

САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

На правах рукописи

ШИГАЕВ ВИТАЛИЙ ЮРЬЕВИЧ



**РАЗВИТИЕ ГЕОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ И
ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОТЛОЖЕНИЙ
НАД МЕСТОРОЖДЕНИЯМИ НЕФТИ И ГАЗА**

1.6.9. – Геофизика

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Саратов-2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Физико-химические основы геоэлектрохимического способа анализа элементного состава отложений.....	16
1.1. Обзор геоэлектрохимических способов анализа элементного состава горных пород.....	16
1.2. Прохождение электрического тока через горные породы как способ накопления элементов-индикаторов на электродах.....	23
1.3. Методико-теоретическое обеспечение способа.....	36
1.3.1. Методика лабораторных экспериментов.....	37
1.3.2. Подбор оптимального количества затраченного электричества.....	41
1.3.3. Численный расчет ошибок при определении концентрации элементов-индикаторов.....	45
Глава 2. Физико-химические основы геоэлектрохимического способа анализа окислительно-восстановительной обстановки.....	52
2.1. Обзор геоэлектрохимических способов анализа окислительно-восстановительных свойств горных пород.....	52
2.2. Окислительно-восстановительное равновесие как фактор локализации геоэлектрохимических аномалий в надпродуктивных отложениях.....	56
2.3. Методико-теоретическое обеспечение способа.....	60
2.3.1. Порядок проведения лабораторных экспериментов.....	60
2.3.2. Подбор оптимального количества затраченного электричества.....	61
2.3.3. Численный расчет ошибок при определении окислительно-восстановительных параметров.....	65
Глава 3. Алгоритмы расчета коэффициентов активизации геохимических процессов постоянным электрическим током.....	70

3.1.	Образование неуглеводородных аномалий над месторождениями нефти и газа.....	71
3.2.	Порядок расчета коэффициентов активизации.....	92
3.3.	Коэффициенты активизации как геоэлектрохимический критерий нефтегазоносности.....	97
Глава 4.	Распределение аномальных геоэлектрохимических параметров над нефтегазоперспективными структурами.....	112
4.1.	Комплексный подход к повышению информативности геоэлектрохимических способов.....	113
4.2.	Аномальные геоэлектрохимические параметры в образцах шлама и керна.....	121
4.3.	Связь распределения поверхностных геоэлектрохимических аномалий с глубинами залегания и поперечными размерами изучаемых структур.....	150
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	248
	ЛИТЕРАТУРА.....	253

ВВЕДЕНИЕ

Объект исследования – геоэлектрохимический метод анализа элементного состава отложений, перекрывающих месторождения нефти и газа, на предмет развития способов выявления аномальной концентрации подвижных и близких им по формам типоморфных многовалентных металлов Mn (2^+ , 4^+); Ti (3^+ , 4^+); Ni (2^+ , 3^+); V (3^+ , 4^+ , 5^+); Cu (1^+ , 2^+); Pb (2^+ , 4^+); Cr (2^+ , 3^+ , 4^+) и определения окислительно-восстановительных свойств отложений как показателей наличия месторождений углеводородов (УВ).

Актуальность. В настоящее время в нефтегазопроисковой электроразведке регистрация значительных изменений геоэлектрических свойств пород (удельного электрического сопротивления, поляризуемости и др.) в нефтегазоносных интервалах разреза возможна лишь в благоприятных условиях. В связи с этим существует острая необходимость включения в комплекс нефтегазопроисковых работ методов, основанных на изучении элементного состава и окислительно-восстановительных свойств горных пород. Для этого привлекается литогеохимический метод, который изучает валовое содержание элементов-индикаторов и физико-химические показатели пород. В силу малой контрастности валовой концентрации элементов-индикаторов и полигенностью аномальных параметров окислительно-восстановительных свойств достоверность поиска месторождений УВ зачастую остается неудовлетворительной.

Повысить достоверность поиска месторождений УВ позволяет привлечение в комплекс нефтегазопроисковых работ геоэлектрохимических способов, позволяющих получать как прямую, так и пограничную информацию. В частности, способ частичного извлечения металлов (ЧИМ) является источником информации по элементному составу отложений, перекрывающих залежи. Фиксируемые способом ЧИМ поверхностные кольцевые аномалии полей концентрации подвижной формы химических элементов указывают на возможную нефтегазоносность глубоко залегающих горных пород. Аномально высокое содержание тяжелых металлов в приповерхностных отложениях над месторождениями объясняется явлени-

ем струйных ореолов рассеяния – близвертикальной миграции подвижных форм химических элементов совместно с газовой фазой от залежи к поверхности [Путиков, Духанин, 1994]. В то же время авторами не учитывается взаимодействие мигрирующих УВ с минеральным составом перекрывающих отложений, приводящее к восстановлению окисных форм химических элементов с переменной валентностью за счет нарушения физико-химического равновесия. Кроме того, в способе ЧИМ отсутствует техническая возможность определения концентрации катионных и анионных форм элементов-индикаторов, а зависимость электрохимического процесса от естественной влажности горных пород, особенно в области анода, создает трудности при практической реализации способа ЧИМ.

Таким образом, актуальность выполненного исследования определяется необходимостью развития технико-методической составляющей геоэлектрохимического метода анализа элементного состава отложений над месторождениями нефти и газа для выявления аномальной концентрации элементов-индикаторов, а также окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и водородного показателя (pH).

Цель исследования – повысить информативность и качество анализа элементного состава активизированных постоянным электрическим током образцов породы, а именно по распределению в перекрывающих отложениях элементов-индикаторов, Eh и pH определить потенциальную нефтегазоносность геологической структуры.

Научная проблема – развить геоэлектрохимический метод анализа элементного состава отложений, перекрывающих предполагаемые месторождения УВ, путем разработки и апробации новых способов и устройств исследования концентрации катионных и анионных форм элементов-индикаторов в подвижной форме, Eh и pH для определения потенциальной нефтегазоносности геологической структуры.

Научно-технические задачи:

1. Разработать геоэлектрохимический способ анализа элементного состава горных пород над предполагаемыми месторождениями нефти и газа и устройство, обеспечивающее его реализацию.

2. Разработать геоэлектрохимический способ анализа окислительно-восстановительной обстановки горных пород над предполагаемыми месторождениями нефти и газа и устройство, обеспечивающее его реализацию.

3. Адаптировать способ направленного суммирования предварительно нормированных относительно исходных значений концентрации каждого элемента-индикатора, Eh и pH в перекрывающих отложениях для расчета коэффициентов активизации постоянным электрическим током геохимических процессов в образцах.

4. Определить по поверхностным отложениям связь распределения аномальных параметров концентрации подвижных и близких им по формам химических элементов, Eh и pH с глубинами залегания и поперечными размерами структур с подтвержденной и предполагаемой нефтегазоносностью.

Методологические основы. Сложность изучения надпродуктивных отложений геоэлектрохимическим методом обусловлена малой концентрацией микроэлементов в подвижной и слабозакрепленной формах и полигенностью аномальных параметров окислительно-восстановительных свойств горных пород, обусловленной естественной влажностью, присутствием гумусового органического вещества, сероводорода, йода, брома и другими факторами. Вместе с тем наличие УВ, мигрировавших из залежи, растворенного кислорода, многовалентных химических элементов, индивидуальное распределение pH и Eh контролируют эпигенетические изменения горных пород и нарушение физико-химического равновесия над месторождениями УВ.

С целью изучения эпигенетических изменений горных пород и нарушения физико-химического равновесия над месторождениями УВ разработаны специальные приемы изучения электрохимических и электрокинетических процессов, протекающих при пропускании через образцы горных пород электрического тока

[Патент 2236314 РФ; Шигаев В.Ю., 2003, 2005б; Технология прогноза ... , 2005; Экспериментальное изучение ... , 2009; Шигаев В.Ю., Решетников, 2011; Шигаев В.Ю., 2012; Шигаев В.Ю., Волкова, Аверченкова, 2014; Шигаев В.Ю., Шигаев Ю.Г., Руднев, 2016].

Одним из важных приемов проведения полевых работ является одновременный отбор образцов (до 80-100 шт.) по изучаемой площади; их подготовка и проведение электрообработки; последующий полуколичественный спектральный анализ (ПКСА) исходных и обработанных электрическим током образцов для синхронного определения концентрации 10-12 элементов-индикаторов на аноде и катоде во всех пробах; проведение направленного суммирования предварительно нормированных относительно исходных значений концентрации каждого элемента, рН и Eh.

Методы исследования и фактический материал. В ходе разработки, проверки и применения новых геоэлектрохимических способов и устройств исследования элементного состава, Eh и рН выполнен отбор образцов шлама и керна по разрезу скважин, а также образцов поверхностных отложений по геоэлектрохимическим профилям.

Основной метод исследования – лабораторный эксперимент по определению концентрации элементов-индикаторов – Mn, V, Ti, Ni, Cu, Pb, Cr и др. методом ПКСА [Ельяшевич, 2014] и Eh, рН потенциометрическим методом [Кузнецов, 2001] в отобранных образцах до и после взаимодействия с постоянным электрическим током [Шигаев В.Ю., 2012], исследование работы геоэлектрохимического устройства [Патент РФ 47365] при различном количестве затраченного электричества для измерения концентрации элементов-индикаторов и Eh, рН образцов горных пород, размещенных в устройстве. Выполнен сравнительный и сопоставительный анализ результатов измерения рН с результатами теоретических расчетов рН в прикатодном слое изучаемых образцов. Способом направленного суммирования, адаптированным для геоэлектрохимических работ, рассчитаны геоэлектрохимические коэффициенты активизации геохимических процессов постоянным электрическим током в образцах. Численными расчетами оценены ошибки опре-

деления концентрации элементов-индикаторов и Eh, рН путем сравнения данных основных и контрольных замеров [Большаков, 1983]. В результате статистического анализа получены: форма кривой плотности вероятности суммарной концентрации тяжелых металлов в образцах и коэффициенты корреляции между рассчитанными геоэлектрохимическими параметрами и глубинам залегания предполагаемых ловушек УВ, определенных по данным МОГТ. Непараметрическим статистическим методом установлены статистически значимые изменения рН в приэлектродных зонах разработанного устройства. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с известными публикациями.

Большая часть фактического материала получена при проверке разработанных геоэлектрохимических способов анализа на известных месторождениях УВ, расположенных в различных нефтегазоносных провинциях: Прикаспийской (Королевское и Таловское); Волго-Уральской (Алексеевское, Вольновское, Жирновское, Западно-Степное, Михалковское); Западно-Сибирской (Ивановское); Ферганской (Чангыр-Таш). На трех нефтегазоперспективных площадях Степновского сложного вала – Заветной и Западно-Грязнушинской (объекты I и II) – выполнены поисково-разведочные работы; на Петропавловской площади (северная бортовая зона Прикаспийской впадины) изучена зона гипергенеза. Общая протяженность геоэлектрохимических профилей составила 208 км, образцы горных пород отобраны на 475 пикетах. По разрезу скважин отобрано 129 образцов шлама и керна. Количество контрольных образцов составило 10 % от общего количества.

Высокая степень достоверности полученных результатов обеспечивается:

– представительностью исходных данных и их надежностью: анализируются результаты более 3500 спектральных анализов по 10-12 элементам каждый, реализованных с использованием сертифицированных спектрографов СП-28, и результаты более 1000 измерений Eh и рН в отобранных образцах с использованием сертифицированного рН-метра 410-й модели, укомплектованного малоразмерными комбинированными электродами ЭСК-10603;

– высоким уровнем методического и технического развития геоэлектрохимического метода: использовались специально разработанные и запатентованные

способы и конструктивно простые устройства, значительно снижающие материальные затраты на бурение и повышающие эффективность поисково-разведочных работ;

– внедрением разработанных способов в ОАО «Саратовнефтегеофизика» (акты о внедрении от 25.03.1997 г.); Саратовском филиале ПАО НК «РуссНефть» (акты о внедрении от 01.03.2021 г.); ООО «Тюменьгеоспектр» (акты о внедрении от 01.02.2022 г.).

Защищаемые результаты:

1. Геоэлектрохимический способ анализа концентрации типоморфных многовалентных металлов Mn, Pb, V, Ni, Cu, Cr, Ti в образцах надпродуктивных отложений до и после пропускания тока и устройство, обеспечивающее его реализацию. Аномальные значения их концентрации на аноде и катоде, обусловленные электролизом в образцах, служат дополнительным критерием в обоснование нефтегазоносности отложений.

