

логении. Гипергенно преобразованные нефти и генетически связанные с ними природные битумы отличаются высокими, вплоть до промышленных, концентрациями МЭ и создают металлогенические провинции ванадиевого типа. Совокупность рассмотренных геохимических характеристик и генетическая диагностика флюидов являются основой прогноза их качественного состава и фазового состояния, а также способствует совершенствованию методов оценки перспектив нефтегазоносности. Существование нефтей с различной металлогенией, таким образом, связано с составом исходного ОВ и с вторичными процессами преобразования УВ флюидов в ходе геологической истории развития НГБ.

Доклад подготовлен в рамках выполнения государственного задания: тема «Фундаментальные проблемы геологии, геохимии и гидрогеологии нефтегазовых осадочных бассейнов. Обоснование значимых факторов эффективного прогноза крупных скоплений УВ в неструктурных условиях», АААА-А-16-116022510269-5.

Библиографические ссылки

1. Пунанова С. А. Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М.: Недра, 1974. 218 с.

2. Бабаев Ф. Р., Пунанова С. А. Геохимические аспекты микроэлементного состава нефтей. М.: ООО «Изд. Дом Недра», 2014. 181 с.

3. Пунанова С. А. Микроэлементы нафтидов в процессе онтогенеза углеводородов в связи с нефтегазоносностью: дисс. ... д-ра геол.-мин. наук. М., 2017. 288 с.

4. Юдович Я. Э. Геохимия ископаемых углей. Л.: Наука, 1978. 264 с.

5. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в чёрных сланцах. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. 304 с.

6. Пунанова С. А. Геохимические особенности распределения микроэлементов в нафтидах и металлоносность осадочных бассейнов // Геохимия. 1998. № 9. С. 959–972.

УДК 550.4:662.8

РУДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СЛАНЦЕВЫХ ФОРМАЦИЙ И ВОЗМОЖНЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ

С. А. Пунанова

Институт проблем нефти и газа РАН,
ул. Губкина 3, 119333 Москва, Российская Федерация; punanova@mail.ru

Сланцы являются породами смешанного литологического состава, состоят из алевритовой и пелитовой фракций, обладают сланцеватостью и высоким содержанием органического вещества (ОВ). Проницаемость сланцев, как правило, ниже 1 мД, минимально 0,01–0,001 мД. Чёрные сланцы – тонкоплитчатые тонкозернистые осадочные породы чёрного или бурого цвета, ОВ (от 8 до 20 %) сапропелевого типа значительной стадии преобразования. Количество глинистой фракции, как правило, не превышает 30 % объёмных. При содержании ОВ ниже 8 % чёрные сланцы переходят в разряд обычных глинистых или глинисто-карбонатных пород. Именно чёрные сланцы, называемые ещё доманикитами, по представлениям геохимиков – типичные нефтематеринские свиты. В мире известны многочисленные аналоги классического типа черносланцевых нефтематеринских формаций: доманикиты – доманиковый горизонт (среднефранский ярус верхнего девона) Волго-Уральского и Тима-

но-Печорского НГБ; баженыты – верхнеюрско-нижнемеловые отложения баженовской свиты или её возрастных аналогов в Западной Сибири, киммерийские глины бассейна Северного моря, менилитовые сланцы олигоценового возраста Северо-Предкарпатского НГБ в Польше и западной Украине, в США свиты Баккен, Барнетт, формации Грин Ривер бассейна Юинта, свита Монтерей (кремнистые глины Калифорнийского бассейна), свита Ла Луна Маракайбо (Венесуэла) и др. Горючие сланцы на современном этапе их развития – слабо преобразованные аналоги будущих нефтематеринских отложений, характеризующиеся высокими концентрациями ОВ – до 80 %. 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.

Рудные элементы сланцевых формаций. Оценим более детально содержание МЭ в чёрных и горючих сланцах на примере отдельных регионов. В ОВ доманиковых отложений Волго-Урала концентрации металлов достигают промышленных рудных значений (в мг/кг): V – 1 400–1 700, Ni – 1 200–1 435; Cu – 7,3; Cr – 5,8; Mo – 2,2; Co – 0,4; Pb – 0,2 [1]. Подсчитанные нами концентрации МЭ в золах нафтидов, генерированных доманикитами, и в самих сланцевых толщах доманика Восточно-Европейской платформы, которые являются промышленным объектом комплексного освоения УВ сырья и металлов, свидетельствуют о том, что керогеновые фракции глинисто-сланцевых доманиковых формаций Урало-Поволжья несут высокую нагрузку в плане рудоносности [2].

