за возможного попадания V и Ni в вышележащие водоносные горизонты, используемые для водоснабжения населения. Подобное уже зафиксировано на участке внутрислоевого горения месторождения Каражанбас: по данным Т.В. Хисметова (1992), анализ проб пластовых вод из скважин этого участка показал наличие в них ванадия и других МЭ.

Рассмотрим и оценим более подробно содержание МЭ в черных и горючих сланцах.

Сланцы являются породами смешанного литологического состава, состоят из алевроитовой и пелитовой фракций, обладают сланцеватостью и высоким содержанием ОВ. Проницаемость сланцев, как правило, ниже 1 мД, минимально 0,01-0,001 мД.

Горючий сланец – это осадочная горная порода, глинистая, известковистая, кремнистая, тонкослоистая, при выветривании листоватая или массивная; цвет коричнево-серый, коричнево-желтый. Органическое вещество аквагенное, стадия преобразованности не превышает начальной мезокатагенетической, оно мало растворимо в низкипящих органических растворителях, но генерирует значительное количество жидких органических продуктов при термической деструкции. Горючие сланцы известны в породах фанерозоя многих стран мира. Черные сланцы – это тонкоплитчатые тонкозернистые осадочные горные породы черного или бурого цвета, ОВ сапропелевого типа более высокой стадии преобразования. Содержание ОВ в них ниже, чем в горючих сланцах и составляет от 8 до 20%. Количество глинистой фракции, как правило, не превышает 30% объемных (Клер и др., 1988; Уров, Сумберг, 1992; Шпирт, Пунанова, 2009). При содержании ОВ ниже 8% черные сланцы переходят в разряд обычных глинистых или глинисто-карбонатных пород. Именно черные сланцы, называемые еще доманикитами, по представлениям геохимиков – типичные нефтематеринские свиты. В нефтепроизводящих их превращение происходит при более высоких пластовых температурах, обеспечивающих генерацию достаточно больших количеств газообразных и жидких УВ. Эти отложения являются основными генераторами нефти во многих нефтегазоносных бассейнах мира (Западно-Сибирском, Мексиканском, Тимано-Печорском и др.). Горючие сланцы на современном этапе их развития – это слабо преобразованные аналоги будущих нефтематеринских отложений. Таким образом, сланцы интересны как возможные исходные нефтематеринские свиты, а дополнительная информация, связанная с большой заинтересованностью современного мира в изучении сланцевого газа и сланцевой нефти для последующей разработки, важна в научном

и практическом аспектах (Шпирт, Пунанова, 2017).

Многие исследователи отмечают, что для черносланцевых формаций характерны чрезвычайно низкие темпы седиментации (т.е. условия резкой недокомпенсации) и фоссилизация ОВ органомонтмориллонитовыми соединениями в относительно глубоководных морях или внутриконтинентальных бассейнах. В разрезе они образуют маломощные (первые десятки м) и однородные пачки, распространенные на огромных площадях с ОВ до 20%. Наиболее благоприятные условия для формирования сланцевых формаций связаны (Сафронов, 2015) с зонами перехода от континента к океану. В пределах этих зон в ходе эволюции происходила смена рифтового режима режимом формирования континентальной окраины. Именно здесь происходило накопление огромных масс фито- и зоопланктонного ОВ с элементами бентоса. Наиболее продуктивными являются зоны апвеллинга (подъем глубинных холодных вод к поверхности), где отмечается уникальная обогащенность отложений ОВ ($300 \text{ г } C_{\text{орг}} / \text{м}^2 \text{ в год}$), например, над континентальным шельфом западного побережья Американского и Африканского континентов. При этом процессе происходило внедрение богатых питательными солями растворов в бассейн седиментации, в результате чего наблюдалась вспышка развития планктона и другого биоса. Как считают Гольдберг и др. (1990), резкая обогащенность доманикитов МЭ обусловлена длительным соприкосновением осадков с морскими водами – источниками этих элементов, интенсивным диагенезом, в том числе сульфидообразованием, высокой сорбционной и консервирующей способностью органомонтмориллонитовых соединений. Именно в диагенезе в гуминовых кислотах помимо органических соединений, видимо концентрируются тяжелые металлы U, V, Cu, Ni и др. (Тиссо, Вельте, 1981).

О возможности массопереноса рудного и органического материала поровыми водами, отжимаемыми из глинистых пород с высоким содержанием ОВ в условиях геодинамических нагрузок, свидетельствуют

экспериментальные исследования по уплотнению горючих сланцев (кукерситов) и выделение из них поровых вод, значительно обогащенных МЭ (Абрамова, Абукова, 2015) (Рис. 2).

Рассчитанные коэффициенты концентрации (на всю массу Q_i и на минеральное вещество – золу Q_i^A), представляющие отношение содержаний элемента в сланцах к его кларку (К) в глинах (Виноградов, 1956), позволяют оценить процессы их концентрирования в сланцах. В табл. 1 нами приведены *типоморфные* элементы (по Ketris, Yudovich, 2009, это элементы, для которых $Q_i > K$) в сланцах различных регионов (по аналитическим данным (Клер и др., 1988 и др.).