2. Геоэлектрохимический способ анализа окислительно-восстановительных характеристик в образцах надпродуктивных отложений до и после пропускания тока и устройство, обеспечивающее его реализацию. Аномальные значения pH и Eh на катоде, обусловленные электролизом и электроосмотическим перемещением углеводородов в образцах, служат дополнительным критерием в обоснование нефтегазоносности отложений.

3. Экспериментально обоснованные и апробированные на практике алгоритмы расчета геоэлектрохимических коэффициентов, распределение аномальных значений которых в перекрывающих отложениях является критерием в обоснование нефтегазоносности отложений.

4. Реализация разработанных способов на ряде нефтегазовых месторождений и перспективных площадей в различных нефтегазоносных провинциях показывает, что при толщине перекрывающих отложений меньше ширины антиклинальной структуры распределение аномальных параметров имеет кольцевую форму, при соизмеримой толщине или толщине, больше ширины структуры, – распределение аномальных параметров сплошное или комбинированной формы.

Научная новизна:

1. Разработанный для локализации нефтегазоперспективных геологических структур с высокой степенью достоверности геоэлектрохимический способ анализа элементного состава перекрывающих отложений [Патент РФ 2178189] основан на изучении ранее не учитываемых аномальных значений концентрации катионных и анионных форм элементов-индикаторов (Mn, Pb, V, Ni, Cu, Cr, Ti) за счет перераспределения ионов металлов в образцах при электролизе.

2. Разработанный для локализации нефтегазоперспективных геологических структур с высокой степенью достоверности геоэлектрохимический способ анализа окислительно-восстановительной обстановки в перекрывающих отложениях [Патент РФ 2416115] основан на изучении ранее не учитываемых аномальных значений окислительно-восстановительных характеристик pH и Eh на катоде за счет электролиза и электроосмотического перемещения углеводородов в образцах.

3. Разработаны оригинальные алгоритмы выявления и картирования «слабых» геоэлектрохимических аномалий с использованием адаптированного способа направленного суммирования предварительно нормированных относительно исходных значений концентрации каждого элемента-индикатора, Eh и pH в перекрывающих отложениях.

4. При опробовании разработанных геоэлектрохимических способов анализа, выполненном с привлечением результатов перераспределения подвижных форм микроэлементов, нарушения физико-химического равновесия в горных породах – Eh и pH под действием электрического тока, определены особенности распределения аномальных геоэлектрохимических параметров в зависимости от глубины залегания и поперечных размеров геологических структур.

Личный вклад. Для подтверждения наличия месторождений УВ, оконтуривания их границ и локализации нефтегазоперспективных геологических структур поставлены и решены задачи разработки: геоэлектрохимических способов анализа элементного состава горных пород [Патенты РФ 2178189, 2473928] и окислительно-восстановительной обстановки [Патент РФ 2416115] в надпродук-

тивных отложениях; устройств, обеспечивающих их реализацию [Патенты РФ 47365, 111295, 66066]; алгоритмов расчета коэффициентов активизации геохимических процессов постоянным электрическим током в образцах [Шигаев В.Ю., 2012]. Соискателем лично:

- обоснована необходимость определения концентрации элементов-индикаторов на аноде и катоде для учета катионных и анионных форм элементов-индикаторов;

- обоснована необходимость измерений E_h и pH на катоде, характеризующих слабощелочную среду над месторождениями УВ; исключена необходимость измерений на аноде, где происходит неинформативное для поиска УВ окисление образцов;

- установлено оптимальное количество электричества, затрачиваемое на проведение лабораторных экспериментов;

- обоснована и экспериментально подтверждена толщина приэлектродного слоя образцов 0,5 см, где происходят статистически значимые изменения значений концентрации элементов-индикаторов и E_h , pH ;

- выполнено нормирование значений концентрации элементов-индикаторов и E_h и pH после пропускания тока на их исходные значения при расчете коэффициентов активизации геохимических процессов;

- определены особенности распределения аномальных геоэлектрохимических параметров в поверхностных отложениях в зависимости от глубины залегания и поперечных размеров геологических структур.

Способы и устройства опробованы на разных уровнях среза Алексеевского, Вольновского, Жирновского, Западно-Степного, Ивановского, Королевского, Михалковского, Таловского, Чангыр-Таш месторождений, использованы при комплексных нефтегазопромысловых исследованиях [Патент РФ 2337383, 2402049], в геоэкологии и инженерной геологии [Патент РФ 2236314]. Соискатель непосредственно участвовал в полевых исследованиях, лабораторных экспериментах, подготовке рукописей статей и патентов, личной монографии и монографии в соавторстве.

Теоретическая и практическая значимость:

Разработанный геоэлектрохимический способ анализа элементного состава горных пород над предполагаемыми нефтегазоносными объектами позволяет изучать концентрации подвижных форм элементов-индикаторов после пропускания тока. Достоинством разработанного способа является раздельное изучение аномальных значений концентрации катионных и анионных форм элементов-индикаторов за счет перераспределения форм микроэлементов под действием электрического тока. В частности устанавливается рост концентрации в прианодном и прикатодном пространствах за счет изменения степени окисления металлов с образованием комплексных соединений, имеющих суммарный отрицательный и положительный заряды. Их совместное использование, в отличие от анализа валовой концентрации металлов, способствует повышению достоверности подтверждения наличия месторождений УВ, оконтуривания их границ и локализации нефтегазоперспективных геологических структур.

За длительное геологическое время в перекрывающих отложениях фиксируются аномальные значения Eh и pH с образованием слабощелочной среды за счет «дыхания» залежи. Из-за окисляющего воздействия свободного кислорода (озона), серы, окислительных вод и др. слабощелочная среда становится нейтральной и мало пригодной для поиска УВ. Разработанный геоэлектрохимический способ анализа окислительно-восстановительной характеристики горных пород над предполагаемыми нефтегазоносными объектами позволяет решить задачу их достоверной локализации за счет активизации процесса восстановления на катоде до значений, не достижимых в естественных условиях. Это обеспечивается электролизом и перемещением к катоду углеводородных флюидов в образце электроосмотическим потоком за счет вязкого трения. Предлагаемое и запатентованное для практической реализации способа конструктивно простое устройство дает возможность оперативно проводить измерения Eh и pH по всей длине исследуемого образца.

Дизъюнктивные нарушения, стратиграфические замещения и др. геологические причины смещают «дыхание» залежи в субвертикальном направлении, по-

этому аномальные значения концентрации элементов-индикаторов и pH , Eh в перекрывающих отложениях формируются в общем случае под воздействием любой точки залежи, рассматриваемой как единый источник УВ. Направленное суммирование проводится по различным направлениям от источника УВ к точкам наблюдения по каждому микроэлементу в отдельности. Это позволяет ослабить влияние случайных помех, вызванных особенностями геологического строения, погрешностями аппаратуры, технологии определения элементного состава пород и др., на результаты и усилить за счет суммирования полезный сигнал.

На продуктивность геологических структур указывают коэффициенты активизации геохимических процессов постоянным электрическим током с аномальными параметрами, совпадающими в плане с контуром геологических объектов или их окаймляющими. Определяющим здесь является отношение значений аномальных параметров в контуре структур к фоновым значениям, превышающее 1,0 отн. ед. Это превышение является геоэлектрохимическим критерием нефтегазоносности.

Оконтуривание и локализация геологических объектов по признаку формы геоэлектрохимических аномалий способствуют значительному снижению затрат на бурение за счет выделения перспективных участков в ходе исследования.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 72 работы: 15 входят в перечень изданий, рекомендованных ВАК, девять патентов на изобретение и полезную модель, две монографии. Из них в Перечень рецензируемых научных изданий по категории К1 входят 11 работ.

Результаты исследования докладывались лично и получили одобрение специалистов на международных и всероссийских конференциях:

- на форуме по проблемам науки, техники и образования (2003 г.); конференции, посвященной памяти В.Е. Хаина (2011 г.) в г. Москва;
- конференции «Закономерности эволюции земной коры» (1996 г.); на 7-й геолого-геофизической конференции и выставке «Через интеграцию геонаук – к постижению гармонии недр» (2016 г.) в г. Санкт-Петербург;

– XXX студенческой конференции (1992 г.), VI Всероссийской школе-семинаре им. М.Н. Бердичевского и Л.Л. Ваньяна по электромагнитным зондированиям Земли (2013 г.), Всероссийской молодежной научной конференции «Трофимуковские чтения» (2013 г.), геофизическом семинаре в Институте нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН (2015, 2021 гг.) в г. Новосибирск;

– на международных конференциях «Неклассическая геоэлектрика» (1995, 2000 гг.), второй республиканской научно-практической конференции (2001 г.), научно-практической региональной конференции «Стратегия развития минерально-сырьевого комплекса Приволжского и Южного федеральных округов на 2006-й и последующие годы» (2005 г.), межведомственной научной конференции «Геологические науки» (1999 г.), на 3 – 4 – 7-м Саратовском салонах изобретений, инноваций и инвестиций (2007, 2009, 2012 гг.), на Всероссийской научной конференции «Проблемы геоэкологии, экологической геологии и рационального природопользования» (2012 г.); на научной межведомственной конференции (2019 г.), Всероссийской научно-практической конференции «Геологические науки» (2014 г.) в г. Саратов;

– в других регионах России: VI международной научно-практической конференции (Астрахань, 2007 г.), X международной научно-практической конференции «Геомодель», (Геленджик, 2008 г.), Всероссийской научно-технических конференциях (Пермь, 1993, 2008 гг.), VI международной научно-практической конференции «Наука России: цели и задачи» (Екатеринбург, 2017).

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 250 наименований. Объем диссертации составляет 280 страниц, включая 11 таблиц и 131 рисунок.

Благодарности. Диссертация выполнена на кафедре геофизики СГУ им. Н.Г. Чернышевского. При выполнении работы соискатель пользовался советами и рекомендациями д.г.-м.н. Ю.П. Конценебина, д.ф.-м.н. В.П. Губатенко, д.х.н. И.А. Казаринова, д.г.-м.н. А.Ю. Гужикова, к.г.-м.н. Е.Н. Волковой, к.г.-м.н. Э.С. Шестакова, к.г.-м.н. Ю.Г. Шигаева. Без участия сотрудников ОАО «Саратов-

нефтегеофизика» Л.М. Чикалина, С.В. Кожевникова, Б.А. Головина; ОАО «Саратовнефтегаз» Ю.И. Никитина; Саратовского Филиала ПАО НК «РуссНефть» С.Е. Мезикова; ООО «Тюменьгеоспектр» А.А. Захарова, К.А. Соколова; ПАО «Лукойл» А.В. Липилина, Л.В. Ячменевой; НИИ геологии СГУ Павлицева В.П. и др. были бы невозможными проверка разработанных способов и их внедрение в производство. Соискатель благодарен д.ф.-м.н. академику РАН Г.С. Голицину (ИФА им. А.М. Обухова РАН); сотрудникам ИНГГ им. А.А. Трофимука СО РАН: д.т.н. академику РАН М.И. Эпову, д.ф.-м.н. члену - корреспонденту РАН В.Н. Глинских, д.т.н. И.Н. Ельцову, д.т.н. В.С. Могилатову, д.т.н. В.М. Грузнову, д.т.н. А.К. Манштейну, д.г.-м.н. Н.О. Кожевникову, д.г.-м.н. Н.Н. Неведровой, к.г.-м.н. В.В. Оленченко, В.И. Самойловой; д.г.-м.н. О.Ф. Путикову (Санкт-Петербургский горный университет), к.х.н. С.А. Вешеву и к.г.-м.н. Н.А. Ворошилову (ФГУНПП «Геологоразведка») за их советы и конструктивные замечания при написании работы.