Проведённое сравнение распределения средних содержаний МЭ в сланцах Кендерлыкского месторождения (республика Казахстан) с составом МЭ в сланцевых месторождениях бывшего СССР (по аналитическим данным [3]) и кларками элементов в глинистых породах показало, что кендерлыкские сланцы содержат большой комплекс элементов в повышенных концентрациях. Так, нами отмечено, что концентрации Ag, Hg, Mo, Sc, Mn, Zn, V, Ti в кендерлыкских сланцах более высокие по сравнению с кларками этих элементов в глинах. В сланцах этого месторождения содержания Ba, Zn и $V \geq 100$ мг/кг, концентрация Ti достигает 4 000, а Mn – 4 500 мг/кг. В горючих сланцах Байхожинского месторождения отмечается высокое содержание Re, широко применяемого в катализаторах и тугоплавких сплавах [2].

Анализ содержаний большой группы МЭ в сланцах формации Барнетт США (по аналитическим данным [4]) также указывает на высокие концентрации в них целого ряда токсичных элементов. Чётко проявляется бóльшая обогатённость МЭ глинистых отложений Нижнего и Верхнего Барнетта, характеризующихся высоким содержанием ОВ, по сравнению с известковистыми, обеднёнными ОВ разностями Среднего Барнетта. Концентрация основных порообразующих элементов составляет целые проценты (Fe, Ca, Si, Mg, Al, K, Ti, Sr), а содержание ряда ПТЭ приближается или превышает 100 мг/кг (Ni, Rb, V, Cr, Mn, Zn).

В глинисто-кремнистых разностях пород верхнеюрско-нижнемелового возраста баженовской свиты Западно-Сибирского НГБ (по данным [5]) содержатся повышенные концентрации (в мг/кг): 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 металло-

носными. Геохимические исследования высокоуглеродистых пород куонамской горючесланцевой формации глинисто-карбонатного и кремнисто-карбонатно-глинистого состава, развитой на востоке Сибирской платформы в разрезе кембрийской части осадочного чехла, показали, что они характеризуются высоким содержанием МЭ: Mo, U, Cu, V, Ni, Co, Cr, Sr, Ba и др., и могут рассматриваться как комплексное энергетическое и минеральное сырьё [6]. Геохимический фон пород этой толщи по V оценивается в 220 мг/кг. В высокоуглеродистых породах бороулахского горизонта содержание V составляет 2 277 мг/кг. Средние концентрации V, Ni и Mo достигают, соответственно, 1 500, 230 и 100 мг/кг, повышаясь в бороулахском «металлоносном» горизонте примерно в полтора раза. В краевой части прогиба (р. Джеллинда) средние концентрации этих же металлов, соответственно, равны 811, 123 и 96 мг/кг [6].

Сопоставление содержаний МЭ в сланцах различного возраста показывает, что чёткой связи с возрастом сланценосных формаций выявить не удаётся. Это объясняется влиянием других факторов, а именно фаціальным типом осадков и геоструктурным положением сланценосного бассейна. Максимальное содержание МЭ в 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) [7]. Такая приуроченность повышенных концентраций МЭ в каустобиолитах связана с тем, что именно в указанных бассейнах или их частях создавались благоприятные возможности как для сингенетического (с максимальным проявлением транспортных, ресурсных, барьерных, средообразующих и других функций живого и ОБ), так и для эпигенетического (температурные, гидротермальные, геодинамические) накопления МЭ в изученных каустобиолитах [8]. Детализированные усредненные данные по 36 МЭ, приведённые в табл., подтверждают повышенные концентрации МЭ в чёрных и горючих сланцах (содержание многих рудных элементов выше 100 мг/кг). Содержание следующих рудных элементов выше, чем кларки глин – в сланцах: Республики Беларусь – Zn, Cu, Pb, Co, Mo, V; Польши – Zr, Zn, Cu, Pb, Mo, Ag, V; Грин-Ривер – Sr, Cr, Pb, Mo, Ag; Швеции – V, Pb, Zn, Mo, Ti.

Таблица – Распределение усредненных данных по содержанию МЭ в минеральном веществе сланцев

Сланцы	Концентрация микроэлементов в сланцах (по декадам), мг/кг						
	<0,01	0,01–0,1	0,1–1,0	1,0–10	10–100	100–1 000	>1 000
Чёрные	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	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	Rb, Zr, B, V, Sr, Mn, Ba	Ti

Экологические риски. Многими практиками и учёными отмечались негативные экологические последствия разработки месторождений тяжёлых нефтей, освоение сланцевых формаций и добычи из них нефтяных и газовых УВ. При гидроразрыве

пласта (ГРП), широко применяемого при разработке сланцевых формаций методом горизонтального бурения, возможно попадание токсичных элементов, как из сланцев, так и из содержащихся в них нафтидов в окружающую среду. На фоне сравнительно высокой изученности последствий воздействий УВ на окружающую среду практически не затрагиваются проблемы негативного влияния на неё при освоении сланцевых месторождений МЭ состава, как самих сланцев, так и сланцевой нефти. К таковым относят Fe, As, Be, Cl, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, Sb, Se, Tl, V, Zn, U, Th, Rn и др.