Наиболее высокие содержания МЭ установлены для горючих сланцев Средней Азии. На Байсунском месторождении (палеоген) содержания большого количества элементов: Yb, Co, Be, Ni, V, Ag, Mo, Re (в расчете на сухое вещество сланца) превышают их кларки, причем величины Q_i достигают очень больших значений: для Re – 500, для Mo – 692, для Ag – 143. Общая сумма МЭ достигает

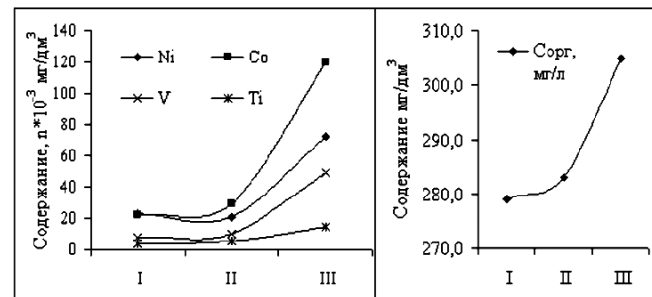


Рис. 2. Содержание рудных элементов и органических веществ в поровых водах, выделенных из горючих сланцев (Абрамова, Абукова, 2015). I — плавное повышение давления от 0 до 20 МПа при температуре 25°C; II — повышение давления до 40 МПа и температуры до 40°C с чередованием знакопеременных нагрузок; III — повышение давления до 60 МПа и температуры до 80°C с воздействием виброакустических колебаний от 5 до 60 кГц.

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

Табл. 1. Классификация типоморфных МЭ в сланцах различных регионов (Шпирт, Пунанова, 2012). Примечания. Жирным шрифтом выделены типоморфные элементы в расчете на минеральное вещество сланцев практически всех бассейнов: Mo, Ag; курсивом – многих: Sc, Pb. МЭ показаны в порядке возрастания величины Q_i и Q_i^A .

5-7 кг/т. Несколько ниже, но также очень высоки величины Q_i для сузакского сланца (Таджикистан, ордовик). В этих сланцах содержания Zn, V, Ni, Ag и Mo также значительно выше кларков. Максимальные величины Q_i характерны для Ag – 71 и Mo – 461. Сланцы Украины и Белоруссии содержат меньшее количество типоморфных элементов в расчете на сухое вещество, а сланцы Новодмитровского месторождения вообще таких не обнаруживают. При пересчете на золу (минеральное вещество) большее количество МЭ попадает в ранг типоморфных, т.к. величины Q_i^A становятся значительно выше. Так, на Байсунском месторождении Q_i^A для Mo составляет 1225, для Ag – 253, для Re – 885, а в сланцах из сузакского горизонта величины Q_i^A равны для Mo 816, а для Ag 126. Содержания Re также очень высоки (в золе и на сухой вес) в кукуритах Прибалтики и горючих юрских сланцах Волжско-Печорской провинции, достигая величин соответственно 885 и 500 (Q_i^A) (Шпирт, Пунанова, 2012).

Изучение Ю.Н. Заниным и др. (2015) глинисто-кремнистых разностей пород верхнеюрско-нижнемелового возраста *баженовской свиты* Западно-Сибирского НГБ показало в них повышенные концентрации (в г/т): Au (0,035-0,02), Pt (0,013-0,005), Ni (336,7, что в 5,3 раза превышает встречающиеся значения для обычных глинистых пород), Mo (264,5, превышение в 9 раз), Co (30,3, превышение в 2,6 раза), U (66,5), Th (5,0), K (0,81). Исследованные отложения сланцев характеризуются наиболее высоким содержанием органического углерода и пирита, как показателями восстановительного режима, при пониженном содержании глинистого материала и являются металлоносными.

В настоящее время проводятся геохимические исследования по изучению

высокоуглеродистых пород *куонамской горючесланцевой* формации глинисто-карбонатного и кремнисто-карбонатно-глинистого состава, развитой на востоке Сибирской платформы в разрезе кембрийской части осадочного чехла. Установлено, что горючие сланцы характеризуются высоким содержанием МЭ: Mo, U, Cu, V, Ni, Co, Cr, Sr, Ba и др., и могут рассматриваться как комплексное энергетическое и минеральное сырьё (Зуева и др., 2015). Авторы приводят высокие цифры содержания V. Геохимический фон пород этой толщи по V оценивается в 220 г/т. В высокоуглеродистых породах бороулахского горизонта содержание V составляет 2277 г/т. Средние концентрации V, Ni, и Mo достигают, соответственно, 1500, 230 и 100 г/т, повышаясь в бороулахском «металлоносном» горизонте примерно в полтора раза. В краевой части прогиба (р. Джелинда) средние концентрации этих же металлов, соответственно, равны 811, 123 и 96 г/т.

Приведем подсчитанные нами концентрации МЭ в золах нефтидов, генерированных *доманикитами*, и в самих сланцевых толщах *доманика* Восточно-Европейской платформы, которые являются промышленным объектом комплексного освоения УВ сырья и металлов. Керогеновые фракции глинисто-сланцевых доманиковых формаций Урало-Поволжья несут высокую нагрузку в плане рудоносности (Рис. 3).

Нами проведен сравнительный анализ распределения средних содержаний МЭ в сланцах Кендерлыкского месторождения Республики Казахстан с составом МЭ в

сланцевых месторождениях бывшего СССР (по аналитическим данным В.Р. Клера и др., 1988) и кларковыми содержаниями элементов в глинистых породах (Рис. 4).