Глава 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГЕОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СПОСОБА АНАЛИЗА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОТЛОЖЕНИЙ

1.1. Обзор геоэлектрохимических способов анализа элементного состава горных пород

В техническом отношении наиболее близким к разрабатываемому способу является способ частичного извлечения металлов (ЧИМ). В научной литературе достаточно широко рассмотрено применение ЧИМ для поиска и разведки нефтегазовых месторождений [33, 34, 138 и др.]. Наиболее полно, на взгляд соискателя, физико-геологические основы способа и его нефтегазопроисковые возможности изложены в работе [120]. В основе способа лежит электрическое возбуждение процессов электрохимического растворения твердой фазы горных пород, перенос ионов под действием тока, их накопление и регистрация в области питающих электродов. По результатам регистрации строится геоэлектрохимический годограф в виде зависимости массы накопленного элемента от времени пропускания тока, путем суммирования к извлеченной массе каждого металла его новых порций за последующий период.

При решении нефтегазопроисковых задач способ реализуется в наземном ореольном варианте. О нефтегазонасности геологических объектов судят по первой ветви годографа, характеризующей вторичные ореолы над месторождениями УВ, а расстояние от места накопления до искомого геологического объекта определяют по времени их поступления, приравнивая время к глубинности исследований.

В ходе реализации способа используют внешний источник постоянного тока и электроды, оборудованные для накопления химических элементов. Через электроды в горные породы пропускают постоянный электрический ток и анализируют массу накопленных на них химических элементов. Основным местом накопления и регистрации является участок около катода (элементоприемника).

Конструктивно катод представляет собой полиэтиленовый сосуд с титановым стержнем, пористой перегородкой (катионитовой мембраной) и раствором серной, азотной либо другой кислоты. Раствор кислот готовится из бидистиллята с очищенной кислотой для исключения технического заражения, рН раствора поддерживается в пределах 1–2. Использование кислот особенно важно, так как они нейтрализуют гидроксид-ионы на катоде, которые препятствуют катионам металлов перемещаться к катоду за счет образования нерастворимых гидроксидов тяжелых металлов на некотором расстоянии от элементоприемника. Для извлечения элементов, присутствующих в анионной форме, применяется обратное подключение электродов. В качестве вспомогательного электрода (анода) при прямом подключении используются металлические стержни.

Для определения массы каждого элемента, накопившегося в элементоприемнике, на анализ берется раствор и смывы крепкой кислотой с металлического стержня, стенок сосуда и пористой перегородки. Обычно анализу подвергаются растворы из элементоприемника после их суточной работы под током или с другим временным периодом.

Для работы способом ЧИМ разработаны различные полевые станции. Например, станция ЧИМ-К позволяет проводить наблюдения с 40 элементоприемниками. Мощность станции достигает 10 кВт, максимальный ток – 40 А. Химические анализы на определение различных химических элементов проводятся в полевой химической лаборатории.

Несомненным достоинством способа ЧИМ является селективное извлечение элементов-индикаторов на катоде за счет их принудительного накопления из поверхностных отложений. Способ позволяет выявить вторичные ореолы углеводородного характера над залежами УВ по подвижным и близким им по формам микроэлементам, интенсивность которых ниже чувствительности литогеохимических методов, изучающих валовые концентрации элементов-индикаторов. По мнению ряда исследователей [33, 34, 120 и др.], отмеченные преимущества способа позволяют фиксировать нефтегазоперспективные объекты на глубинах в несколько километров, даже в неблагоприятных геологических условиях.

Недостатки способа ЧИМ условно делятся на взаимосвязанные друг с другом методические и технические. К методическим недостаткам относится необходимость длительного извлечения подвижных форм элементов-индикаторов малой концентрации электрическим током большой силы. Однако применение электрического тока большой силы в полевых условиях чревато нарушением физико-химического равновесия геологической среды. Решение этой технической задачи продвигается медленно. Обеспечение бесперебойной работы громоздких аппаратных комплексов приводит к росту стоимости работ.

Отсюда логичными являются попытки отечественных и зарубежных специалистов заменить существующие источники тока на менее мощные. Главным условием при этом является обеспечение наиболее полного извлечения подвижных форм металлов, что в соответствии с законом электролиза Фарадея, достигается увеличением времени пропускания тока.

Группой исследователей Санкт-Петербургского горного университета предложено использовать для питания установок ЧИМ солнечные батареи, мощностью 1,5 Вт и выдающие ток 0,15–0,2 А [129]. Соискателю представляется использование этой разработки в производственных условиях неэффективной, так как требуется проведение длительных измерений до 7 дней на каждой физической точке в зависимости от наличия солнечной погоды. Подобные наработки есть и в Китае. Например, в 1993 г. усилиями Luo X. и др. разработан способ «неглубокой экстракции микроэлементов» с использованием группы аккумуляторных источников питания напряжением 1,5 В, соединенных параллельно, время пропускания тока – до 20 ч. По утверждению самих авторов, способ не позволяет выявлять аномалии от глубокозалегающих источников. Длительными по времени пропускания тока следует считать эксперименты Talaratra A.K. и др. индийских исследователей в 1986 г. по опробованию способа ЧИМ, где для достижения приемлемого результата требовалось время электрообработки до 8–15 ч.

Значимым фактором, влияющим на непрерывность извлечения микроэлементов, является рост удельного электрического сопротивления в районе анода, названный Ю.С. Рыссом явлением отравления заземлителя [124]. Это явление

возникает при недостаточном электрохимическом растворении твердых фаз и проявляется в виде слоя сухого твердого грунта на аноде, что приводит к падению силы тока в цепи электродов, вплоть до полного разрыва токовой цепи. Кроме того, требуется тщательный подбор напряженности электрического поля и силы тока, подаваемой на каждый элементоприемник, из-за различия удельного электрического сопротивления пород в местах установки. Возможности способа существенно снижаются при высокой минерализации почвенных электролитов с удельным электрическим сопротивлением менее 1 Ом·м. В этом случае крайне затруднительно выбрать режим накопления элементов-индикаторов в количествах, необходимых для их определения.

Открытым остается вопрос обеспечения одновременного электрохимического извлечения элементов-индикаторов, как на катоде, так и на аноде установок ЧИМ. Извлечение анионных форм на аноде не менее важно, чем катионных, так как катионы металлов зачастую входят в состав комплексных соединений – анионов. Решение этого вопроса возможно при наличии второго комплекта полевой установки с элементоприемниками, заполненными щелочным электролитом и оснащенными анионитовыми мембранами. Соискателю видится технически сложным подбор анионитовых мембран, так как трудно предугадать возможный радиус комплексных ионов и определить размер максимальных пор в анионитовых мембранах.

Исходя из сказанного, четко определяются технические и методические сложности практической реализации способа ЧИМ. Они возникают при использовании в качестве электролита агрессивных кислот или щелочей, а также в ходе подбора полупроницаемых мембран с различным размером пор, что приводит к потере технологических преимуществ способа. Рассмотренные недостатки во многом снижают эффективность способа при поиске месторождений УВ, а отсутствие современной полевой аппаратуры уже привело к полному прекращению поисковых работ в России [30].

Основные усилия разработчиков в Китае, Индии, Канаде и США направлены на совершенствование методики извлечения элементов-индикаторов в катион-

ной и анионной форме. С этой целью вносятся изменения как в конструкцию электродов, так и в характеристики электролитов, их заполняющих [205]. Так, китайские исследователи модифицировали российскую версию элементоприемника, чтобы отказаться от емкости, заполненной кислотой [195]. В качестве катода ими использовался погружаемый в увлажненную водой почву графитовый стержень. На катод в течение 20–34 ч подавался постоянный ток силой 150–300 мА при напряжении 220 В. После выключения тока графитовый стержень извлекали и соскабливали с его поверхности тонкий слой графита для последующего анализа на наличие элементов-индикаторов. Эта разработка имела несомненные преимущества перед отечественными элементоприемниками, в ней отсутствовали риски поражения электрическим током и агрессивными электролитами. Недостатком графитовых катодов является их пассивация, связанная с химическим взаимодействием металлов, входящих в состав горных пород, с поровым электролитом, часто приводящим к образованию окисных, сульфидных пленок на поверхности электрода. С повышением концентрации электролита при большом количестве электричества, затраченного на извлечение, увеличивается скорость пассивации катода и уменьшается величина его активной поверхности, что приводит к разрыву электрической цепи [52, 66]. Китайские исследователи устраняли пассивацию путем размещения вокруг графитового катода втулки из вспененного полиуретана. Однако это приводило к потере части элементов-индикаторов за пределами устройства, так как полиуретан избирательно адсорбирует ионы в зависимости от их размера.

О применении способа ЧИМ в Индии известно немного. Основная информация содержится в неопубликованных работах Talaratra А.К. и др., где упоминается об использовании 10-канальной системы элементоприемников из пористых керамических контейнеров. Штатной работе аппаратуры мешали значительные утечки в почву электролита (азотной кислоты) из катодов, и, как следствие, связанные с утечками экологические проблемы.

Выявленные в Китае и Индии недостатки устранялись группой американских и канадских специалистов путем совершенствования элементоприемника.

Ими был разработан электрод НЕОСНІМ, во многом исключаящий диффузию кислотных электролитов в почву [210]. Разработчики предложили двухкамерную конструкцию катода, внутренняя и внешняя камеры которого выполнены из инертного материала. Внешний отсек устройства заполнен раствором кислотного электролита. Внутренний отсек удерживал ионы OH^- от попадания в почву за счет заполнения буферным раствором, например, смесью уксусной кислоты и ее соли. Тем самым был успешно решен вопрос защелачивания прикатодного пространства при электролизе. Накопление ионов элементов-индикаторов происходит во внутренней камере устройства, сообщающейся с почвой через пергаментную мембрану. По утверждению авторов разработки, эффективность экстракции тяжелых металлов увеличивается на 25–35 % по сравнению с отечественными элементоприемниками.

Главным недостатком электродов НЕОСНІМ является химическая неустойчивость пергаментных мембран в кислых и щелочных растворах, подверженных химической деструкции, невысокая механическая прочность, нестабильность характеристик при длительной эксплуатации [44]. Кроме того, не решен вопрос одновременного извлечения комплексных соединений – анионов и катионов, а применение электродов осложняется необходимостью постоянного контроля расхода электролитов уже в двух камерах элементоприемника.

Исследователи в Канаде и США, тестируя отечественное оборудование, не доверяют ЧИМ в силу ряда причин. Основным недостатком Геологическая служба США (USGS) считает идентичность результатов извлечения микроэлементов из горных пород, полученных с использованием электрического тока и результатов без электрообработки, с простым погружением элементоприемников в почвенный слой. Поэтому специалистами USGS способ ЧИМ был назван неэффективным [204].

Исторически сложилось, что вместе с ЧИМ к геоэлектрохимическим способам изучения элементного состава горных пород относят: термомагнитный геохимический метод (ТМГМ), метод диффузионного извлечения металлов (МДИ), метод поисков по формам нахождения элементов в фульватно-гуматном комплек-

се почв (МПФ), в основе которых лежит изучение подвижных форм микроэлементов [30, 120]. Однако соискатель считает способы ТМГМ, МДИ, МПФ скорее усовершенствованным вариантом литогеохимического метода, так как они не связаны с электрохимическими процессами, протекающими в горных породах под действием электрических полей.

В рамках выполненной работы также следует упомянуть отечественные и зарубежные методы изучения элементного состава горных пород, которые потенциально пригодны для поиска месторождений УВ:

- метод анализа сверхтонкой фракции (МАСФ), который заключается в анализе частиц горной породы размером $< 5\text{--}10$ мкм [59, 103];

- метод мультиэлементного анализа тонкой фракции (MEFFA), позволяющий выделять из образцов частицы размером $2\text{--}35$ мкм без перевода породы в раствор [104];

- метод NAMEG (NAnoscale MEtals in EarthGas), исследующий наноразмерные металлы в земных газах [192, 212, 224];

- метод MOMEО (MOBile forms of MEtals in Overburden) изучения мобильных форм нахождения элементов – водорастворимых, элементоорганических, адсорбированных и др. в почвенных пробах [223];

- метод MMI (MOBile Metal Ions), анализирующий мобильные ионы металлов в пробах рыхлого покрова [191, 211].

Таким образом, основные усилия исследователей при совершенствовании способа ЧИМ должны быть направлены на разработку методик, обеспечивающих одновременное извлечение элементов-индикаторов на катоде и аноде конструктивно простых геоэлектрохимических устройств. Извлечение должно проводиться при малом количестве затраченного электричества без использования кислотных и щелочных электролитов, заполняющих элементоприемники.

