

третьего пояса обосновать в радиусе 300 м от скважин водозабора, что значительно снизит затраты на размещение инфраструктуры кластера. Соотношение границ ЗСО с учетом (для полной величины заявленной потребности) и без учета защищенности подземных вод (для трети величины заявленной потребности) показано на рис. 2.

Необходимо констатировать, что защитных свойств почвенного покрова, зоны аэрации и других слабопроницаемых пластов, перекрывающих эксплуатационный, может быть достаточно для объединения второго пояса ЗСО с первым и существенного сокращения размеров третьего пояса, а для получения таких данных необходимо проведение специализированных инженерных изысканий, включающих в том числе бурение 15-метровых скважин в пределах расчетных поясов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боровский, Б.В. О необходимости проведения инженерных изысканий при проектировании зон санитарной охраны водозаборов подземных вод / Б.В. Боровский, А.К. Нахапетян / Перспективы развития инженерных изысканий в строительстве в Российской Федерации: Матер. XV Общероссийской науч.-практ. конф. — М.: Геомаркетинг, 2019. — С. 619–624.
2. Рекомендации по гидрогеологическим расчетам для определения границ 2 и 3 поясов Зон санитарной охраны подземных источников хозяйственно-питьевого водоснабжения. — М.: ВНИИ ВОДГЕО, 1983.
3. СанПин. 2.1.4.1110-02. Зоны санитарной охраны источников водоснабжения и водопроводов питьевого назначения. — М.: Минздрав России, 2002.
4. Шестаков, В.М. Методика определения миграционных параметров в гетерогенных системах / В.М. Шестаков, А.А. Рошаль, И.С. Пашковский // Вопросы гидрогеологии. — М.: Изд-во МГУ, 1973. — С. 83–97.

© Нахапетян А.К., 2020

Нахапетян Алексей Кириллович // NakhapetianAK@hydec.ru

УДК 553.98

Абрамов В.Ю. (ЗАО «ГИДЭК»), Пятаев А.А. (ООО «Гео-системы»)

О РОЛИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ФОРМИРОВАНИИ ЗАЛЕЖЕЙ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ МАГМАТИЧЕСКОГО И ТЕРМОМЕТАМОРФИЧЕСКОГО ГЕНЕЗИСА

В настоящей статье с позиций сверхкритической флюидной экстракции органических веществ из осадочных горных пород и сверхкритического крекинга углеводородов (разделение на фракции) на примере сверхкритических флюидов (СКФ) углекислого газа и воды обосновывается возможность формирования залежей углеводородных систем (нефти) магматического и термометаморфического генезиса. **Ключевые слова:** углекислые минеральные воды, сверхкритические флюиды CO_2 и H_2O , сверхкритическая экстракция, миграция и отложение углеводородов, экстракция углеводородов нефтяного ряда.

Abramov V.Yu. (CJSC «HYDEC»), Pyatayev A.A. (LLC «Geo-systems»)

ON THE ROLE OF HYDROTHERMAL SUPERCRITICAL FLUIDS IN THE FORMATION OF HYDROCARBON DEPOSITS OF MAGMATIC AND THERMOMETAMORPHIC GENESIS

*In this article, from the point of view of the supercritical fluid extraction of organic substances from sedimentary rocks and supercritical cracking of hydrocarbons (separation into fractions), on the example of supercritical fluids (SCF) of carbon dioxide and water is justified by the possibility of formation of deposits of hydrocarbon systems (oil) of magmatic and thermometamorphic genesis. **Keywords:** carbon dioxide mineral waters, supercritical fluids of CO_2 , H_2S and H_2O , extracted with CO_2 sc-fluids petroleum series, organic carbon composition.*

Введение

Будучи студентом Ленинградского горного института, я (Абрамов В.Ю.) слушал лекцию П.С. Воронова о тектонике плит, где были затронуты вопросы генезиса нефти. Павел Стефанович сказал: нефть бывает осадочного генезиса (сапропелевая), завтра вы прослушаете лекцию специалиста «ВНИГРИ» о сапропелевой осадочной нефти, а через неделю данный вопрос будет освещен с магматических позиций. Об островодужной, рифтовой, магматической нефти вам расскажет специалист «ВНИИОкеангеология». Споры между этими школами длятся достаточно долго, а истина, скорее всего, находится посередине. Процессы нафтидогенеза взаимосвязаны высокими температурами и давлениями, т.е. правы и те, и другие, сказав при этом о возможности глобального круговорота углерода в природе с позиций дрейфа литосферных плит и спрединга океанического дна.