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

Сопоставление содержаний МЭ в сланцах различного возраста показывает, что четкой связи с возрастом сланценосных формаций выявить не удастся. Это объясняется влиянием других факторов, а именно фаціальным типом осадков и геоструктурным положением сланценосного бассейна. Максимальное содержание МЭ в горючих

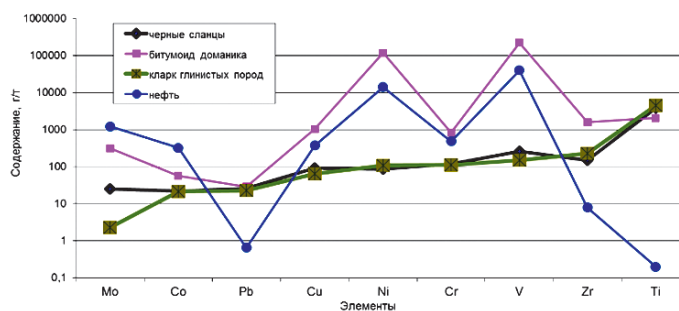


Рис. 3. Сопоставление распределения МЭ в золе битумоидов и нефтей доманика Волго-Урала (по аналитическим материалам Справочник..., 1998) с черными сланцами мира (Шпирт, Пунанова, 2012) и кларками глинистых пород (Виноградов, 1956) (ранжировано по кларковым содержаниям элементов в глинистых породах)

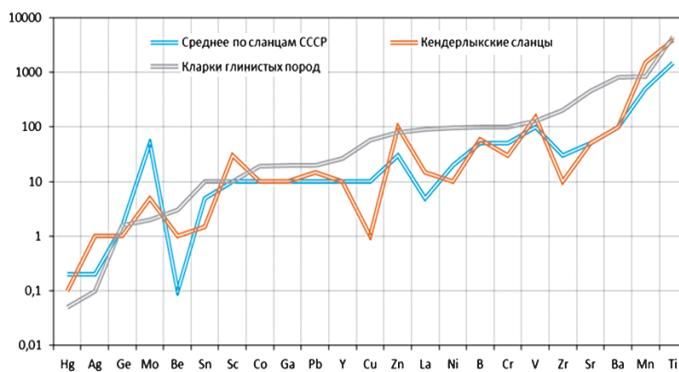


Рис. 4. Сравнение усредненных содержаний микроэлементов (г/т) в сланцах бывшего СССР, кендерлыкских сланцах Республики Казахстан и кларков глин (Виноградов, 1956), кривые ранжированы по кларкам глинистых пород

сланцах часто приурочено к платформенным формациям (битуминозным породам доманика Русской платформы, баженовской свите Западной Сибири), однако и некоторые глинисто-сланцевые формации геосинклинальных областей также могут быть обогащены МЭ (Байсунское месторождение Узбекистана, сузакские сланцы Таджикистана). Такая приуроченность повышенных концентраций МЭ в каустобиолитах связана с тем, что именно в указанных бассейнах или их частях создавались благоприятные возможности как для сингенетичного (с максимальным проявлением транспортных, ресурсных, барьерных, средообразующих и других функций живого и ОБ), так и для эпигенетичного (температурные, гидротермальные, геодинамические) накопления МЭ в изученных каустобиолитах (Patterson et al., 1987; Mossman et al., 2005; Шпирт, Пуланова, 2012).

Обогащенность черных и горючих сланцев МЭ (для некоторых элементов содержание выше 100 г/т) подтверждают детализированные усредненные данные по 36 МЭ (Рис. 5, табл. 2).

В последние годы особое внимание уделяется оценке объемов экологически опасного загрязнения окружающей среды ртутью и ее соединениями, образующимися в результате добычи сланцев, углей, нефтей и их переработки. Соединения ртути являются одними из наиболее экологически опасных среди других потенциально токсичных МЭ, причем объемы поступления ртути в окружающую среду во многом зависят от её содержания в исходном сырье. По сравнению с другими каустобиолитами, зола нефтей является наиболее богатой МЭ (Wilhelm et al., 2007). Важно подчеркнуть, что ртуть является практически единственным элементом, типоморфным во всех видах каустобиолитов, т. е. содержание ртути, как на

сухое вещество, так и на золу каустобиолитов значительно превышает кларк. Выявленное обстоятельство свидетельствует о широкой распространенности ртути в природе и важности оценки ее количеств.

Наибольшее число исследований по оценке поведения ртути при сжигании твердых и жидких топлив выполнено в США по программе защиты окружающей среды от опасного влияния соединений ртути (Kelly et al., 2003) и др. Выброс ртути в атмосферу при сжигании нефтей может составить $1,0 \times 10^{-3}$ г/т. Выявленное обстоятельство свидетельствует о широкой распространенности ртути в природе и важности оценки ее количеств. Оценки средних содержаний (кларк) ртути в нефтях месторождений земного шара, приводимые в литературе, колеблются в широком интервале (от $>0,001$ до 2 г/т). Такой большой диапазон рассчитанных средних концентраций ртути в нефтях объясняется различной чувствительностью и точностью методов анализа, применяемых для количественного определения ртути и другими факторами (Shpirt, Punanova, 2011). Возможно, имелись ошибки в определении содержаний ртути вследствие вероятных её потерь во время транспортировки по трубопроводам из-за частичного улетучивания металлической ртути или перехода в стенки трубопроводов при взаимодействии с металлическим железом. Выполненные исследования позволяют сделать вывод, что ртуть присутствует в нефтях в виде обладающих высокой летучестью высокодисперсных капель металлической ртути, как основной формы ее летучих соединений, диалкилов ртути, а также нелетучих сульфидов и химических соединений в асфальтенах, которые могут быть основным её компонентом в некоторых нефтях. В нефти обнаружена также самородная ртуть, ее амальгамы и минерал альтмаркит (Hg, Pb) (Wilhelm, 2001). Даже по самой низкой оценке среднего содержания ртути в нефти при расчете на минеральное вещество оно во много раз выше, чем в осадочных породах и земной коре (Шпирт, Пуланова, 2015).