Известно, что около 15–20 % добываемого УВ сырья содержит в своём составе ПТЭ в количествах, превышающих их безопасный уровень, и объёмы его добычи с годами возрастают. Наиболее миграционно подвижные и летучие из них Hg, Cd, As. В числе прочно химически связанных в комплексных металлоорганических соединениях в УВ – V, Ni, Co, Cr, Cu, Zn и другие биологически инертные в природной нефти и битумах, но токсично опасные в микродисперсном состоянии после техногенного, особенно высокотемпературного (более 450 °С), воздействия на сырьё. Актиноиды, вне зависимости от прочности связи с молекулярными структурами УВ, входят в класс активно опасных в любом состоянии. Исследования экологических последствий разработки нефтяных месторождений с повышенным содержанием токсически опасных элементов проведены С. П. Якуцени [9], которым выполнен анализ токсорисков и предложены основы стратегии превентивной защиты окружающей среды от негативного влияния при освоении УВ, обогащенных ПТЭ. Кроме того, обращено внимание на то, что в нефтях из глубоких горизонтов (более 4,5 км) с низким содержанием асфальто-смолистых компонентов концентрируются токсичные и летучие элементы, такие как 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. Поэтому содержания таких высокотоксичных и летучих элементов необходимо оценивать на предварительных этапах разработки любых месторождений УВ, в том числе и сланцевых.

Тепловое воздействие на пласт, увеличение давления, закачка химических реагентов при ГРП при большом количестве перфораций на протяжении длинного горизонтального участка приводят к высвобождению элементоорганических соединений, возможно летучих металлов и их выбросу в окружающую среду. Теплохимические методы, например, метод внутрипластового горения при выработке запасов ванадиеносных нафтидов неприемлемы в виду значительных потерь металлов в пласте, а также из-за возможного попадания V и Ni в вышележащие водоносные горизонты, используемые для водоснабжения населения. Это подтверждается как природными наблюдениями, так и лабораторными исследованиями. Так, лабораторное моделирование, проведённое нами, подтвердило факт потери нафтидами МЭ при высоких температурах и перехода их в окружающую среду, либо при сорбции на породах вместе со смолисто-асфальтовыми компонентами, либо за счёт разрушения металлоорганических соединений. О возможности массопереноса ПТЭ 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 выделению из них поровых вод, значительно обогащенных МЭ [10]. При проведении работ на сланцы необходима постановка дополнительных исследований по мониторингу МЭ состава сланцевых формаций для исключения экологических рисков.

Сланцевые формации Республики Беларусь. Республика Беларусь по запасам и по разведанной мощности горючих сланцев, впервые выявленных в 1963 г., находилась на третьем месте в Советском Союзе после Прибалтийского и Средневожского бассейнов. Сланцевые формации сосредоточены в Припятском бассейне на двух месторождениях – Туровском и Любанском на площади около 20 тыс. км². Их прогнозные запасы оцениваются в 8,3 млрд т, а реальные промышленные – в 3,6 млрд т. Глубина залегания сланцев колеблется от 50 до 600 м, мощность пласта – от 0,1 до 3,7 м. Наиболее целесообразно, как считают учёные, разрабатывать, прежде всего, Туровское месторождение из-за большей мощности основного пласта и меньшей глубины залегания [11, 12].

Содержание в горючих сланцах Беларуси ОВ варьирует в пределах 10–25 %, выход смолы составляет 6–9 %, на отдельных участках – до 11 %, что вполне удовлетворительно для налаживания их рентабельной химической переработки в синтетическую нефть с использованием современных технологий. Минеральная часть сланцев имеет преимущественно глинисто-мергелистый состав. Глинистая составляющая представлена в основном гидрослюдой и монтмориллонитом, карбонатная – кальцитом и доломитом в различных соотношениях, но с более частым преобладанием кальцита. Карбонаты обычно чистые, иногда встречаются их железистые модификации. По данным спектрального анализа, в золе горючих сланцев содержание Mn достигает 0,7 кг/т, Ti – 2 кг/т, Cr – 0,1 кг/т, P – 1,5 кг/т, V – 0,15 кг/т, Cu – 0,1 кг/т, Zn – 0,3 кг/т [13].