Общие положения

Необходимым условием для формирования залежей углеводородных систем являются высокие температуры и давление, наличие в горных породах углерода в степени окисления (0) и зон современной или древней магматической деятельности, генерирующих сверхкритические газы — сверхкритические флюиды (СКФ) термометаморфического генезиса, включая углекислый газ, сероводород, хлороводород, воду и жирные газы — гомологи метана и др., как продукты термометаморфизма осадочных горных пород. Они обладают высокой проникающей способностью и, как следствие — СКФ экстрагируют рассеянные органические вещества (РОВ) из больших объемов горных пород, переносят их к областям разгрузки с меньшим пластовым давлением и выделяют (реэкстрагируют) в виде нефти в литологических ловушках-коллекторах, в тектонических разломах вследствие их декомпрессии и адиабатического охлаждения при расширении. От давления декомпрессии СКФ — экстрагентов углеводородов зависит фракционный состав нефти, т.к. в первую очередь в самостоятельную фазу выделяются углеводороды с большим углеродным числом, происходит природный сверхкритический крекинг или

хроматография — разделение на отдельные фракции с меньшей молекулярной массой. В глубоких горизонтах осадочного чехла из СКФ — экстрагентов углеводородов выделяются тяжелые фракции нефти, а в близповерхностных коллекторах накапливаются легкие нефти в соответствие с критическими точками индивидуальных СКФ — экстрагентов углеводородов (таблица).

Статистика размещения по глубине месторождений нефти и газа в осадочных бассейнах мира однозначно свидетельствует о наличии оптимального глобального уровня в 1–3 км, на который приходится до 85 % разведанных запасов нефти и газа. Для бассейнов бывшего СССР на глубинах до 3,5 км сосредоточено 92 % разведанных запасов нефти и 88 % запасов газа. Вместе с тем, не менее 50 % прогнозных ресурсов углеводородного сырья приурочено к интервалу глубин от 3,5 до 7 км. Что касается глубинного положения очагов генерации нефти, которым отвечают зоны с температурой 100–160 °С и более, то для них характерен большой разброс в интервале — от 2 до 10 км, причем если первая статистическая особенность имеет более универсальный характер для любого типа бассейнов, то вторая — индивидуальна для каждого бассейна.

В пользу возможного abiогенного синтеза углеводородов свидетельствуют и некоторые углеводороды алмазоподобного строения — мостиковый углеводород адамантан или трициклодекан. Адамантан, открытый впервые в нефтях С. Ландой в начале 1930-х годов, стал в последние годы важным цикланом. Температура плавления адамантана, равная + 269 °С необычно высока для такого сравнительно низкомолекулярного насыщенного углеводорода, а также высока $t_{\text{пл}}$ плотность 1,07 г/см³. Она обусловлена высокой симметрией жесткой алмазоподобной молекулы адамантана. Вместе с тем, относительно слабое межмолекулярное взаимодействие в ее кристаллической решетке обуславливает легкую возгонку этого углеводорода.

Если раньше считалось, что эти углеводороды находятся в нефтях, генерированных в глинистых толщах фанерозоя, то в настоящее время установлено, что адамантаны присутствуют и в более древних нефтях морского и континентального генезиса, в зрелых и в незрелых нефтях, аккумулярованных как в терригенных, так и в карбонатных толщах, не обладающих каталитической активностью [10]. Эти углеводороды найдены и в кристаллическом фундаменте Татарского свода [10]. Как правило, в нефтях и конденсатах встречаются углеводороды ряда адамантанов с небольшим заместителем — этильным и имеют хотя бы один заместитель в голове моста. В результате термического крекинга и кислотно-каталитических превращений высокомолекулярных насыщенных углеводородов ($T_{\text{кипения}}$ выше 350 °С), а также полярных компонентов (смола и асфальтенов) нефтей различного генетического типа образуются все теоретически возможные адамантаны C_{10} — C_{14} с боковой цепью, аналогично нефтям, не больше этильной. Это указывает на наличие как адамантановых фрагментов в составе высокомолекулярных нефтяных соединений, так и высокомолекулярных протоадамантановых

углеводородов, которые были получены и путем высокотемпературного крекинга индивидуальных n -алканов (n - C_{16} , n - C_{19} , n - C_{22} , n - C_{34} , n - C_{36}), abiогенный синтез которых из углерода и водорода возможен.

В.И. Вернадский допускал возможность ювенильного происхождения углеводородных систем типа газов гомологов метана, и никогда не возражал против гипотез образования нефти за счет «углеводородов глубинного происхождения...» [8]. Содержащиеся в нефтях и природном газе азотистые и кислородные соединения связаны, по его мнению, непосредственно с образованием самих углеводородов. Детальное химическое изучение нефтей и органического вещества, вмещающих нефтегазоматеринские породы, позволило В.И. Вернадскому допустить возможность происхождения жидких углеводородов из ювенильных УВ. Главным движущим транспортом, кроме плотностного всплытия УВ, на наш взгляд являются расширяющиеся сверхкритические газы (газ-лифт) гидротермальных систем ювенильного происхождения, состоящие из физической смеси несмешиваемых сверхкритических газов: этана, пропана, бутана, углекислого газа, сероводорода и воды.

С «жидкой-обыкновенной» водой — субкритической водой перечисленные сверхкритические газы не реагируют, образуя эмульсию, а взаимодействует жидкая H_2O с кислыми газами (CO_2 , HCl , H_2S , H_3As) только в критических точках, где образуются соответствующие кислоты. Они нейтрализуются горными породами и, как следствие — субкритическая вода становится металлоносной, а ниже критических точек H_2S , H_3As происходит гидротермальное осаждение сульфидов и арсенидов полиметаллов, вследствие образования с водой соответствующих кислот.