Естественная радиоактивность каустобиолитов обусловлена содержанием в них так называемых естественных радионуклидов (ЕРН): урана, тория, изотопа ^{40}K и продуктов радиоактивного распада Th, U, в первую очередь, радия и газообразного радона. Из всех ЕРН горючих и черных сланцев наибольшая информация имеется по U, который заметно накапливается в этих сланцах и, несомненно, является для них типоморфным (характеристическим) элементом (Shpirt, Punanova, 2015).

Среднее содержание U в черных сланцах 8-13 г/т, а аномально высокими считаются концентрации более 25 г/т. При этом «молодые» черные сланцы (фанерозоя) отличаются более высокой концентрацией U по сравнению с

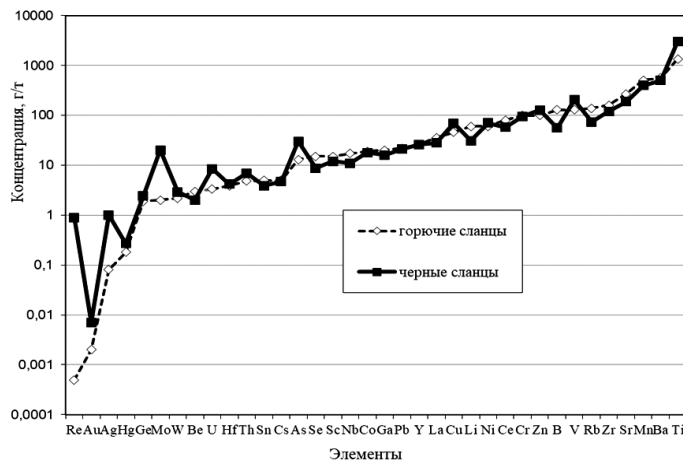


Рис. 5. Сравнение микроэлементов в черных и горючих сланцах (ранжировано по содержанию МЭ в горючих сланцах)

Объект исследования	Концентрация микроэлементов в сланцах (по декадам), г/т						
	< 0, 01	0,01–0,1	0,1–1,0	1,0–10	10–100	100–1000	> 1000
Черные сланцы	Au		Hg, Re, Ag	Ge, W, Be, U, Hf, Th, Sn, Cs, Se	Sc, Nb, Co, Ga, Pb, Y, Mo, As, La, Li, Cu, Ce, B, Rb, Ni, Cr	Zr, Sr, Zn, V, Mn, Ba	Ti
Горючие сланцы	Re, Au	Ag	Hg	Ge, Mo, W, Be, U, Hf, Th, Sn, Cs	As, Se, Sc, Nb, Co, Ga, Pb, Y, La, Cu, Li, Ni, Ce, Cr, Zn	B, V, Rb, Zr, Sr, Mn, Ba	Ti

Табл. 2. Распределение усредненных данных по содержанию МЭ в сланцах

ЕРН	Уголь	Черные сланцы *	Горючие сланцы	Осадочные породы	Земная кора**
U	1,9/0,6	9,9/3,1	3,2/1,0	3,0–3,4	2,5–3,0
Th	3,3/0,4	7,8/0,9	12/1,4	7,7–9,9	8–13
Ra	–	–	–	–	10 ⁻⁶

Табл. 3. Содержание ЕРН в каустобиолитах и осадочных породах. Примечание. В числителе – содержание, г/т, в знаменателе – отношение содержаний в каустобиолитах и осадочных породах. *Ketris, Yudovich, 2009; **Виноградов, 1956.

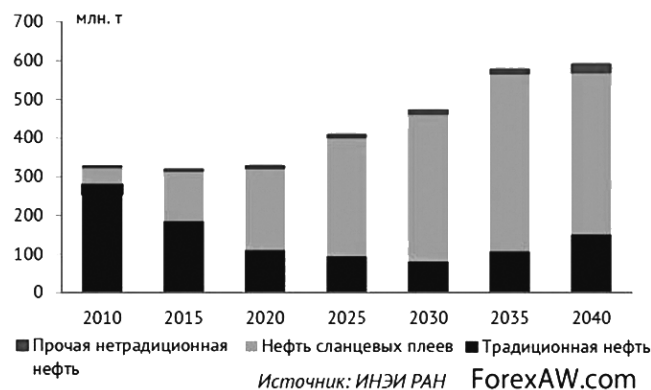


Рис. 6. Прогноз добычи нефти сланцевых месторождений ИНЭИ РАН. http://economic-definition.com/Energy/Slancevaya_neft_Shale_oil_eto.html

докембрийскими. В горючих сланцах содержание Th и U соответственно 12 и 3,2 г/т (Табл. 3). Содержания U в нефтях обычно изменяются для различных месторождений или их участков в интервале от $4 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ г/т, и на их величину, вероятно, влияли геологические процессы их формирования, связанные с окислением, потерей легких фракций и др. Выявлена отчетливая тенденция увеличения содержания U с ростом плотности нефти и количества в ней смол и асфальтенов. Следовательно, в расчете на всю массу каустобиолита содержание ЕРН, в частности урана, существенно меньше в нефтях по сравнению с твердыми горючими ископаемыми. Однако при расчете на минеральное вещество нефтей, пропорциональное их зольности, эти показатели несильно отличаются друг от друга. Например, при зольности 0,1% максимальные концентрации урана в золе нефтей могут достигать 5 г/т. При переработке каустобиолитов могут получаться продукты с повышенной радиоактивностью по сравнению с исходными (Ketris, Yudovich, 2009).