1.2. Прохождение электрического тока через горные породы как способ накопления элементов-индикаторов на электродах

Горные породы представляют собой многофазную систему, включающую твердую, жидкую и газообразную фазы. Электрохимические процессы, протекающие в них, определяются: плотностью (силой) тока, электродным потенциалом, массой выделившегося вещества, пропорциональной количеству перенесенного электричества. В такой системе возникают сложные и многообразные изменения, среди которых наиболее изучены две группы процессов [124]:

1. Вещественный и электрический обмен на границе твердой и жидкой фаз.
2. Перенос вещества и электричества в объеме этих фаз.

В общем случае процессы на границе раздела твердой и жидкой фазы зависят от их физических характеристик и химического состава. Здесь возможно развитие следующих процессов: сорбции растворенного вещества, ионного обмена, химических реакций, электрохимического извлечения элементов. В свою очередь извлечение элементов состоит из растворения твердых фаз и перевода в жидкую фазу входящих в них компонентов, переноса растворенных веществ и накопления их в местах концентрирования [120].

Сорбция ионов из жидкости твердой фазой горных пород достаточно хорошо изучена [121, 146]. Установлено, что преобладает адсорбция, при этом сорбция имеет селективный характер: сорбируются в основном ионы, радиус которых близок к радиусу ионов кристаллической решетки. Ионный обмен возникает тогда, когда поверхность адсорбента с некоторым сорбированным электролитом приходит в соприкосновение с раствором электролита другого состава.

Процесс прохождения тока через горные породы состоит из последовательных стадий [64]: переноса ионов из толщи раствора к поверхности электрода, собственно электрохимической реакции с участием ионов или молекул, образования конечных продуктов реакции и их осаждения на поверхности электрода или отвода от поверхности. Интенсивность переноса заряженных частиц связана с их подвижностью U ($\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{ч}$) [3].

С целью определения подвижности ионов Cu^{2+} соискателем проведен лабораторный эксперимент. В качестве исследуемой среды был выбран песок, насыщенный дистиллированной водой с целью уменьшения влияния солей на движение ионов. Исследуемый материал загружался в экспериментальную установку (Рисунок 1).

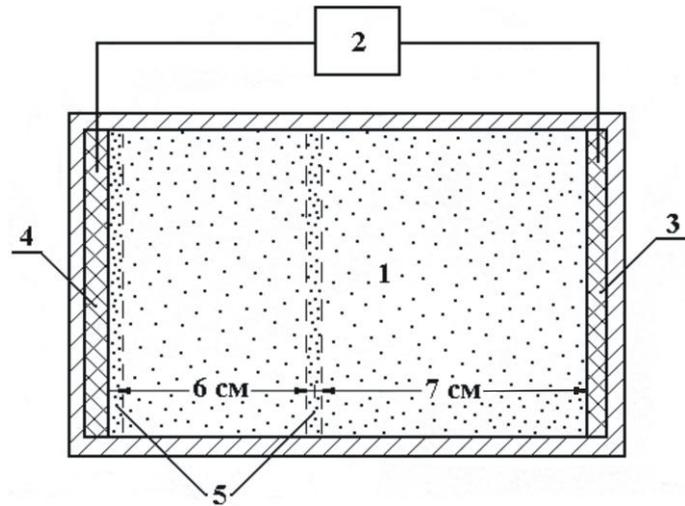


Рисунок 1. Экспериментальная установка для определения подвижности ионов: 1 – лабораторная емкость; 2 – источник питания; 3 – медный электрод; 4 – графитовый электрод; 5 – участки отбора проб.

В ходе эксперимента сила тока составляла 30 мА. Для вычисления U через заданные промежутки времени (5, 10, 20, 30, 50, 70, 90 мин.) отбирались образцы породы для последующего определения концентрации ионов меди. Продолжительность опыта – 275 мин. Далее из лабораторной емкости брались пробы в 7 и 13 см от анода, в которых определялось процентное содержание ионов Cu^{2+} (Таблица 1).

Таблица 1 – Результаты изучения зависимости концентрации ионов Cu^{2+} от времени пропускания электрического тока

Расстояние от анода, см	Время отбора (мин.) / концентрация Cu^{2+} ($n \cdot 10^{-3}$, %)						
	5/2	15/3	35/3	65/2	115/3	185/2	275/10
7	5/2	15/3	35/3	65/2	115/3	185/2	275/10
13	5/3	15/3	35/3	65/3	115/3	185/3	275/3

Из таблицы видно, что в течение 3 ч концентрация ионов Cu^{2+} на отметке 7 см не изменялась. Содержание ионов Cu^{2+} резко возрастает (в среднем в 4 раза)

лишь в последнем замере, что говорит о подходе к 7 сантиметровой отметке ионов с медной пластины.

На отметке 13 см роста концентрации ионов Cu^{2+} не наблюдалось на протяжении всего эксперимента, что связано с ограничением данного эксперимента по времени. Правильность полученных результатов в дальнейшем была подтверждена через несколько десятков часов после окончания эксперимента, когда произошло окисление ионов Cu^{2+} , и стала заметна граница их распространения за 7 сантиметровой отметкой.

Для расчета подвижности U и скорости \bar{V} движения ионов Cu^{2+} были использованы формулы, приведенные в работе [124]:

$$U = \frac{L}{tE},$$

где L — расстояние от обогащенной области (в данном случае анода) до места концентрации ионов; E — напряженность электрического поля, t — время пропускания электрического тока. Зная $E = \bar{j}\rho$, где \bar{j} — плотность тока, ρ — удельное электрическое сопротивление среды, можно определить подвижность ионов. В эксперименте $E = 23$ В/см, подвижность $U = 0,26$ см²/В·ч, следовательно, $\bar{V} = U \cdot E$, равна 6 см/ч, что не противоречит данным И.С. Гольдберга [36] (Рисунок 2).

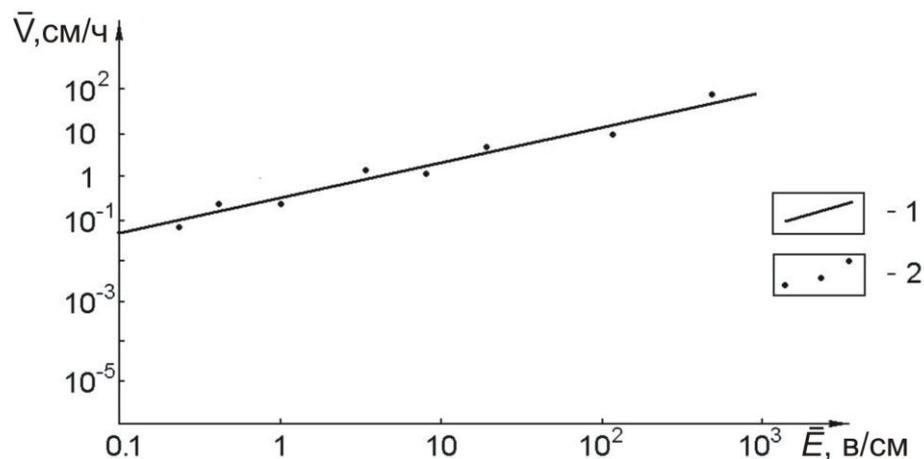


Рисунок 2. Зависимость скорости потоков ионов Cu^{2+} от напряженности электрического поля для не больших блоков песка: 1 — по материалам [36]; 2 — результаты эксперимента.

Интересно, что скорость потоков ионов в небольших блоках горных пород отличается от скорости потоков ионов в больших блоках и зависит от их состава.

Накопление ионов в приэлектродных зонах связано с прохождением электрического тока через горные породы, что приводит к их преобразованию, связанному с растворением и разрушением твердой фазы, заполнением пор и пустот новообразованной твердой фазой или с замещением исходной. Наиболее исследован из них процесс электрохимического растворения минералов, горных пород и почв. Установлено, что сначала происходит обогащение участков около анода и катода элементами слабозакрепленных, а затем из все более трудно растворимых форм [124, 162, 164].

В общем случае перенос ионов в электролите осуществляется по трем механизмам: миграцией в электрическом поле, диффузией и конвекцией [64]. Рассмотрим каждый из этих процессов в отдельности.

До включения тока при равновесном потенциале электрода концентрация растворенных веществ во всех точках раствора за пределами двойного электрического слоя имеет одинаковое значение. После включения тока, концентрация растворенных ионов или молекул вблизи электродов изменяется, и первоначальное распределение нарушается, так как одни вещества вступают в электродную реакцию, другие образуются в результате реакции. При этом в растворе возникают диффузионные процессы, направленные в сторону выравнивания возникших разностей концентрации и обеспечивающие подачу реагирующих веществ к поверхности или удаление продуктов реакции от поверхности электродов. Изменение концентрации реагентов и замедление диффузионного массопереноса приводит к возникновению концентрационной поляризации вещества и, как следствие, к изменению потенциала электродов.

Потенциал электрода принимает новое значение (отличное от равновесного), которое зависит от силы тока, проходящего через гальваническую цепь (перенапряжение диффузии). Так как концентрационные изменения всегда сопутствуют электрохимическому процессу, то молекулярная диффузия происходит во всех

электродных реакциях, а другие способы массопереноса могут накладываться на процесс молекулярной диффузии или отсутствовать вовсе [41].

Вторым способом массопереноса является миграция – перенос частиц под действием электрического поля. Раствор электролита обладает некоторым омическим сопротивлением, поэтому при протекании через него тока происходит омическое падение потенциала, под действием которого скорость движения ионов изменяется. Миграция наблюдается только для заряженных частиц. При электровосстановлении миграция облегчает подход катионов и замедляет подход анионов к электроду, в случае электроокисления наблюдается обратная картина.

Кроме того, в явлениях массопереноса необходимо учитывать конвекцию, то есть перенос вещества вместе с потоком движущейся жидкости. Механизм переноса можно создать искусственно, применяя размешивание, но он может возникнуть и в естественных условиях, так как изменение концентрации приводит к изменению плотности раствора и возникновению потоков жидкости. Изменение плотности происходит также в тех случаях, когда реакция сопровождается выделением тепла и разогреванием приэлектродного слоя. При образовании газообразных продуктов размешивание раствора вызывают пузырьки газа, отрывающиеся от поверхности электрода. Конвекция не может устранить диффузию, так как, согласно законам гидродинамики, при приближении к поверхности электрода скорость движения жидкости уменьшается и одновременно растет градиент концентрации [17, 64].

Основным фактором становится перенос вещества диффузией. Через некоторое время достигаются такие условия, при которых количество ионов, исчезающих благодаря реакции разряда, становится равным тому количеству, которое подводится к поверхности электрода диффузией. Устанавливается некоторое стационарное состояние, которое, конечно, не будет равновесным, так как поддерживается прохождением тока через раствор и сразу же нарушается после прекращения действия тока.

Диффузия и миграция являются процессами необратимыми и представляют собой наряду с теплопроводностью и вязкостью один из источников диссипации

энергии в жидкой смеси [41, 64]. Миграция ионов определяется приложенным потенциалом, следовательно, она связана с электропроводностью ионов. Таким образом, в соответствии с механизмами массопереноса существуют потоки диффузии \vec{i}_D , миграции \vec{i}_M и конвекции \vec{i}_K . Суммарный поток \vec{i} складывается из трех указанных потоков:

$$\vec{i} = \vec{i}_D + \vec{i}_M + \vec{i}_K.$$

Эти потоки возбуждают в исходной горной породе электрохимические и электрокинетические процессы, которые, накладываясь друг на друга, создают сложный механизм изменения свойств исходного материала. Суммарный поток связан с плотностью тока \vec{j} следующим соотношением:

$$\vec{j} = nF\vec{i},$$

где n – общее число анионов и катионов, участвующих в массопереносе, F – число Фарадея.

В геоэлектрохимии для увеличения скорости движения ионов используют довольно большие значения напряженности электрического поля, в связи с этим пренебрегают диффузионной и конвективной составляющей потока [119, 120]. Тогда выражение для плотности тока принимает вид:

$$\vec{j} = \sigma E = F \left[\sum_{n=1}^N (z_{n+} U_{n+} C_{n+} + z_{n-} U_{n-} C_{n-}) \right] E,$$

где σ – удельная электропроводность, E – напряженность электрического поля, z_{n+} и z_{n-} – заряд катионов и анионов соответственно, U_{n-} и U_{n+} – подвижность анионов и катионов n -го номера в пористой горной породе, C_{n-} и C_{n+} – концентрация разряжающихся на электродах анионов и катионов.