Гидротермальное рудообразование и образование залежей углеводородных систем — это звенья одной цепи — гидротермальных сверхкритических флюидов, где последовательно, по мере уменьшения давления и температуры при движении их к поверхности Земли магматические сверхкритические газы, включая воду, осаждают минералы и углеводороды. В критических точках индивидуальных СКФ (таблица) происходит смена полярности растворителя (экстрагента) с неполярного на полярный, т.е. смена растворителя неполярных органических веществ (углеводородов) на растворитель неорганических веществ. При смене полярности растворителя, например CO_2 в критической точке, происходит выделение экстрагированных ранее из осадочных отложений углеводородов в виде нефти в коллекторах (расширительных емкостях). Иными словами, залежи углеводородных систем являются типичными стратиформными месторождениями нефти как и залежи стратиформных сульфидов (сульфо-арсенидов) полиметаллов, например, в песчаниках или конгломератах, образовавшихся вследствие декомпрессии (переход газов через критические точки) рудоносных и нефтеносных сверхкритических гидротермальных систем. Образование нефти в многослойных гидрогеологических структурах типа артезианских бассейнов является наложенным процессом

Критические параметры некоторых газов

Газ	Критическая температура, °С	Критическое давление, атм.	Критическая плотность, г/см ³
CO ₂	31,1	73,0	0,460
HBr	90	84	—
HCl	51,4	81,6	9,42
HI	151	82	—
H ₂ Se	138	88	—
H ₂ S	100,4	88,9	—
CH ₄	-82,5	45,8	0,162
C ₂ H ₆	32,25	50,04	0,210
C ₃ H ₈	95,75	44,9	0,226
C ₄ H ₁₀	134,15	37	0,234
SO ₂	157,2	77,7	0,52
H ₂ O	374,0	217,7	0,4

внедрения рудоносных и нефтеносных газово-жидких гидротерм сверхкритических газов и воды.

Теория ювенильного (глубинного) происхождения подземных вод впервые была разработана и выдвинута австрийским геологом Э. Зюссом в 1902 г. По его мнению, они возникают из водяного пара и газообразных продуктов, выделяющихся из расплавленной магмы в глубоких недрах земли. Продвигаясь в высшие зоны земной коры, эти вещества конденсируются, вследствие чего и образуются скопления воды. В далеком геологическом прошлом ювенильные воды занимали большой удельный вес, но с течением времени, по мере того как охлаждалась земная кора и уплотнялись осадочные породы, влияние магмы уменьшалось и формирование ювенильных вод замедлялось. В том или ином количестве ювенильные воды могут содержаться в подземных водах зон молодого вулканизма. Косвенным свидетельством наличия ювенильной составляющей в таких подземных водах считают повышенное содержание в них углекислого газа, водорода, гелия. Для пояснения основных положений сверхкритической гидротермальной гипотезы формирования углеводородных систем рассмотрим некоторые физико-химические свойства сверхкритических флюидов H₂O и CO₂.

Общие сведения о физико-химических свойствах СКФ

Сверхкритические условия — это физическое состояние вещества выше критической точки, где исчезает различие между газом и жидкостью. Оно характерно для всех газов, включая воду. Вещество обладает как диффузионностью газа, так и многими сольватационными свойствами жидкости. Сверхкритический флюид, как неполярный экстрагент, имеет ряд особенностей. По сравнению с обычным растворителем он характеризуется на 1–2 порядка более низкой вязкостью, на 2–3 порядка большим коэффициентом диффузии и меньшей плотностью.

При сжатии газа вблизи критической точки его нельзя считать ансамблем частиц, действующих друг

на друга при столкновениях. Молекулы газа взаимодействуют на расстоянии (поскольку сильно сближаются), что приводит к образованию «сгустков» вещества — флуктуации плотности, которые увеличиваются в размерах по мере приближения к критической точке и тоже взаимодействуют друг с другом. В околокритической системе возникает структура, которая похожа на «газ» капель, она определяется уже свойствами всей совокупности частиц, а не индивидуальными свойствами составляющих, т.е. носит кооперативный характер. Ансамбль молекул превращается в слаженный «коллектив», где каждый элемент зависит от каждого. В результате взаимодействия (корреляций) всех частей и появляются свойства, присущие системе как единому целому и приводящие к резкому возрастанию одних физических характеристик и стремлению к нулю других, названных критическими. Например, в околокритической жидкости малейшее приращение давления вызывает большие изменения плотности, сжимаемость многократно увеличивается, превращаясь в гиперсжимаемость, а если увеличить на один градус температуру среды с околокритическими параметрами, то ее объем может удвоиться. С микроскопической точки зрения околокритическая жидкость представляется ансамблем молекул или «газом» капель, а макроскопической — сплошной средой с однородными (хотя и отличными от обычной) свойствами [11]. Сверхкритическое состояние, переход через критическую точку характерно для всех веществ, в том числе H₂O, CO₂, H₂S, HCl, H₃As, CH₄ и его гомологов (таблица).