Заключение

Таким образом, во всем мире остается приоритетной разработка сланцевых формаций методом горизонтального бурения с применением ГРП для улучшения экономических показателей. Следует учесть, что по данным ИНЭИ РАН запасы сланцевой нефти в 4 раза больше, чем запасы нефтяных месторождений, так как сланцы содержат до 70-80% органического вещества (Рис. 6) (http://economic-definition.com/Energy/Slancevaya_neft_Shale_oil_eto.html).

Однако, при всех отмеченных плюсах не стоит недооценивать негативные экологические последствия применения ГРП в связи с высокими содержаниями в сланцах и нефтях V, Ni, Mo, Sc, Ti, Zn, Ag, U, Re, Hg, U, As и других МЭ. С одной стороны, производителям и ученым

стоит задуматься о тех невозвратных потерях ценных промышленно значимых металлов, которые происходят из-за отсутствия рентабельной и экономически эффективной технологии их добычи из нефтидов, а с другой стороны, при ГРП возможно попадание потенциально токсичных элементов как из сланцев, так и из содержащихся в них углеводородов в скважинное оборудование и окружающую среду. В связи с этим, для учета экологической ситуации участков сланцевых плевов, вводимых в разработку, и принятия решений о комплексной технологии переработки сланцев с извлечением газа, нефти и металлов, необходимо проведение дополнительных исследований по оценке микроэлементного состава как сланцевых отложений, так и нефтидов, содержащихся в них.

Литература

- Абрамова О.П., Абукова Л.А. Глинистые толщи осадочных бассейнов – генераторы нефтидо- и рудообразующих флюидов. *Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всерос. науч.-практич. конф.* Отв. ред. А.Ф. Сафронов. Якутск: Ахсаан. 2015. С. 9-11.
- Аверьянова О.Ю. Нефтегазовые системы сланцевых материнских формаций. Автор. дисс. канд. геол.-мин. наук. Санкт-Петербург. 2015. 25 с.
- Виноградов А.П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. *Геохимия*. 1956. № 1. С. 6-52.
- Гольдберг И.С., Мицкевич А.А., Лебедева Г.В. Углеводородно-металлоносные провинции мира, их формирование и размещение. Проблемы оценки ресурсов и комплексного освоения природных битумов, высоковязких нефтей и сопутствующим им металлов. Л.: ВНИГРИ. 1990. С. 49-60.
- Двенадцатова Т.И. Экологическая изнанка сланцевой революции: риски, запреты и перспективы. *Нефть, Газ и Право*. 2015. № 6. С. 36-46.
- Дмитриевский А.Н., Высоцкий В.И. Сланцевый газ – новый вектор развития мирового рынка углеводородного сырья. *Газовая промышленность*. 2010. № 8. С. 44-47.
- Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г. Закономерности распределения некоторых элементов в различных типах пород баженновской свиты. *Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всерос. науч.-практич. конф.* Отв. ред. А.Ф. Сафронов. Якутск: Ахсаан. 2015. С. 128-132.
- Зуева И.Н., Чалая О.Н., Каширцев В.А., Глязнецова Ю.С. Калинин А.И. О возможности использования высокоуглеродистых пород куонамской формации как комплексного минерального сырья. *Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всерос. науч.-практич. конф.* Отв. ред. А.Ф. Сафронов. Якутск: Ахсаан. 2015. С. 133-137.
- Иванов Н.А. Сланцевая Америка: энергетическая политика США и освоение нетрадиционных нефтегазовых ресурсов. М.: Магистр. 2014. 304 с.
- Клер В.Р., Ненахова Ф.Я., Сапрыкин Ф.Я. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. М.: Наука. 1988. 256 с.
- Оздоев С.М., Цирельзон Б.С. Горючие сланцы Казахстана. *Нефть и газ*. 2014. № 1. С. 25.
- Сафронов А.Ф. Апвеллинг как один из факторов формирования горючесланцевых формаций. *Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всерос. науч.-практич. конф.* Отв. ред. А.Ф. Сафронов. Якутск: Ахсаан. 2015. С. 63-68.
- Справочник по геохимии нефти и газа. Под ред. С.Г. Неручева. СПб: Недра. 1998. 576 с.
- Суханов А.А., Якуцени В.П., Петрова Ю.Э. Оценка перспектив промышленного освоения металлоносного потенциала нефтей и возможные пути его осуществления. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 2012. Т. 7. № 4. http://www.ngtp.ru/rub/9/56_2012.pdf
- Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир. 1981. 501 с.
- Уров К., Сумберг А. Характеристика горючих сланцев и

сланцеподобных пород известных месторождений и проявлений. Таллин: Валгус. 1992. 63 с.

Шпирт М.Я., Пунанова С.А. Микроэлементы каоустобиолитов и сланцев: проблемы их генезиса и промышленного использования. *Геохимия*. 2009. № 2. С. 216-224.