При большой плотности внешнего тока $\vec{j} \gg 0$ уравнение, описывающее накопление металла в приэлектродной зоне имеет вид:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{Uj}{S} C_0,$$

где S – площадь электрода; ρ – удельное электрическое сопротивление; t – время пропускания тока; C_0 – начальная концентрация (при $t=0$) иона носителя тока, U – его подвижность. Его решением является функция

$$C = C_0 + \frac{Uj}{S}t,$$

которую принято называть геоэлектрохимическим годографом.

Из уравнения видно, что данная функция отражает линейную зависимость накопления массы (концентрации) металлов от времени пропускания тока. Угол наклона прямой линии, являющийся градиентом этой зависимости к оси времени, определяется из соотношения $\frac{Uj}{S}$. При этом годограф начинается в точке с координатами $(0, C_0)$.

Для примера (Рисунок 3) рассматриваются геоэлектрохимические годографы, характеризующие накопление на катоде Ba и Sr в образцах горных пород Западно-Степной площади (Бузулукская впадина) по данным лабораторного эксперимента [219].

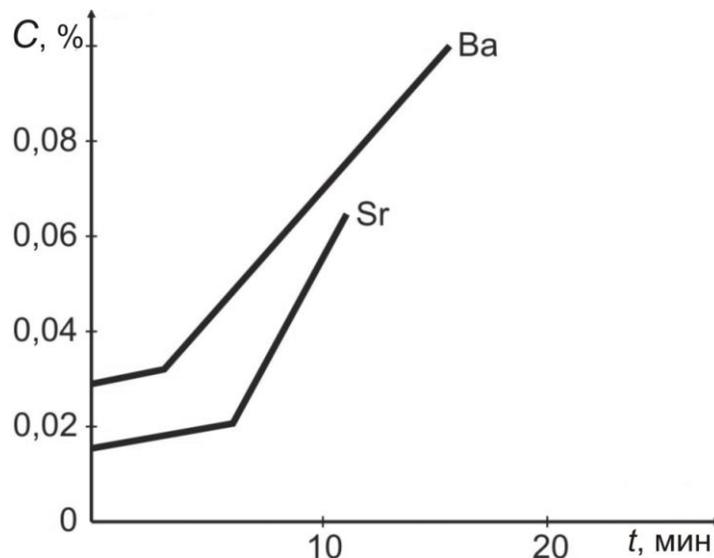


Рисунок 3. Геоэлектрохимические годографы Ba и Sr при $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$, $E = 23 \text{ В/см}$. (Западно-Степная площадь).

Первая ветвь годографов характеризует рост концентрации за счет накопления слабозакрепленных форм Ba и Sr. Вторая – объясняется накоплением у катода сорбированных форм содержания микроэлементов.

По результатам электрохимического извлечения элементов из дымчатого кварца видно (Рисунок 4, *a*), что Si переходит в жидкую фазу преимущественно в анионной форме. Ca, Mg, Pb, Fe, Cu перемещаются в катионной форме [124].

Характер анодного извлечения Si и катодного извлечения Ca и Mg, при котором накопление элементов у электрода идет интенсивно, а затем слабее, указывает на то, что некоторое количество ионов, имеющих в своем составе Si, Ca, Mg находятся в поровом растворе и сразу начинают двигаться как только включают ток. Поэтому время их извлечения относительно невелико.

Для Fe, Cu, Pb, у которых накопление элементов сначала слабое, затем более интенсивное, процессы протекают так, что перед пропусканием тока количество ионов, имеющих в своем составе Fe, Cu, Pb незначительно. Под действием тока в течение более длительного времени эти ионы подходят к приэлектродной области, где они извлекаются механическим способом.

Далее анализируются результаты электрохимического извлечения элементов из полевого шпата (Рисунок 4, *b*), характер которого сходен с извлечением из кварца. Si преимущественно извлекается в анолит и в жидкой фазе, следовательно, доминирует его анионная форма, Ca извлекается в католит и в мелких количествах в анолит. Fe, Cu, Al преимущественно переходят в католит. Извлечение перечисленных элементов соизмеримо для кварца и полевого шпата. Si и Cu извлекаются по типу сначала быстрого, а затем более медленного перемещения в приэлектродные части.

Вместе с тем извлечение Fe из полевого шпата и кварца различно. Если из кварца железо извлекалось в значительных количествах и больше, чем Si и Ca, то из полевого шпата Fe извлекается в соизмеримых с Si и Ca количествах. Наблюдаемое отличие связано с тем, что в кварце оно присутствовало в виде оксидных примесей, а в полевом шпате оно входит в состав самого минерала, который естественно растворяется раньше, чем оксидная примесь.

Сопоставляя результаты электрохимического извлечения элементов из кварца и полевого шпата, можно выделить ряд общих черт:

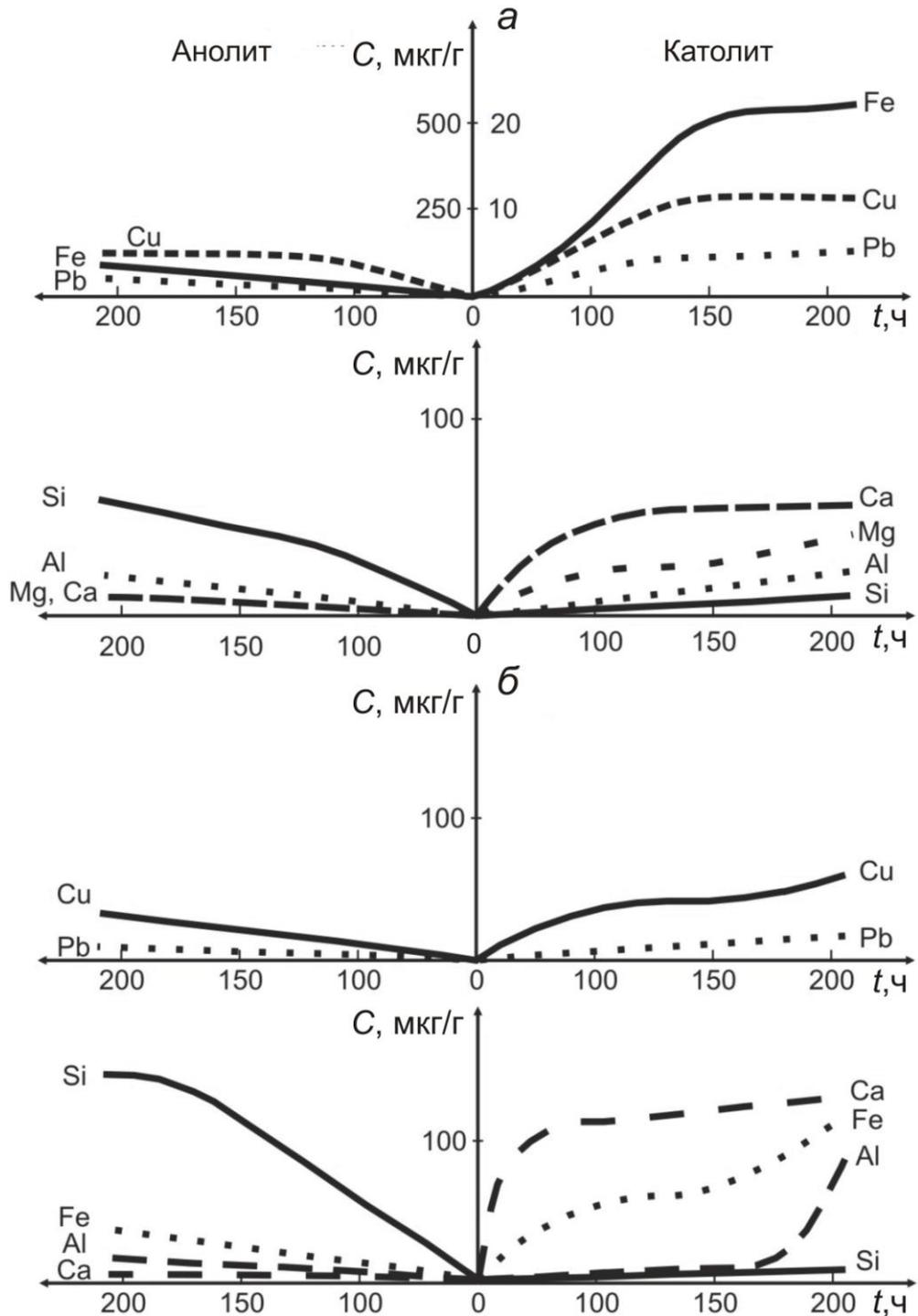


Рисунок 4. Результаты электрохимического извлечения элементов ($E=2$ В/см):
a – дымчатый кварц; *б* – полевой шпат [124].

1. До пропускания электрического тока при равновесном состоянии между твердой и жидкой фазами в поровом растворе преимущественно находятся ионы, содержащие Si, Ca, Mg. Другие компоненты в растворе присутствуют в малых количествах.

2. С включением тока элементы приходят в движение. Элементы, находящиеся в поровом растворе, подходят к приэлектродной области гораздо быстрее тех элементов, которые входят в состав твердой фазы.

3. Элементы участвуют в образовании катионов и анионов. Si – преимущественно образует анионы, Ca, Mg, Pb, Fe, Cu – катионы, Al – в более или менее равных количествах образует катионы и анионы.

4. Характер извлечения и количество извлекаемых элементов зависят от состава и свойств минералов, а также от формы нахождения примесей в минерале.

Электрохимическое извлечение элементов из горных пород, сложенных несколькими минералами, складывается из извлечения элементов от отдельных минералов. Процессы усложняются текстурно-структурными особенностями горных пород и количественными соотношениями минералов друг с другом.

Как отмечалось Л.В. Антроповой [6], каждый элемент может находиться в горных породах в различных формах (водорастворимой, капиллярной, сорбированной, феррум-форме, форме нахождения элементов в виде собственных минералов, силикатов и изоморфных примесей в породообразующих силикатах). Причем их накопление в приэлектродных зонах варьируется по времени, так, выход сорбированных элементов горных пород при электродиализе начинается не ранее, чем через 1,5–2 часа после начала пропускания тока (Рисунок 5).

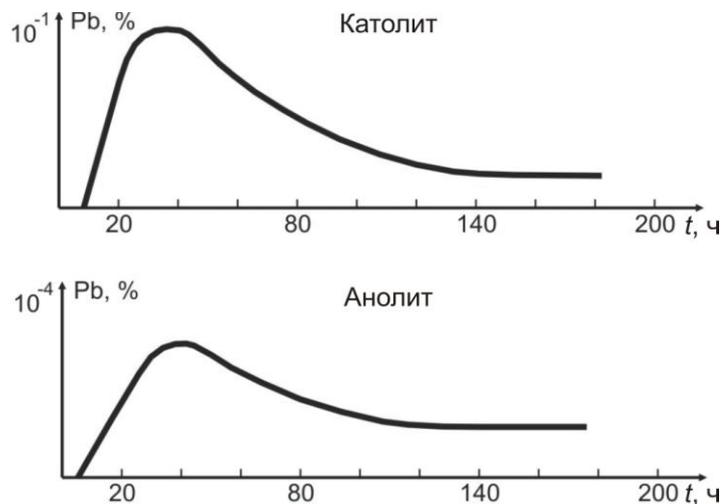


Рисунок 5. Результаты электродиализа проб с сорбированным свинцом [6].

Увеличение процентного содержания микроэлементов за более короткое время происходит за счет тех элементов, которые находятся в породе в форме растворов и капиллярной влаги. Полученные данные подтверждены и на диаграмме суммарного извлечения сорбированных элементов (Рисунок 6), процесс извлечения которых начинается при затраченном количестве электричества (Q) 0,2 А·ч и больше.