При анализе физико-химических свойств сверхкритических флюидов H₂O и CO₂ использованы материалы обзорной статьи «Сверхкритические флюиды и СКФ-технологии» [11]. Наиболее значимыми для понимания физико-химических процессов в сверхкритических условиях являются сведения, полученные из материалов геотермального конгресса, (World Geothermal Congress, Bali, Indonesia, 2010) посвященного Исландскому проекту глубокого бурения (Iceland Deep Drilling Project — IDDP), часть из которых была опубликована в журнале «Geothermics» № 49 [15].

Целью IDDP-проекта было бурение скважины IDDP-1 глубиной 4–5 км в горячей гидротермальной системе Крафла на о. Исландия, проверка возможности отбора сверхкритического флюида из геотермальной системы и оценка рентабельности использования водного флюида, находящегося в сверхкритическом состоянии при температуре 400–600 °С, для нужд геотермальной энергетики.

Скважина IDDP-1 на глубине 2,1 км проникла в расплавленные породы и быстро остывающая магма риолитового состава в виде остывшего обсидианового стекла закупорила нижние 20 м ствола. Попытки пробурить до проектной отметки повторялись трижды с первоначальным результатом. Пробный выпуск перегретой воды [15] начался в марте 2010 г., и к июлю 2010 г. скважина давала примерно 30 кг/сек перегретого пара при температуре 330 °С и давлении 120 бар, а в период с ноября 2011 г. по июль 2012 г. устьева температура

тура физической смеси ск-флюида H_2O с ск-флюидами углекислого газа, сероводорода, хлороводорода достигла $440\text{ }^\circ\text{C}$ при давлении 140 бар и расходе 14 кг/сек, что превышает критические параметры для перечисленных веществ, кроме воды. Вода на устье скважины была пресной (70 мг/кг), кислой ($\text{pH} = 2.44$), с высоким содержанием железа (21.5 мг/кг), никеля (3.18 мг/кг), хрома (4.9 мг/кг), растворенных газов: CO_2 (560 мг/кг); H_2S (250 мг/кг); скважина «курила» как черный курильщик сульфидами железа черного цвета. Химический состав пароводяной смеси сверхкритических флюидов на устье скважины IDDP-1 приведен в статьях [15].

Сверхкритические флюиды воды

Из всех веществ вода претерпевает самые сильные изменения, переходя в сверхкритическое состояние (ск-флюид H_2O). Если при нормальных условиях, нормальном давлении и температуре вода — полярный растворитель, то в сверхкритической воде растворяются почти все органические вещества, она является неполярным растворителем, те же свойства характерны для наиболее изученного диоксида углерода. Зависимость растворяющей способности ск-флюида H_2O от давления и температуры во многом обусловлена особым характером и динамикой водородных связей между молекулами. Водородные связи во многом определяют микроструктуру воды и ее уникальные, по сравнению с другими жидкостями, свойства. Особый, присутствующий только в воде, механизм таких процессов как растворение и транспорт протонов, является результатом движений молекул в постоянно меняющейся структуре сетки водородных связей [11]. Вода при сверхкритическом давлении и температуре представляет собой смесь двух компонент: 1) газоподобной, по своим свойствам близкой к идеальному газу, состоящей из свободных вращающихся молекул воды; 2) жидкоподобной, принципиально не отличающейся от обычной воды.

Жидкая ($T = 0\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$), субкритическая ($T = 100\text{--}374\text{ }^\circ\text{C}$) и сверхкритическая вода (СК флюид H_2O) ($T > 374\text{ }^\circ\text{C}$) отличаются друг от друга количеством водородных связей между молекулами воды. В сверхкритической воде водородные связи минимальны. Именно водородные связи определяют высокую критическую температуру H_2O , так резко отличающую воду от других гидридов элементов VI группы таблицы Д.И. Менделеева. Жидкая вода более «жидкая», сверхкритическая — более газоподобная, это фаза не жидкая, но и не газообразная. В физическом смысле это, скорее, микрогетерогенная смесь газо-подобных и жидко-подобных конфигураций молекул воды, быстро сменяющих друг друга. Ск-флюид H_2O хорошо растворяет кислород и органические вещества, включая нефтяные углеводороды. Он является, в отличие от жидкой воды, неполярным растворителем, неорганические соли в нем плохо растворимы. Поэтому ск-флюид H_2O более опреснен, чем жидкая вода. Являясь основой «гидротермального флюида — физической смеси (эмульсии) несмешивающихся ск-флюидов», т.е. горячего, сильно сжатого водного физического раствора многофазных компонентов, ск-флюид H_2O принимает неперенное

участие в важнейших геологических процессах, включая гидротермальное рудообразование.