Шпирт М.Я., Пунанова С.А. Микроэлементы каоустобиолитов. Проблемы генезиса и промышленного использования. Saarbrücken, Germany: Изд.-во Lambert Academic Publishing. 2012. 367 с.

Шпирт М.Я., Пунанова С.А., Мухаметшин Р.З., Нукунов Д. Сланцевые толщи и нефти как источник получения углеводородов и металлов. *Межд. научно-практ. конф. «Особенности разведки и разработки месторождений нетрадиционных углеводородов»*. Казань. 2015. С. 80-82.

Шпирт М.Я., Пунанова С.А. Ртуть в каоустобиолитах: накопление, захоронение и геоэкология. *Материалы Межд. конф. «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр»*. Кыргызстан, Бишкек. 2015. С. 158-159.

Шпирт М.Я., Пунанова С.А. Нефти и сланцы как источник промышленного получения потенциально ценных элементов. *Нефтяное хозяйство*. 2017. № 4. С. 58-62.

Юрова М.П. Особенности разработки сланцевых углеводородов США (на примере формаций Баккен, Игл Форд, Барнетт, Хайнесвилл, Файеттевилл, Маршеллус). *Георесурсы*. 2016. Т. 18. № 1. С. 38-45.

Якуцени С.П. Распространенность углеводородов, обогащенных тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. СПб: Недра. 2005. 372 с.

Якуцени С.П. Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 2010. Т. 5. № 2. http://www.ngtp.ru/rub/7/30_2010.pdf

Яраханова Д.Г. Применение горизонтальных скважин для добычи трудноизвлекаемых и нетрадиционных запасов углеводородов. *Матер. Межд. науч.-практ. конф. «Трудноизвлекаемые и нетрадиционные запасы углеводородов: Опыт и прогнозы»*. Казань. 2014. С. 400-402.

Johnson R.C., Birdwell J.E., Mercier T.J., Brownfield M.E. Geology of Tight Oil and Potential Tight Oil Reservoirs in the Lower Part of the Green River Formation, Uinta, Piceance, and Greater Green River Basins, Utah, Colorado, and Wyoming. Scientific Investigations Report 2016. Geological Survey, Reston, Virginia. U.S. 2016. 75 p.

Kelly W.R., Long S.E., Mann J.L. Determination of mercury in SRM crude oils and refined products by isotope dilution cold vapor ICP-MS using closed-system combustion. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. No. 376. Pp. 753-758.

Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for carbonaceous

biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. Coal. Geol.* 2009. V. 78. No. 2. Pp. 135-148.

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

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

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

Shpirt M. Ya., Punanova S.A. Accumulation of Mercury in Petroleum, Coal, and Their Conversion Products. *Solid Fuel Chemistry*. 2011. No. 5. Pp. 330-336.

Shpirt M. Ya., Punanova S.A. Radioactive Elements of Solid Fossil Fuels. Buck of Abstracts. *27-th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2015)*. Prague (Praha), Czech Republic. 2015. P. 504.

Wilhelm S.M. Estimate of Mercury Emissions to the Atmosphere from Petroleum. *Environmental Science and Technology*. 2001. 35 (24). Pp. 4704-4710.

Wilhelm S.M., Liang L., Cussen D., Kirchgessner D.A. Mercury in crude oil processed in the United States (2004). *Environmental Science and Technology*. 2007. V. 41. No. 13. Pp. 4509-4514.

Сведения об авторах

Светлана Александровна Пунанова – кандидат геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник
Институт проблем нефти и газа РАН
Россия, 119333, Москва, ул. Губкина, д. 3.
Тел: +7 (499) 135 72 21; e-mail: punanova@mail.ru

Дауит Нукунов – кандидат тех. наук, зам. директора
по научной работе
ТОО «Kaz-Waterhunters»
130000, Республика Казахстан, Мангистауская область,
Актау, 6 мкр., д. 8, оф. № 202

Статья поступила в редакцию 22.06.2017;

Принята к публикации 27.07.2017;

Опубликована 30.08.2017

IN ENGLISH

The Question of Environmental Consequences at Horizontal Drilling of Shale Formations in Connection with Their Enrichment with Microelements

S.A. Punanova^{1*}, D. Nukenov²

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

²ТОО «Kaz-Waterhunters», Aktay, Kazakhstan

*Corresponding author: Svetlana A. Punanova, e-mail: punanova@mail.ru

Abstract. Priority directions of horizontal drilling in shale formations in the USA (Bakken, Barnett, Monterey, etc.) are considered. Growth and further development of this type of drilling in the territory of shale plays of the USA and other countries, as well as productive horizons of the Western Siberia, was noted. With a fairly detailed coverage in the domestic and foreign literature of all the pros and cons of shale horizontal drilling projects, and in particular the negative environmental consequences of hydraulic fracturing, the problem associated with the high content of metals and nonmetals in shales and oils is practically not considered. A significant number of them belong to the category of potentially toxic microelements, dangerous for the habitat. The article presents the average trace elements content in the combustible and black shale from various basins of the world, the concentrations of a number of elements markedly exceeding in shale

the clark content of clay rocks. High concentrations of a number of elements in the Kenderlik shale of the Republic of Kazakhstan, domanic deposits of the Volga-Ural oil and gas basin are shown, as well as some features of the distribution of radioactive elements and mercury in oils and shales. The release of toxic elements significantly increases with the thermal impact on the formation and some processes of hydrocarbon processing. In the case of hydraulic fracturing, it is possible that toxic elements from both shales and from the naphthides contained in them could be discharged to the environment. In the course of horizontal drilling, as with any other processes of impact on the reservoir, additional studies should be conducted to assess the microelements composition of the shale formations and the hydrocarbons contained therein for monitoring environmental processes.