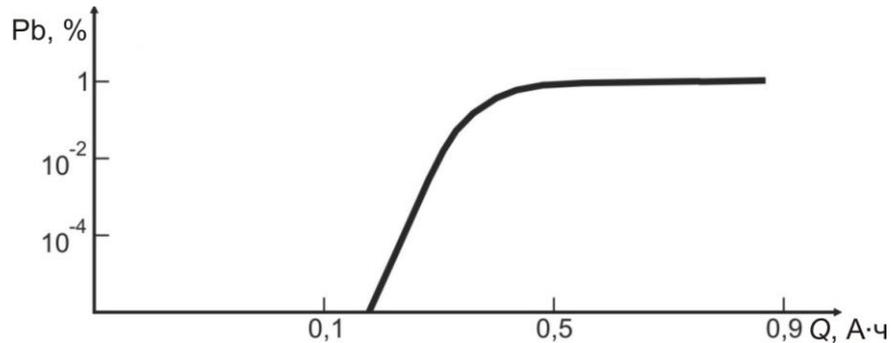


Рисунок 6. Суммарная концентрация сорбированного свинца при электродиализе [6].

Известно [13], что над газонефтяными залежами микроэлементы Co, Pb, Ni, Ti и др. в эпигенетических образованиях находятся в форме водных растворов и капиллярной влаги. Интересными являются результаты лабораторных экспериментов по электрохимическому извлечению элементов из образцов песчано-глинистых пород акчагыльского и апшеронского возраста, отобранных из скважин Западно-Степной площади (Бузулукская впадина). Эксперименты велись при фиксированной напряженности электрического поля ($E = 23$ В/см), затраченное количество электричества изменялось от 0,04 до 10 А·ч.

В ходе экспериментов из горных пород извлечен ряд элементов-индикаторов. Наиболее характерным для изучаемой площади является извлечение бария. Ниже (Рисунок 7) представлен геоэлектрохимический годограф, представляющий собой зависимость значений концентрации извлеченного бария от количества электричества, затраченного на эксперимент.

Первая восходящая ветвь отвечает за накопление водорастворимых и капиллярных форм микроэлементов, типичных для пород, перекрывающих залежи

УВ. Данный факт обусловлен относительно небольшим ($0,125 \text{ А}\cdot\text{ч}$) количеством электричества (Q), затраченном на начальном этапе эксперимента.

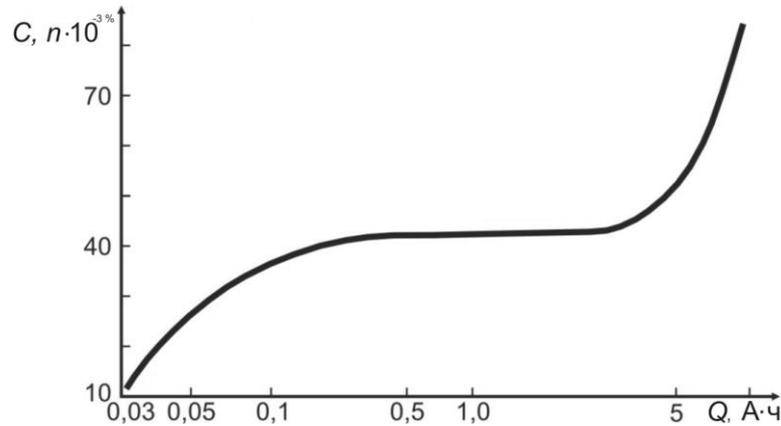


Рисунок 7. Содержание бария под воздействием электрического тока в образцах песчано-глинистых пород Западно-Степной площади по результатам лабораторных экспериментов.

В интервале значений Q от $0,125$ до $2 \text{ А}\cdot\text{ч}$ отмечается часть кривой, параллельная оси абсцисс, определяемая концентрацией бария в подвижной и слабозакрепленной формах. При увеличении значений Q более $2 \text{ А}\cdot\text{ч}$ наблюдается вторая восходящая ветвь годографа, характеризующая выход бария в сорбированной форме. Полученные данные удовлетворительно согласуются с результатами Л.В. Антроповой (см. рисунок 6), однако предлагаемый способ позволяет значительно снизить временные затраты на определение концентрации элементов-индикаторов в подвижной форме.

Для примера рассмотрим определение содержания подвижных форм Ni , Mn , Pb , V в образцах песчано-глинистых пород Западно-Степной площади по результатам лабораторного эксперимента (Рисунок 8). На графике (см. рисунок 8) видно, что восходящая ветвь геоэлектрохимических годографов приходится на первые $0,12 \text{ А}\cdot\text{ч}$. Прирост концентрации микроэлементов обеспечивается как катионными, так и анионными формами. Установлено, что Ni доминирует в катионной форме, Pb и Mn — в анионной, V примерно в равных количествах движется к катоду и аноду.

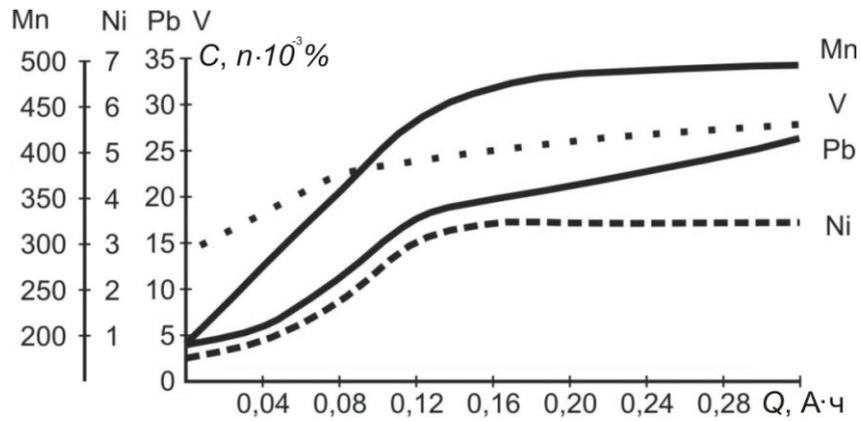


Рисунок 8. Содержание Ni, Mn, Pb, V под воздействием электрического тока в образцах песчано-глинистых пород Западно-Степной площади по результатам лабораторных экспериментов ($E = 23 \text{ В/см}$).

Подтверждением этого вывода являются результаты лабораторных экспериментов в образцах керна неглубоких скважин этой же площади, интервал отбора керна – 50–100 м. Как пример рассматривается определение содержания свинца в образцах (Рисунок 9).

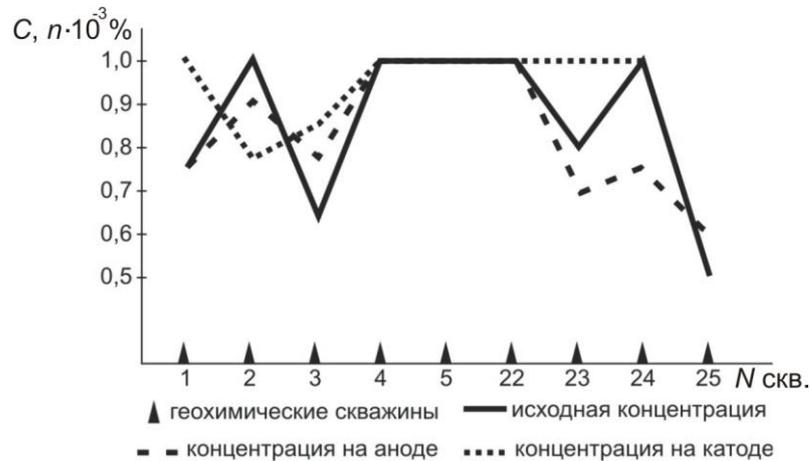


Рисунок 9. Содержание свинца под воздействием электрического тока в образцах песчано-глинистых пород Западно-Степной площади по результатам лабораторных экспериментов.

На рисунке видно, что концентрация свинца в образцах увеличивается как за счет положительно заряженных ионов на катоде (скважины 1, 4, 23), так и за счет отрицательных на аноде (скважина 3).

Далее (Таблица 2) анализируются результаты извлечения Ni, Cu, Fe из почв аллювиально-гумусового слоя Кольского полуострова, полученные Ю.С. Рыссом [124].

Таблица 2 - Преобразование форм нахождения элементов-индикаторов Ni, Cu, Fe при их геоэлектрохимическом извлечении из аллювиально-гумусовой почвы [124]

Формы нахождения	% к валовому содержанию металла в пробе ($E = 4 \text{ В/см}$)					
	Ni		Cu		Fe	
	В исходной пробе	После пропускания тока	В исходной пробе	После пропускания тока	В исходной пробе	После пропускания тока
Водорастворимые	0,9–1,62	32,6	1,28–2,38	51,0	0,04–0,05	6,93
Сорбированные	7,5	6,98	3,46	2,13	0,038	0,1
Фульваты	3,46–18,6	1,16	15,8–28,2	8,02	2,76–13,0	7,55
Гуматы	2,8–19,5	1,16	8,65–9,5	2,13	0,41–2,02	0,46
Остаток (органика, силикаты)	69,5–70,0	58,1	55,5–59,5	38,1	85,0–96,8	85,0

Из анализа следует, что содержание Ni, Cu, Fe в водорастворимых формах после пропускания тока увеличивается. В сорбированных формах возросло содержание Ni и Fe, а Cu, наоборот, уменьшилось. В формах фульватов и гуматов содержание Ni и Cu уменьшилось, а Fe осталось примерно неизменным. В органическом остатке количество всех металлов уменьшилось.

Общей закономерности электрохимического растворения и извлечения элементов из горных пород является постепенная вытяжка сначала слабозакрепленных, а затем все более труднорастворимых форм элементов.

1.3. Методико-теоретическое обеспечение способа

В основе экспериментально-методического обеспечения геоэлектрохимического способа анализа элементного состава горных пород лежат результаты ряда опытных геоэлектрохимических экспериментов, проведенных многочисленными исследователями и лично соискателем [36, 124, 119, 165, 169, 170 и др.].

1.3.1. Методика лабораторных экспериментов

Методика геоэлектрохимического анализа элементного состава горных пород над месторождениями УВ базируется на знаниях закономерностей движения заряженных частиц в горных породах, возможности электрохимического извлечения из них микроэлементов различных форм содержания и реализуется в два этапа.

На первом, выполняются полевые работы по системе профилей, пересекающих выделенные сейсморазведкой локальные объекты, а также по разрезу геохимических и глубоких скважин, пробуренных как за контуром, так и в пределах месторождений УВ [158, 165]. Единовременное проведение полевых работ по изучаемым площадям позволяет нивелировать влияние температуры, естественной влажности и других климатических факторов на пробы [216]. Для проведения лабораторных экспериментов отбираются образцы горных пород из поверхностного слоя с глубины 40–50 см или образцы шлама и керна по разрезу скважин. Отобранный образец массой 250–300 г пакетируется и отправляется в лабораторию.

Второй – лабораторный этап включает подготовку образцов, отсеивание остатков растительности, ситование, квартование, измельчение до заданной крупности зерна (фракция менее 0,05 мм) и насыщение дистиллированной водой до полной влагоемкости в отношении 1:1. Процедура увлажнения измельченной породы необходима для того, чтобы нейтрализовать зависимость подвижности ионов от естественной водонасыщенности, минерализации воды и пористости. Подготовленные образцы горной породы массой 65 г загружаются между двумя электродами в разработанное геоэлектрохимическое устройство, представляющее собой пластмассовый стакан объемом 90 см³ (Рисунок 10).

Чтобы материал электродов не влиял на результаты анализа, в экспериментах используются инертные электроды из графита с отверстиями для свободного оттока газообразных продуктов электрохимических реакций, скапливающихся в приэлектродных зонах.

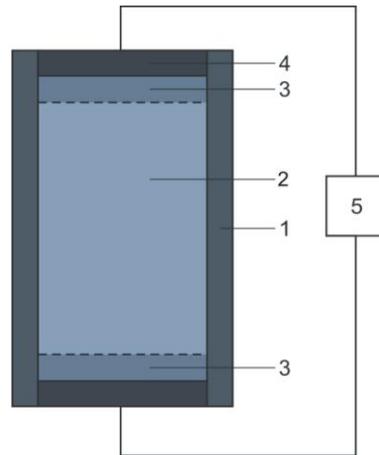


Рисунок 10. Геоэлектрохимическое устройство для проведения лабораторных экспериментов: 1–пластмассовый корпус; 2–горная порода; 3–участки, отбора навесок; 4–электроды; 5–источник постоянного тока.

На графитовые электроды подается постоянный электрический ток. Затем из приэлектродных участков толщиной 0,5 см отбирается навеска массой 2 г, которая высушивается, перетирается до необходимой крупности зерна и подвергается полуколичественному спектральному анализу (ПКСА) с целью регистрации продуктов извлечения [95].