Сверхкритические флюиды являются динамичными фазами, даже небольшое отклонение температуры и давления вблизи критической точки изменяет физико-химические характеристики воды как растворителя, поэтому при малейших флуктуациях давления и температуры в такой сверхкритической воде могут полностью растворяться или, наоборот, осажаться неорганические оксиды, сульфиды, арсениды и другие соли, выделяться или растворяться нефть и ее составляющие углеводороды. Именно процессом сверхкритической газовой экстракции органических веществ из нефтематеринских осадочных горных пород авторами настоящей статьи объясняется магматическое, термометаморфическое происхождение месторождений нефти. Сверхкритическая экстракция органических веществ из нефтематеринских осадочных горных пород происходит из большого объема горных пород, погружившихся при осадконакоплении в сверхкритические условия. Образование месторождений нефти происходит в коллекторах, включая разломы, где при разгрузке в них ск-флюидов с экстрактами органических веществ, происходит резкое уменьшение давления, их расширение и переход через критические точки, вследствие чего органические вещества нефтяного ряда выделяются в самостоятельные фазы. При этом самые легкие фракции углеводородов, как наиболее растворимые, выделяются последними, в том числе у поверхности Земли.

Механизм сверхкритической экстракции нефтяных углеводородов и образование нефти в потоке сверхкритического флюида (сверхкритический крекинг нефти) на примере диоксида углерода и воды рассмотрен в работах [6, 13, 14], а также на примере месторождений Кавказских минеральных вод [1–5].

На примере Эссентукского и Нагутского месторождений углекислых минеральных вод [5] рассмотрен механизм обогащения минеральных вод биологически активными органическими веществами, показана важная роль природной сверхкритической углекислоты как экстрагента органических веществ из вмещающих горных пород в формировании лечебных свойств углекислых минеральных вод. Именно по параметру ($C_{\text{орг}}$) природная углекислота отличается от искусственной, а минеральные углекислые воды природного газирования являются наиболее ценными, благодаря наличию в них экстрагированных CO_2 органических веществ, в том числе быстро окисляющихся. Именно этим объясняется более высокая эффективность санаторно-курортного лечения населения «у источника — бювета» по сравнению с бутилированной водой.

Примером современного гидротермального сульфидного рудообразования являются, так называемые, «черные курильщики» — конусовидные постройки из сульфидов тяжелых металлов, в основном железа. В них источником растворенных тяжелых металлов является кислая субкритическая вода, а осадителем металлов в твердую фазу в виде сульфидов является ск-флюид H_2S , несмешивающийся с водой. Вследствие резкого

уменьшения давления и температуры в точке разгрузки смеси ск-флюидов на вершине «черного курильщика», ск-флюид H_2S переходит через критическую точку (таблица) и образует с водой ионный раствор, содержащий сульфид-ионы, осаждающие тяжелые металлы в нерастворимый в воде осадок черного цвета — FeS . При этом в жерле постройки «курильщика» образования сульфидов металлов не происходит из-за высоких PT — параметров физической смеси ск-флюидов, так как ск-флюид H_2S с водой — две инертные несмешивающиеся жидкости. Аналогично ведет себя углекислый газ и сверхкритический мышьяковистый водород (арсин) из-за схожести их критических параметров (таблица).

Физико-химические свойства сверхкритических флюидов CO_2 и H_2O в геологической литературе не описаны, хотя их участие в геологических и гидрогеологических процессах несомненно.

А.Б. Островский, Л.В. Боровский при разработке природной модели Нагутского месторождения углекислых минеральных вод типа «Есентуки-17», «Есентуки-4», «Боржоми» называли ск-флюиды CO_2 и H_2O «водногазовыми флюидами», поступающими из кристаллического фундамента в эксплуатационные водоносные комплексы нижнего и верхнего мела. Они первыми выделили в пределах нижнемелового апт-альбского водоносного комплекса «метаново-углекислую залежь» в зоне ее термодинамической устойчивости. Они правильно связали с ней зону аномально высоких пластовых давлений, показав на данных термодинамо-метрического каротажа скважин, что «залежь углекислого газа» на $10-15^\circ C$ ниже температуры вмещающих горных пород, что связано с адиабатическим расширением углекислоты в стволах скважин.

Хаустов В.В. предложил понятие ювенильного водного флюида (ЮВФ), генетически связанного с глубинными геодинамическими процессами, взамен «ювенильных вод» Э. Зюсса. Вода, входящая в состав этого флюида, не имеет прямых генетических признаков. Он рассмотрел косвенные методы, позволяющие устанавливать ее генезис. Автор утверждает, что участие ЮВФ в формировании природных вод носит достаточно масштабный характер.

ЮВФ представляет собой первичную воду, зарождение которой осуществляется в верхнемантийных, а возможно и более глубоких очагах плавления (плюмы, «горячие точки»), которая мигрирует в сторону поверхности Земли вместе с сопутствующими летучими компонентами, в первую очередь газами.