Keywords: horizontal drilling, ecology, shale formations,

microelements, potentially toxic elements, radioactive elements, mercury

For citation: Punanova S.A., Nukenov D. The Question of Environmental Consequences at Horizontal Drilling of Shale Formations in Connection with Their Enrichment with Microelements. *Georesursy = Georesources*. 2017. V. 19. No. 3. Part 1. Pp. 239-248. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.19.3.15>

References

- Abramova O.P., Abukova L.A. Clay sediments of sedimentary basins are generators of naphtho- and ore-forming fluids. *Black shales: geology, lithology, geochemistry, significance for the oil and gas complex, prospects for using as an alternative hydrocarbon raw material: Proc. All-Russian Sci. and Pract. Conf.* Ed. A.F. Safronov. Yakutsk: Akhsaan. 2015. Pp. 9-11. (In Russ.)
- Aver'yanova O.Yu. Oil and gas systems of shale matenal formations. *Avtor. diss. kand. geol.-min. nauk* [Abstract Cand. geol. and min. sci. diss.]. St. Petersburg. 2015. 25 p. (In Russ.)
- Dvenadtsatova T.I. The ecological back of the shale revolution: risks, bans and prospects. *Neft', Gaz i Pravo*. 2015. No. 6. Pp. 36-46. (In Russ.)
- Dmitrievskii A.N., Vysotskii V.I. Shale gas: a new vector in the development of worldwide market of hydrocarbon raw materials]. *Gazovaya promyshlennost' = Gas industry*. 2010. No. 8. Pp. 44-47. (In Russ.)
- Gol'dberg I.S., Mitskevich A.A., Lebedeva G.V. Hydrocarbon-metalliferous world regions, its formation and localization. Problems of resource assessment and integrated development of natural bitumen, high-viscosity oils and related metals. Leningrad: VNIGRI. 1990. Pp. 49-60. (In Russ.)
- Ivanov N.A. Shale America: US energy policy and the development of non-traditional oil and gas resources. Moscow: Magistr. 2014. 304 p. (In Russ.)
- Johnson R.C., Birdwell J.E., Mercier T.J., Brownfield M.E. Geology of Tight Oil and Potential Tight Oil Reservoirs in the Lower Part of the Green River Formation, Uinta, Piceance, and Greater Green River Basins, Utah, Colorado, and Wyoming. Scientific Investigations Report 2016. Geological Survey, Reston, Virginia. U.S. 2016. 75 p.
- Kler V.R., Nenakhova F.Ya., Saprykin F.Ya. et al. Metallogeny and geochemistry of coal-bearing and shale-bearing strata of the USSR. Regularities of concentration of elements and methods of their study. Moscow: Nauka Publ. 1988. 256 p. (In Russ.)
- Kelly W.R., Long S.E., Mann J.L. Determination of mercury in SRM crude oils and refined products by isotope dilution cold vapor ICP-MS using closed-system combustion. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. No. 376. Pp. 753-758.
- Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. Coal. Geol.* 2009. V. 78. No. 2. Pp. 135-148.
- Mossman D.J., Gauthier-Lafaye F., Jackson S. Black shales, organic matter, ore genesis and hydrocarbon generation in the Paleoproterozoic Franceville Series, Gabon. *Precambrian Research*. 2005. Vol.137. Issues 3-4. Pp. 253-272.
- Nemec R. Thriving in a Major U.S. Shale Play the Bakken Unpacked. *Pipeline and Gas Journal*. November, 2016. Pp. 56-60.
- Ozdoev S.M., Tsirel'tson B.S. Oil shale of Kazakhstan. *Neft' i gaz = Oil and gas*. 2014. No. 1. Pp. 25. (In Russ.)
- Patterson J.H., Dale L.S., Fardy I.J. et al. Characterisation of trace elements in Rundle and Condor oil shales. *Fuel*. 1987. No. 3. Pp. 319-322.
- Safronov A.F. Upwelling as a one of the factors for the formation of oil shale strata. *Black shales: geology, lithology, geochemistry, significance for the oil and gas complex, prospects for using as an alternative hydrocarbon raw material: Proc. All-Russian Sci. and Pract. Conf.* Ed. A.F. Safronov. Yakutsk: Akhsaan. 2015. Pp. 63-68. (In Russ.)
- Spravochnik po geokhimii nefi i gaza [Guide on the geochemistry of oil and gas]. Ed. S.G. Nerucheva. St.Petersburg: Nedra Publ. 1998. 576 p. (In Russ.)
- Sukhanov A.A., Yakutseni V.P., Petrova Yu.E. Metalliferous potential of oils – assessment of development prospects and possible ways of implementation. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika*. 2012. Vol. 7. No. 4. http://www.ngtp.ru/rub/9/56_2012.pdf (In Russ.)
- Shpirt M. Ya., Punanova S.A. Accumulation of Mercury in Petroleum, Coal, and Their Conversion Products. *Solid Fuel Chemistry*. 2011. No. 5. Pp. 330-336.