Основным вопросом электрохимического извлечения элементов-индикаторов на поверхности катода является защелачивание раствора ионами OH^- , которые будут перемещаться навстречу катионам металлов, что приведет к образованию нерастворимых гидроксидов тяжелых металлов на некотором расстоянии от катода. На ранних этапах проведения экспериментов этот вопрос решался путем введение раствора азотной кислоты (HNO_3) в пространство, смежное с катодом геоэлектрохимического устройства [165].

В дальнейшем от указанной процедуры соискатель отказался, так как затруднительно контролировать физико-химические изменения в образцах, которые могут возникнуть при взаимодействии кислоты с металлами, входящими в состав анализируемой породы. При этом было принято во внимание, что основное изменение концентрации при пропускании через раствор электрического тока приходится на тонкую область пограничного диффузионного слоя [114], толщина которого составляет $2 \cdot 10^{-3}$ см [19]. Здесь же происходит основное защелачивание раствора ионами OH^- , которые вступают во взаимодействие с другими ионами, нахо-

дящимися в растворе, и большей частью нейтрализуются. С учетом того, что толщина приэлектродного слоя образца, отбираемого на спектральный анализ, составляет 0,5 см и значительно превышает толщину диффузионного слоя, защелачивание раствора ионами OH^- практически не влияет на электрохимическое извлечение элементов, что подтверждается результатами ПКСА [165].

Спектроскопия позволяет судить о наличии того или иного элемента по характерным компонентам – спектральным линиям. Каждую такую линию можно рассматривать как некоторый сигнал, указывающий на наличие элемента. Мощность сигнала или интенсивность линии служит при этом мерой концентрации элемента [134]. Главным преимуществом спектрального анализа перед другими, так же устанавливающими содержание элементов в образцах горных пород, является определение многих элементов одновременно из одной навески, что не предусмотрено методикой проведения иных анализов (например, химического, атомно-адсорбционного и др.) [71]. Тем самым повышается точность относительных аналитических определений.

Важно, что ПКСА имеет предел обнаружения (ПО) каждого элемента [35], в данном случае это относительное по массе содержание элемента в пробе (в %), которое с определённой вероятностью может быть обнаружено этим методом анализа. Для разных элементов оно составляет от 10^{-4} % до 10^{-3} %. Такой ПО не позволяет отдельно фиксировать подвижные формы микроэлементов, так как их содержание составляет доли процента от валового.

При воздействии на образцы горных пород постоянного электрического тока происходит обогащение исследуемых навесок (приэлектродных частей изучаемых образцов) ионами металлов слабозакреплённых форм за счет электрохимических и электрокинетических процессов, что позволяет снизить ПО элементов. В общем случае расчёт их валового содержания в пробах ведётся по формуле

$$C = \frac{m_1}{M} 100\%,$$

где C – валовая концентрация микроэлемента, массой m_1 в навеске анализируемой горной породы, массой M . При этом m_1 определяется как сумма масс этого эле-

мента для всех форм нахождения, в том числе и подвижных. Однако их доля либо очень незначительна, либо ничтожна, вследствие высокого ПО.

После электрообработки в навеске к массе m_1 добавляется масса m_2 слабозакреплённых форм изучаемого элемента из всего образца, которая принудительно сконцентрирована в приэлектродной части. В этом случае расчёт валового содержания элементов в пробах ведётся по формуле

$$C = \frac{m_1 + m_2}{M} 100\%,$$

что приводит к увеличению информативности геоэлектрохимическим методом.

Важным этапом разработки методики проведения лабораторных экспериментов является процедура обоснования параметров извлечения различных элементов из образцов горных пород постоянным электрическим током. Согласно известному закону электролиза Фарадея, масса вещества, осаждённого на электроде при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, переданного на этот электрод:

$$m = k \cdot I \cdot t,$$

где m – масса вещества, выделившегося в процессе электролиза; k – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы вещества; I – сила тока; t – время проведения электролиза, $I \cdot t$ – количество электричества, переданного на электрод. Из формулы видно, что выделить одну и ту же массу вещества можно, варьируя параметрами I и t . Поэтому основной задачей разработки методики проведения лабораторных экспериментов является определение оптимальных параметров I и t для электрообработки образцов горных пород.

1.3.2. Подбор оптимального количества затраченного электричества

Для определения оптимальной силы тока через исследуемые образцы пропускался ток силой с 10 мА, 100 мА, 300 мА, после чего изучалось изменение концентрации микроэлементов [165]. Результаты этого эксперимента для Sr и Ba приведены ниже (Рисунок 11).

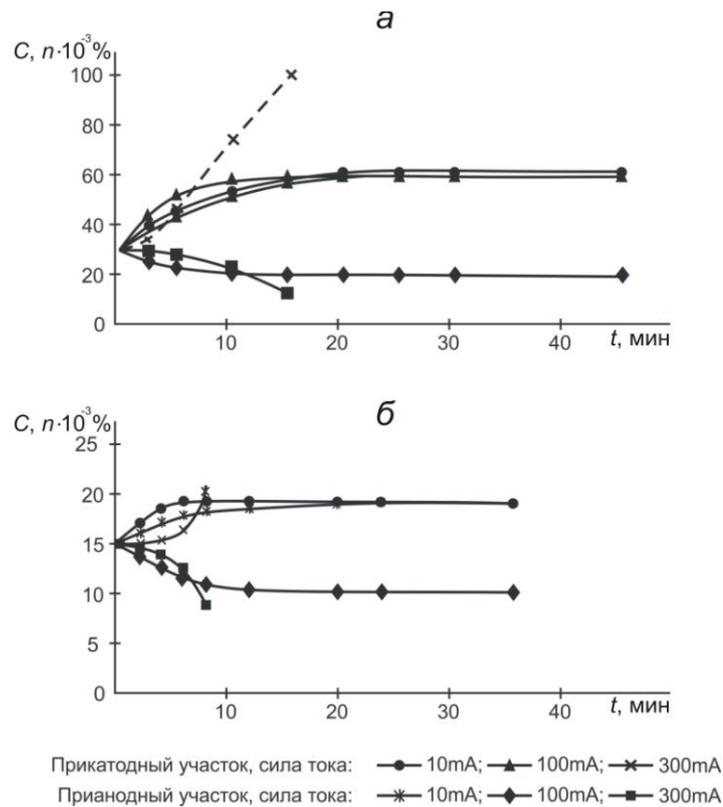


Рисунок 11. Геоэлектрохимические годографы бария (а) и стронция (б) при различной силе тока.

Различная форма годографов объясняется тем, что в ходе электрообработки в породе в результате адсорбции каждой коллоидной частицей водоизвлекаемых ионов элементов (Ba, Sr и др.) и электростатического притяжения противоположно заряженных ионов (анионов кислот) формируется двойной электрический слой. При этом наружная поверхность коллоидных частиц становится заряженной отрицательно. Под воздействием тока ($I = 10$ мА) водорастворимая форма микроэлементов движется к катоду и вызывает повышенные концентрации данного элемента в прикатодном пространстве. Адсорбированные на коллоидных частицах микроэлементы из-за

отрицательного заряда всей коллоидной частицы движутся к аноду. Это происходит из-за того, что сила электростатического притяжения электродами адсорбированных микроэлементов при малой силе тока меньше сил адсорбированного взаимодействия и сил межфазного взаимодействия на границе раздела фаз. Поэтому мы наблюдаем увеличение концентрации этих микроэлементов в прианодном пространстве.

Неоднородность коллоидных частиц при увеличении силы тока до 100 мА приводит к разделению их на фракции по размерам. Так, более мелкие частицы в электрическом поле движутся быстрее, чем крупные, которые испытывают гидростатическое сопротивление растворителя (воды). Кроме того, повышение силы тока помимо фракционирования частиц приводит к десорбции микроэлементов, что в свою очередь снижает потенциал двойного слоя («дзета потенциал») и уменьшает скорость движения частиц. Тем самым концентрация микроэлементов в прианодном слое снижается и достигает постоянной величины из-за устанавливающегося динамического равновесия между электрической десорбцией и адсорбцией микроэлементов на частицу.

Увеличение силы тока до 300 мА приводит к тому, что динамическое равновесие нарушается и прианодные катионы металлов передвигаются к катоду, вызывая лавинообразное снижение концентрации микроэлементов в прианодном и повышение концентрации в прикатодном участках. Далее здесь наблюдается разрушение, пассивации анода, когда его поверхность блокируется за счет образования твердого слоя с высоким удельным электрическим сопротивлением. Это приводит к разрыву электрической цепи в геоэлектрохимическом устройстве (явление отравления электрода) [52]. Полученные результаты говорят о нецелесообразности применения в лабораторных экспериментах силы тока в 300 мА и выше. Дальнейшее совершенствование методики проведения лабораторных экспериментов позволило считать оптимальной силу тока в 250 мА [95].

С целью определения оптимального времени пропускания электрического тока силой 250 мА через образцы горных пород по результатам лабораторных экспериментов был применен аппарат однофакторного дисперсионного анализа

[76]. Общая схема дисперсионного анализа основывается на сопоставлении средних значений, вычисленных в каждой из сравниваемых совокупностей, с общими средними значениями, рассчитанными для единой совокупности. Последняя составляется из всех значений первичных совокупностей. Особенностью дисперсионного анализа является также то, что сопоставляются не сами средние значения, а суммы квадратов отклонений фактических значений признака от средних значений [7].

В ходе расчетов определяется критерий Фишера – q , который с учетом параметров сравниваемых совокупностей и при соответствующем уровне значимости – α позволяет оценить сумму квадратов отклонений фактических значений признака от средних. Далее q сравнивается с F – табличным значением квантиля распределения Фишера для сравниваемых совокупностей. Если $q \leq F$, можно сделать вывод о равенстве частных средних сравниваемых первичных совокупностей с доверительной вероятностью $1 - \alpha$, а различия средних для сравниваемых совокупностей следует считать не значимыми. При $q > F$ эти различия являются значимыми.

Применив к экспериментальным данным, полученным в ходе лабораторных экспериментов на Королевской площади (юго-восточная часть Прикаспийской впадины), аппарат однофакторного дисперсионного анализа, где в качестве совокупностей использовались время пропускания тока и значения концентрации микроэлементов, получены следующие результаты:

1. Для суммарной совокупности (на катоде и аноде) q значительно превосходит F : $q = 21,3$; $F = 3,9$ (при $\alpha = 0,05$ и доверительной вероятности 0,95).

2. Критерий Фишера в зависимости от времени пропускания тока на катоде был последовательно равен 2,47; 4,75; 7,38; 7,9 при $F = 4,96$, а на аноде – 2,38; 0,16; 0,15; 0,17, при $F = 4,96$.

Полученные данные говорят о статистически значимом влиянии электрического тока силой 250 мА на накопление микроэлементов на катоде и статистически не значимом на аноде (Рисунок 12).

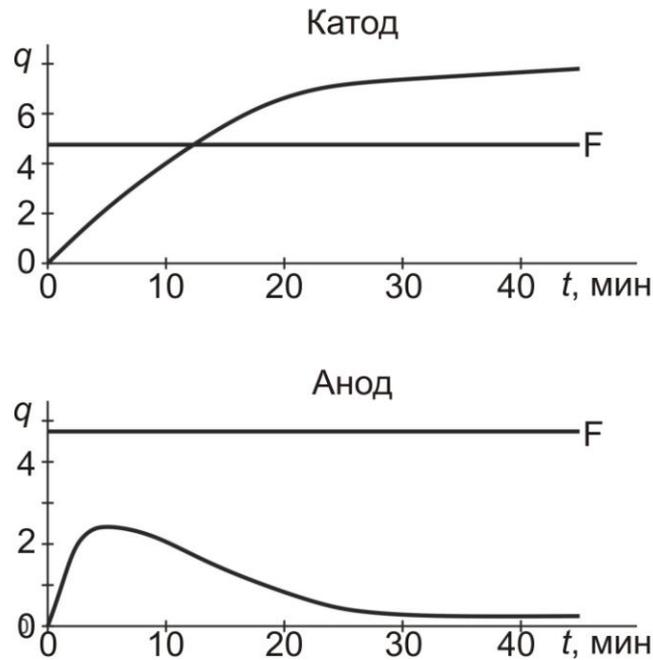


Рисунок 12. Результаты однофакторного дисперсионного анализа экспериментальных данных на Королевской площади.