Что же касается минерализации и солевого состава ювенильных вод, то они опреснены, поскольку в момент своего зарождения ювенильные воды, отождествляемые нами с СКФ- H_2O , не могут содержать в себе растворенных веществ, т.к. растворитель неполярный, в отличие от обыкновенной воды — полярного растворителя. В дальнейшем формирование химического состава ювенильных вод происходит за счет процессов растворения мантийногенных газов и взаимодействия с вмещающими породами (углекислотное растворение алюмосиликатов). Поэтому воды ювенильного гене-

зиса, наряду с низкой минерализацией, имеют среди преобладающих анионов карбонатный (гидрокарбонатный) ион, а среди катионов — натрий (калий).

В книге «Кольская сверхглубокая» Л.В. Боровский приводит сведения о вскрытии скважиной СГ-3 в зоне регионального разуплотнения (интервал 4.5–9.0 км) на глубине 6720 м относительно маломинерализованных хлоридно-гидрокарбонатных вод с минерализацией 10.3 г/л, рН до 7.5 при фоновых значениях 8.5–9, что указывает на участие сверхкритических флюидов CO_2 и H_2O в опреснении подземных вод и формировании гидрокарбонатного химического состава вод. При проходке скважины СГ-3 до проектной глубины в основном были встречены хлоридные, «метаморфизованные» соленые воды и рассолы. Формирование указанной аномалии до глубины 7 км, вероятно, связано с циркуляцией здесь ск-флюидов CO_2 и H_2O по отдельной системе трещиноватости, гидравлически не связанной с выше лежащими интервалами соленых хлоридных вод (избыточный напор 80 м), которые и формируют пониженную минерализацию и гидрокарбонатный химический состав.

В статье [12] «Происхождение уникальной геохимической аномалии в зоне перехода от континента к океану между Свальбардом и хребтом Книповича» рассматривается гидрогеохимический феномен в рамках более общей проблемы происхождения инверсионных поровых и трещинных вод в осадочных чехлах. Обосновывается связь аномально низкой минерализации и высокой щелочности этих вод с поступлением в осадочный чехол высокотемпературных ск-флюидов CO_2 и H_2O из магматического очага в фундаменте.

В статье [3], посвященной опыту переоценки запасов и прогнозных ресурсов минеральных углекислых вод Есентукского и Бештаугорского месторождений, сделан вывод, что ресурсная база минеральных вод рассматриваемых месторождений формируется за счет инфильтрационного питания в области выхода продуктивных водоносных горизонтов на дневную поверхность, а также поступления сверхкритического газожидкостного флюида H_2O и CO_2 из кристаллического фундамента в пределах Минераловодского интрузивного района по кольцевым и оперяющим разломам вокруг гор-лаколлитов (прежде всего Бык и Бештау), а также тектоническим разломам фундамента, затрагивающим полностью или частично мезо-кайнозойскую толщу и активным в современную геологическую эпоху. Последняя составляющая и является так называемой «коренной магматической струей», определяющей формирование термогазохимического состава минеральных вод за счет кислых газов (CO_2 , HCl , H_2S и др.), взаимодействующих с водой с образованием кислот.

Сверхкритические флюиды углекислого газа

Сверхкритические флюиды углекислого газа (ск-флюид CO_2) являются наиболее изученными среди других ск-флюидов в связи с относительно низкими критическими параметрами (таблица), достижение которых не требует больших энергетических и материальных затрат, он не взрывоопасен в отличие

от пропана и бутана. За последние 30 лет они нашли применение в технологиях сверхкритической экстракции, разделении, концентрировании и хроматографии органических веществ, в том числе металлоорганических веществ.

Ск-флюид CO_2 — неполярный растворитель, как гексан, экстрагирует неполярные органические вещества: терпеновые соединения, воски, органические пигменты, высокомолекулярные насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, алкалоиды, жирорастворимые витамины и фитостерины, сложные эфиры, углеводороды нефтяного ряда. При переходе в газ в критической точке ск-флюид CO_2 выделяет их, так как газ ничего не растворяет. Растворяющая способность ск-флюида увеличивается с ростом давления, чем оно выше, тем больший спектр органических, металлоорганических веществ растворяет ск-флюид. При уменьшении давления, уменьшается его плотность и, как следствие, растворяющая способность. Движение сверхкритических ск-флюидов CO_2 к поверхности Земли приводит к уменьшению их плотности и температуры, вследствие адиабатического расширения, растворимости экстрагированных веществ. Растворенные в них органические вещества выделяются последовательно по молекулярным массам по мере снижения давления и растворимости. Эффект применяется в сверхкритической хроматографии при анализе органических веществ и разделении (очистке) нефтяных углеводородов, например, моторных масел от асфальтенов и тяжелых битумов [11]. Ск-флюиды CO_2 используются при переработке радиоактивных отходов путем внесения в них органических комплексонов. Органические комплексоны образуют комплексные органические соединения с металлами, экстрагируют их, например, уран и в форме металлоорганических соединений, растворенных в ск-флюидах CO_2 , извлекают полезные компоненты отходов. Ск-флюид CO_2 не растворяет воду, а образует с ней физический раствор двух несмешивающихся фаз — эмульсию с размером частиц воды около 50 мкм. В работе [7] выполнено экспериментальное исследование раздельного существования фаз в двухфазных системах субкритическая вода — сверхкритический углекислый газ. По данным анализа дифракционных картин рассеяния лазерного излучения на каплях воды в ск-флюиде CO_2 , а также оптической микроскопии при давлении 10,0 МПа и температуре 40 °С определена величина их среднего диаметра, составившая 55 ± 3 мкм.