- Shpirt M. Ya., Punanova S.A. Radioactive Elements of Solid Fossil Fuels. Buck of Abstracts. *27-th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2015)*. Prague (Praha), Czech Republic. 2015. P. 504.
- Shpirt M. Ya., Punanova S.A. Microelements of caustobioliths and shales: problems of their genesis and industrial use. *Geokhimiya = Geochemistry*. 2009. No. 2. Pp. 216-224. (In Russ.)
- Shpirt M. Ya., Punanova S.A. Mikroelementy kaustobiolitov. Problemy genesis i promyshlennogo ispol'zovaniya [Microelements of caustobioliths. Problems of genesis and industrial use]. Saarbrucken. Germany: Lambert Academic Publishing. 2012. 367 p. (In Russ.)
- Shpirt M. Ya., Punanova S.A., Mukhametshin R.Z., Nukenov D. Shale strata and oil as a source of hydrocarbons and metals. *Mezhd. nauchno-prakt. konf. «Osobennosti razvedki i razrabotki mestorozhdenii netraditsionnykh uglvododorodov»* [Conf. "Features of exploration and development of deposits of non-traditional hydrocarbons"]. Kazan. 2015. Pp. 80-82. (In Russ.)
- Shpirt M. Ya., Punanova S.A. Mercury in caustobioliths: accumulation, burial and geoecology. *Mat. Mezhd. konf. «Resursovosproizvodnyashchie, malootkhodnye i prirodookhrannye tekhnologii osvoeniya nedr»* [Proc. Int. Conf. "Resource-reproducing, low-waste and nature protection technologies for subsoil development"]. 2015. Kyrgyzstan, Bishkek. Pp. 158-159. (In Russ.)
- Shpirt M. Ya., Punanova S.A. Oils and combustible shales as a raw for potentially trace elements producing. *Neftyanoe khozyaistvo = Oil industry*. 2017. No. 4. Pp. 58-62. (In Russ.)
- Tisso B., Vel'te D. Formation and distribution of oil. Moscow: Mir Publ. 1981. 501 p. (In Russ.)
- Urov K., Sumberg A. Characteristics of oil shale and shale-like rocks of known deposits and occurrence. Tallinn: Valgus. 1992. 63 p. (In Russ.)
- Vinogradov A.P. Regularities of distribution of chemical elements in the Earth's crust. *Geokhimiya = Geochemistry*. 1956. No. 1. Pp. 6-52. (In Russ.)
- Wilhelm S.M. Estimate of Mercury Emissions to the Atmosphere from Petroleum. *Environmental Science and Technology*. 2001. 35 (24). Pp. 4704-4710.
- Wilhelm S.M., Liang L., Cussen D., Kirchgessner D.A. Mercury in crude oil processed in the United States (2004). *Environmental Science and Technology*. 2007. V. 41. No. 13. Pp. 4509-4514. Yurova M.P. The Prospects and Opportunities to Use Coal Bed Methane as Unconventional Energy Source. *Georesursy = Georesources*. 2016. V. 18. No. 4. Part 2. Pp. 319-324. DOI: 10.18599/grs.18.4.10
- Yakutseni S.P. The abundance of hydrocarbons enriched with heavy element-impurities. Assessment of environmental risks. St.Petersburg: Nedra Publ. 2005. 372 p. (In Russ.)
- Yakutseni S.P. Deep zoning in concentration of heavy elements-admixtures in hydrocarbons. *Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika*. 2010. Vol. 5. No. 2. http://www.ngtp.ru/rub/7/30_2010.pdf (In Russ.)
- Yarahanova D.G. The use of horizontal wells for extraction of hard-to-recover and non-traditional hydrocarbon reserves. *Proc. Int. Sci. and Pract. Conf. «Hard-to-recover and unconventional hydrocarbon reserves: Experience and prospects»*. Kazan. 2014. Pp. 400-402. (In Russ.)
- Zanin Yu.N., Zamirailova A.G., Eder V.G. Regularities in the distribution of some elements in different types of rocks of the Bazhenov suite. *Black shales: geology, lithology, geochemistry, significance for the oil and gas complex, prospects for using as an alternative hydrocarbon raw material: Proc. All-Russian Sci. and Pract. Conf.* Ed. A.F. Safronov. Yakutsk: Akhsaan. 2015. Pp. 128-132. (In Russ.)
- Zueva I.N., Chalaya O.N., Kashirtsev V.A., Glyaznetsova Yu.S., Kalinin A.I. Possibilities of using high-carbon rocks of the Cuonom formation as a complex mineral raw material. *Black shales: geology, lithology, geochemistry, significance for the oil and gas complex, prospects for using as an alternative hydrocarbon raw material: Proc. All-Russian Sci. and Pract. Conf.* Ed. A.F. Safronov. Yakutsk: Akhsaan. 2015. Pp. 133-137. (In Russ.)

About the Authors

Svetlana A. Punanova – PhD (Geology and Mineralogy), Lead Researcher, Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences

Russia, 119333, Moscow, Gubkin str., 3

Tel: +7(499) 135-72-21, e-mail: punanova@mail.ru

Davit Nukenov – PhD (Engineering), Deputy Director for Research, TOO Kaz-Waterhunters

130000, Kazakhstan, Mangystau region, Aktau, 6 md., 8, off. No. 202

Manuscript received 22 June 2017; Accepted 27 July 2017;

Published 30 August 2017