По мнению белорусских исследователей, горючие сланцы в Припятском сланцевом бассейне из-за высокой зольности (75 % и более), низкой теплоты сгорания (средняя удельная теплота сгорания – 5,8 МДж/кг) и высокого выхода экологически опасных летучих соединений (15–25 %), содержащих S (2–3%), являются малоэффективным твёрдым топливом. Поэтому они непригодны для прямого сжигания и долгое время добыча белорусских сланцев считалась нецелесообразной. Однако с учётом мировых тенденций роста цен на нефть, ближайшей исчерпаемости её ресурса, а также ввиду такого немаловажного аргумента, как национальная энергетическая безопасность, в настоящее время добыча и переработка этих полезных ископаемых в Беларуси признана рентабельной [12, 13].

Таким образом, не стоит недооценивать экологические риски последствия разработки сланцевых формаций и тяжёлых нефтей в связи с высокими содержаниями в них Fe, As, Be, Cl, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, Sb, Se, Tl, V, Zn, U, Th, Rn и других ПТЭ. С одной стороны, производителям и учёным 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, возможно попадание потенциально токсичных элементов, как из сланцев, так и из содержащихся в них УВ в скважинное оборудование и окружающую среду. В связи с этим, для учёта экологической ситуации участков сланцевых формаций, 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.

Доклад подготовлен в рамках выполнения государственного задания: тема «Фундаментальные проблемы геологии, геохимии и гидрогеологии нефтегазовых осадочных бассейнов. Обоснование значимых факторов эффективного прогноза крупных скоплений УВ в неструктурных условиях», АААА-А-16-116022510269-5.

Библиографические ссылки

1. Гольдберг И. С., Мицкевич А. А., Лебедева Г. В. Углеродородно-металлоносные провинции мира, их формирование и размещение. Л.: ВНИГРИ, 1990. С. 49–60.
2. Punaova S. A., Nukenov D. The Question of Environmental Consequences at Horizontal Drilling of Shale Formations in Connection with their Enrichment with Microelements // Georesources. 2017. Vol. 19, N 3. Part 1. P. 239–248.
3. Клер В. Р., Ненахова Ф. Я., Сапрыкин Ф. Я. и др. Металлогения и геохимия углеродных и сланцесодержащих толщ СССР. М.: Наука, 1988. 256 с.
4. Chizoba C. N. Chemostratigraphy of the mississippian – age Barnett Formation, Fort Worth Basin, Wise County, Texas. USA. University Of Texas At Arlington May. 2013. 80 p.
5. Занин Ю. Н., Замирайлова А. Г., Эдер В. Г. Закономерности распределения некоторых элементов в различных типах пород баженовской свиты // Чёрные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всероссий. науч.-практ. конф., г. Якутск, 23–25 июля 2015 г. Якутск: Ахсаан, 2015. С. 128–132.
6. Зуева И. Н., Чалая О. Н., Каширцев В. А. и др. О возможности использования высокоуглеродистых пород куонамской формации как комплексного минерального сырья // Чёрные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всероссий. науч.-практ. конф., г. Якутск, 23–25 июля 2015 г. Якутск: Ахсаан, 2015. С. 133–137.
7. Пунанова С. А., Штирт М. Я. Экологические последствия разработки сланцевых формаций, содержащих токсичные элементы // Химия твёрдого топлива. 2018. № 6. С. 55–63.
8. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в чёрных сланцах. Екатеринбург. УИФ: Наука, 1994. 304 с.
9. Якуцени С. П. Распространённость углеводородов, обогащённых тяжёлыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. СПб: Недра, 2005. 372 с.
10. Абрамова О. П., Абукова Л. А. Глинистые толщи осадочных бассейнов – генераторы нефтидо- и рудообразующих флюидов // Чёрные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всеросс. науч.-практ. конф., г. Якутск, 23–25 июля 2015 г. Якутск: Ахсаан, 2015. С. 9–11.
11. Пещенко А. Д., Мычко Д. И. Горючие сланцы Беларуси: ресурсы и перспективы использования // Хімія: праблемы выкладання. 2011. № 8. С. 3–13.
12. Лиштван И. И., Фалишин П. Л., Крайко В. М. и др. Состав и свойства горючих сланцев туровского месторождения Беларуси // Химия твёрдого топлива. 2009. № 2. С. 3–6.
13. Лиштван И. И., Дударчик В. М., Крайко В. М. и др. Пиролиз смесей на основе горючего сланца и бурого угля Беларуси и характеристика получаемых топливных продуктов // Химия твёрдого топлива. 2014. № 2. С. 3–7.