Сверхкритические флюидные технологии экстракции органических веществ в настоящее время находятся в процессе бурного развития и распространения. Растворяющая способность сверхкритического флюида сильно зависит от температуры и давления, что позволяет обеспечить селективную экстракцию. Особое применение сверхкритические флюидные технологии получили в процессах переработки отработавшего ядерного топлива, отходов урановых производств и селективном извлечении актинидов. Несмотря на высокую степень экспериментальной проработки данной тематики, остаются невыясненными причины существ-

венного увеличения экстракционной эффективности в двухфазных системах, состоящих из ск-флюида CO_2 и малого (но не менее 0,3 об %) количества дистиллированной воды.

Ск-флюиды H_2O и CO_2 являются сильными окислителями металлов. В работе [10] исследовано образование горючих газов при окислении массивных образцов вольфрама (923 К) и циркония (773 и 873 К) сверхкритическим флюидом $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ (мольное отношение $[\text{CO}_2]/[\text{H}_2\text{O}] = 0,17-0,26$) при давлении около 300 атм. При окислении получены моноклинный WO_3 , моноклинный $\text{W}_{19}\text{O}_{55}$, моноклинный ZrO_2 , H_2 , CO , CH_4 и графит на поверхности оксида вольфрама.

Заключение

Гидротермальное рудообразование и образование залежей углеводородных систем — это звенья одной цепи — гидротермальных сверхкритических флюидов, где последовательно, по мере уменьшения давления и температуры при движении их к поверхности Земли магматические сверхкритические газы, включая воду, осаждают минералы и углеводороды.

В критических точках индивидуальных СКФ происходит смена полярности растворителя (экстрагента) с неполярного на полярный, т.е. смена растворителя неполярных органических веществ (углеводородов) на растворитель неорганических веществ.

При смене полярности растворителя, например CO_2 , в критической точке происходит выделение экстрагированных ранее из осадочных отложений углеводородов в виде нефти в коллекторах (расширительных емкостях).

Залежи углеводородных систем являются типичными стратиформными месторождениями нефти, как залежи стратиформных сульфидов (сульфо-арсенидов) полиметаллов, например, в песчаниках или конгломератах, образовавшихся вследствие декомпрессии (переход газов через критические точки) рудоносных и нефтеносных сверхкритических гидротермальных систем.

Образование нефти в многослойных гидрогеологических структурах типа артезианских бассейнов является наложенным процессом внедрения рудоносных и нефтеносных газово-жидких гидротермальных сверхкритических газов и воды в пластовые подземные воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамов, В.Ю.* Особенности формирования термогазохимического состава минеральных вод Эссентукского месторождения / В.Ю. Абрамов, А.Ю. Вавичкин // Разведка и охрана недр. — 2010. — № 10. — С. 27–32.
2. *Абрамов, В.Ю.* Новый взгляд на формирование ресурсов и термогазохимического состава углекислых минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений / В.Ю. Абрамов, Б.В. Боревский, В.А. Лизогубов, А.Л. Язвин / Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Тр. Всероссийской конф. с участием иностранных ученых. — Томск, 2012. — С. 288–192.
3. *Абрамов, В.Ю.* Опыт переоценки запасов и прогнозных ресурсов минеральных вод Эссентукского и Бештаугорского месторождений / В.Ю. Абрамов, Б.В. Боревский, Г.Е. Ершов, А.Л. Язвин // Недропользование XXI век. — 2013. — № 5. — С. 37–45.
4. *Абрамов, В.Ю.* Формирование химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях (на примере Нагутского месторождения углекислых минеральных вод) / В.Ю. Абрамов // Недропользование XXI век. — 2013. — № 5. — С. 67–71.

5. *Абрамов, В.Ю.* Формирование органического состава углекислых минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений / В.Ю. Абрамов // Разведка и охрана недр. — 2014. — № 5. — С. 47–51.
6. *Балицкий, В.С.* О причинах вертикальной зональности распределения углеводородов в недрах земли: экспериментальные доказательства крекинга сырой нефти в высокотемпературных водно-углеводородных флюидах / В.С. Балицкий, Г.В. Бондаренко, Ж. Пиронн, С.В. Пентелей, Л.В. Балицкая, М.А. Голунова, Т.М. Бубликова // Сверхкритические флюиды, теория и практика. — 2013. — № 2. — С. 39–60.
7. *Борц, Б.В.* Экспериментальное исследование образования (микро)капель из раствора воды в сверхкритическом диоксиде углерода / Б.В. Борц, Ю.Г. Казаринов, И.М. Неклюдов, С.А. Сиренко, С.Ф. Скоромная, В.И. Ткаченко // Сверхкритические флюиды, теория и практика. — 2013. — № 2. — С. 68–76.
8. *Вернадский, В.И.* История минералов земной коры. Т. 2. / В.И. Вернадский. — М.: ОНТИ, 1936.
9. *Востриков, А.А.* Образование горючих газов при взаимодействии вольфрама и циркония со сверхкритическим флюидом H_2O/CO_2 / А.А. Востриков, А.В. Шишкин, О.Н. Федяева, М.Я. Сокол // Сверхкритические флюиды, теория и практика. — 2012. — № 4. — С. 95–103.
10. *Гордадзе, Г.Н.* Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика / Г.Н. Гордадзе. — М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. — 559 с.
11. *Гумеров, Ф.* Сверхкритические флюиды и СКФ-технологии / Ф. Гумеров, Р. Яруллин // The Chemical Journal. — М., 2008. — С. 26–30.
12. *Крапивнер, Р.Б.* Происхождение уникальной геохимической аномалии в зоне перехода от континента к океану между Свальбардом и хребтом Книповича / Р.Б. Крапивнер, В.Ю. Абрамов // Геотектоника. — 2015. — № 5.
13. *Лившиц, С.Х.* Механизм образования нефти в сверхкритическом потоке глубоких флюидов / С.Х. Лившиц // Вестник РАН. — 2009. — Т. 79. — № 3. — С. 261–265.
14. *Лифшиц, С.Х.* Возможный механизм образования нефти в потоке сверхкритического флюида на примере диоксида углерода / С.Х. Лифшиц, О.Н. Чалай // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. — 2010. — № 2. — С. 44–55.
15. *Halldor Armannsson, Thrainn Fridriks son, Gudmundur H. Gudfinnsson and co-autor.* / IDDP-The chemistry of the IDDP-01 well fluids in relation to the geochemistry of the Krafla geothermal system // *Geothermics*. — 2014. — № 49. — P. 66–75.

© Абрамов В.Ю., Пятаев А.А., 2020

Абрамов Владимир Юрьевич // abramov@hydec.ru
Пятаев Александр Алексеевич // geosystems@mail.ru

УДК 556.332.6

Зубанова Т.Н., Устинова Г.В. (ЗАО «ГИДЭК»)

ОЦЕНКА УВЕЛИЧЕНИЯ ИНФИЛЬТРАЦИОННОГО ПИТАНИЯ НА ГОРОДСКИХ ТЕРРИТОРИЯХ

*В статье рассматривается соотношение величины инфильтрации атмосферных осадков в естественных условиях и ее изменение на городской территории под влиянием утечек из водонесущих коммуникаций. Показано, что эта задача может быть эффективно решена методом математического моделирования. При этом под влиянием утечек с городской территории величина инфильтрации может возрасти в несколько раз. **Ключевые слова:** математическое моделирование, водоносный горизонт, междуречный массив, инфильтрационное питание, баланс модели.*

Zubanova T.N., Ustinova G.V. (HYDEC)

ASSESSMENT OF INCREASED INFILTRATION NUTRITION IN URBAN AREAS

*The article considers the correlation between the amount of precipitation infiltration in natural conditions and its change in the urban area under the influence of leaks from water-bearing communications. It is shown that this problem can be effectively solved by mathematical modeling. Moreover, under the influence of leaks from the urban area, the amount of infiltration can increase several times. **Keywords:** mathematical modeling, aquifer, interfluvial array, infiltration nutrition, model balance.*

Особенно эффективно применение геофильтрационного моделирования на территории междуречья.

Инфильтрация атмосферных осадков является основной приходной статьей баланса месторождений пресных подземных вод.

Для оценки используются достаточно многообразные методы, систематизированные в работе [1] и включающие в себя:

- экспериментальные исследования на балансовых площадках;
- оценку расхода подземного потока по формуле Дарси;
- оценку подземного питания по расчленению гидрографа реки;
- метод расчета водного баланса;
- математическое геофильтрационное моделирование.

В составе перечисленных методов, широко охарактеризованных в многочисленных монографиях и статьях, особое место занимает геофильтрационное математическое моделирование. Оценка величины инфильтрационного питания этим методом выполняется путем подбора конфигурации карты гидроизогипс и уклона подземного потока на рассматриваемом водосборе. При этом изменение конфигурации гидроизогипс в разные временные периоды и абсолютных отметок уровня подземных вод на водоразделе позволят оценивать изменение величины инфильтрации под влиянием различных техногенных или климатических факторов.

Особый интерес представляет оценка величины инфильтрации и ее изменение на междуречном массиве под влиянием утечек с городской территории.

Эффективность применения математического моделирования возрастает при различной абсолютной высоте урезов воды в реках, ограничивающих междуречный водосбор, особенно при изменении положения уреза воды в реке вследствие подпора, например, при создании водохранилища.

В этих случаях конфигурация гидроизогипс и положение подземного водораздела существенно зависят от соотношения урезов воды в двух реках, ограничивающих массив. Соответственно меняется величина расхода подземных вод в направлении обеих рек, т.е. распределение инфильтрационного питания между ними.

Эта задача детально и неоднократно рассматривалась Г.Н. Каменским при решении профильных