Согласно графику, оптимальным временем пропускания тока через образцы горных пород можно считать 30–45 минут. Следует при этом заметить, что в случае применения указанных в данном разделе силы тока и времени его пропускания возможны случаи «потери» полезной информации в силу нелинейности процессов электрохимического извлечения. Поэтому в дальнейшем так же анализировалась информация, полученная из прианодных участков геоэлектрохимических установок.

Обоснованность выбора данного временного интервала для проведения лабораторных экспериментов подтверждена результатами по образцам горных пород, отобранным на ряде площадей с подтвержденной и потенциальной нефтегазоносностью. Для примера рассмотрим годографы для Cr, Zn, Cu (Рисунок 13), полученные в ходе геоэлектрохимического извлечения из образцов песчано-глинистых пород, отобранных на Заветной разведочной площади (Степновский сложный вал). На годографах видно, что основной прирост содержания микроэлементов в образцах происходит в течение первых 30 минут пропускания тока. Следовательно, время пропускания тока через образцы горных пород может быть ограничено 30 минутами. Подобные результаты получены на Западно-Степной площади (Бузулукская впадина) [165].

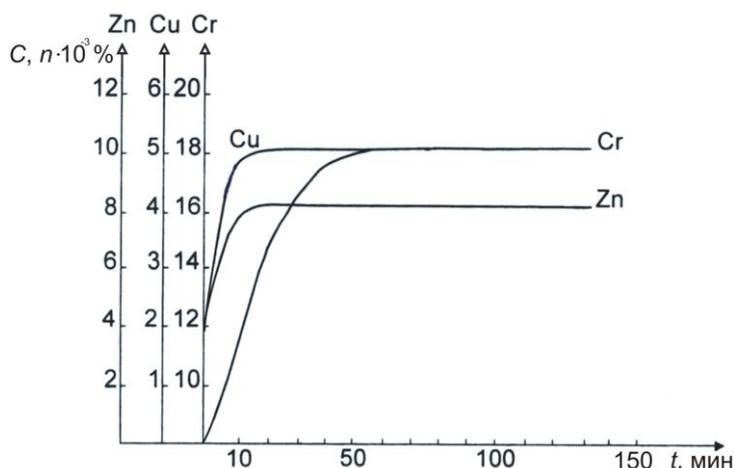


Рисунок 13. Содержание Cr, Zn, Cu под воздействием электрического тока в образцах поверхностных отложений Заветной площади по результатам лабораторных экспериментов.

После определения основных параметров извлечения микроэлементов (I и t), появляется обоснованная возможность концентрировать в приэлектродных частях геоэлектрохимических установок подвижные формы микроэлементов. Данный факт играет определяющую роль в ходе практической реализации геоэлектрохимического способа анализа элементного состава горных пород над месторождениями УВ.

1.3.3. Численный расчет ошибок при определении концентрации элементов-индикаторов

При определении качества экспериментальных материалов необходимо определить закон распределения случайных параметров, оценки которых связаны с формой кривой плотности вероятности [7]. Так, оценка средней величины находится в пределах максимума кривой, а величина дисперсии определяется шириной (крутизной) максимума и т.д.

Поэтому вопрос о форме кривой плотности вероятности заслуживает особого внимания. Действительно, при оценках совокупности с симметричной и пологой кривой плотности вероятности значительные ошибки при определении параметров маловероятны [95]. Напротив, для совокупности с крутой и асимметрич-

ной кривой вполне ожидаемы большие ошибки в определении параметров этой совокупности.

Для примера рассмотрим гистограмму распределения суммарной концентрации микроэлементов на Королевской площади (Прикаспийская впадина), совмещенную с кривой нормального распределения (Рисунок 14).

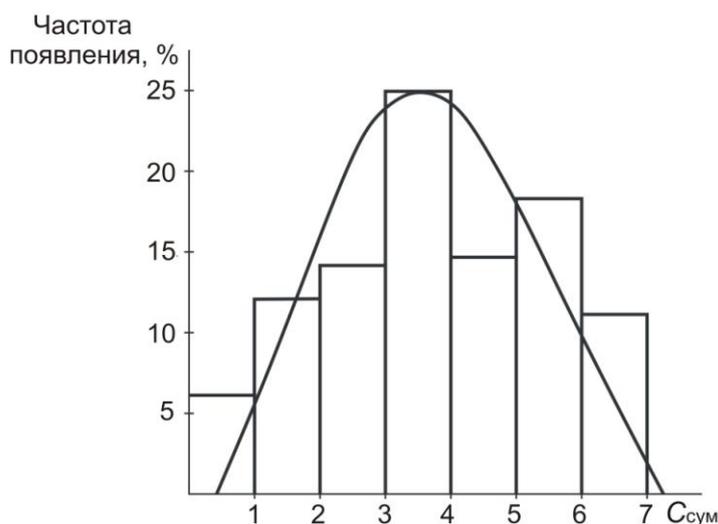


Рисунок 14. Гистограмма распределения суммарной концентрации микроэлементов в поверхностных отложениях Королевской площади, совмещенная с кривой нормального распределения.

Числовые характеристики исследуемой совокупности составляют: дисперсия $\sigma^2 = 22053,9$, асимметрия $S_k = -0,16$, эксцесс $E = -0,88$, среднее квадратическое отклонение показателя асимметрии $\sigma_{sk} = 0,35$, среднее квадратическое отклонение эксцесса $\sigma_E = 0,69$.

Из работы [14] известно, что если число наблюдений $N > 50$, эмпирическое распределение считается совпадающим с теоретическим (нормальным) с вероятностью 0,997 при условии

$$|E| \leq 3 \sigma_E \text{ или } |S_k| \leq 3 \sigma_{sk}.$$

В нашем случае: $0,88 < 3 \cdot 0,69$ или $0,16 < 3 \cdot 0,35$, то есть полученное распределение данных опробования геоэлектрохимического метода является нормальным.

Убедившись, что форма кривой плотности вероятности концентрации микроэлементов практически совпадает с кривой нормального распределения, можно

ожидать незначительных ошибок в процессе измерения концентрации [164]. Данное предположение подтвердилось при оценке точности экспериментов на основе расчетов, выполненных по методике, изложенной в работе [14]. Расчет относительной ошибки определения концентрации элементов-индикаторов проводился по следующей схеме:

1. Вычисляется остаточное влияние систематических ошибок:

$$\Theta = [d]/n,$$

где $[d]$ – алгебраическая сумма разностей двойных анализов; n – число анализов.

2. Вычисляется среднеквадратическая ошибка одного анализа:

$$m_{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum(d')^2}{2(n-1)}},$$

где $\sum d'$ – алгебраическая сумма разностей двойных анализов, свободных от влияния систематической ошибки.

3. Определяется среднеквадратическая ошибка средних из двух анализов:

$$m_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(d')^2}{n-1}}.$$

4. Вычисляются относительные ошибки: $\frac{m_{\Delta}}{C_{\text{ср}}}$ и $\frac{m_x}{C_{\text{ср}}}$,

где $C_{\text{ср}} = \frac{\sum C_i}{2n}$ – средняя концентрация элемента-индикатора двойных анализов.

Ниже приведены результаты расчета относительной ошибки определения концентрации Mn, Cu, V, Ni, Pb в образцах, отобранных на Королевской площади, по разностям двойных спектральных анализов (Таблица 3). Их анализ позволяет вычислить средние относительные ошибки для всего комплекса лабораторных экспериментов. В данном случае

$$(m_{\Delta}/C_{\text{ср}})_{\text{ср}} (m_x/C_{\text{ср}})_{\text{ср}} = 0,29, \text{ а } (m_x/C_{\text{ср}})_{\text{ср}} = 0,20.$$

Определение средних относительных ошибок измерений обосновывает выбор сечения изолиний при построении карт или схем распределения рассматриваемых величин по изучаемой площади.

Таблица 3 – Результаты численного расчета относительной ошибки измерения концентрации элементов-индикаторов в поверхностных образцах Королевской площади

№ п/п	Результаты анализа Mn ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)		Разность двойных анализов d_i ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)	$d' = d_i - \Theta$ ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)	$(d')^2$ ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)
	1-й анализ	2-й анализ			
1	30	30	0	-0,8	0,64
2	15	15	0	-0,8	0,64
3	20	10	+10	+9,2	84,6
4	15	15	0	-0,8	0,64
5	15	10	+5	+4,2	17,6
6	10	20	-10	-10,8	116,6

$$C_{cp} = 17 \cdot 10^{-3} \%$$

$$\Sigma(d')^2 = 220,7$$

$$[|d|] = 25 \quad m_{\Delta} = 4,7 \cdot 10^{-3} \% \quad m_x = 3,3 \cdot 10^{-3} \%$$

$$|d| = +5 \quad m_{\Delta}/C_{cp} = 0,27 \quad m_x/C_{cp} = 0,19$$

$$\Theta = +0,8$$

Таблица 3 – продолжение.

№ п/п	Результаты анализа Cu ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)		Разность двойных анализов d_i ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)	$d' = d_i - \Theta$ ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)	$(d')^2$ ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)
	1-й анализ	2-й анализ			
1	4	3	+1	+0,64	0,4
2	3	2	+1	+0,64	0,4
3	3	2	+1	+0,64	0,4
4	4	4	0	-0,36	0,13
5	0,7	1	-0,3	+0,66	0,44
6	1,5	2	-0,5	-0,86	0,74

$$C_{cp} = 2,5 \cdot 10^{-3} \%$$

$$\Sigma(d')^2 = 2,5$$

$$[|d|] = 3,8 \quad m_{\Delta} = 0,5 \cdot 10^{-3} \% \quad m_x = 0,35 \cdot 10^{-3} \%$$

$$|d| = +2,2 \quad m_{\Delta}/C_{cp} = 0,2 \quad m_x/C_{cp} = 0,14$$

$$\Theta = +0,36$$

Таблица 3 – продолжение.

№ п/п	Результаты анализа V ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)		Разность двойных анализов d_i ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)	$d' = d_i - \Theta$ ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)	$(d')^2$ ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)
	1-й анализ	2-й анализ			
1	2	2	0	-0,16	0,22
2	3	3	0	-0,16	0,22
3	6	3	+3	+2,84	8,06
4	2	4	-2	-2,16	4,66
5	1	1	0	-0,16	0,02
6	1	1	0	-0,16	0,22

$$C_{cp} = 2,4 \cdot 10^{-3} \%$$

$$\Sigma(d')^2 = 12,8$$

$$[|d|] = 5 \quad m_{\Delta} = 1,13 \cdot 10^{-3} \% \quad m_x = 0,8 \cdot 10^{-3} \%$$

$$|d| = +1$$

$$\Theta = +0,16 \quad m_{\Delta}/C_{cp} = 0,47 \quad m_x/C_{cp} = 0,33$$

Таблица 3 – продолжение.

№ п/п	Результаты анализа Ni ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)		Разность двойных анализов d_i ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)	$d' = d_i - \Theta$ ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)	$(d')^2$ ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)
	1-й анализ	2-й анализ			
1	3	3	0	-0,84	0,7
2	3	3	0	-0,84	0,7
3	4	2	+2	+1,84	3,4
4	4	3	+1	+0,84	0,7
5	2	3	-1	+1,16	1,3
6	2	3	-1	-1,32	1,3

$$C_{cp} = 2,9 \cdot 10^{-3} \%$$

$$\Sigma(d')^2 = 8,2$$

$$[|d|] = 5 \quad m_{\Delta} = 0,9 \cdot 10^{-3} \% \quad m_x = 0,64 \cdot 10^{-3} \%$$

$$|d| = +1$$

$$\Theta = +0,16 \quad m_{\Delta}/C_{cp} = 0,3 \quad m_x/C_{cp} = 0,22$$

Таблица 3 –окончание.

№ п/п	Результаты анализа Рb ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)		Разность двойных анализов d_i ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)	$d' = d_i - \Theta$ ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)	$(d')^2$ ($C, n \cdot 10^{-3} \%$)
	1-й анализ	2-й анализ			
1	0,1	0,2	-0,1	-0,17	0,03
2	0,7	0,7	0	-0,07	0,005
3	0,5	0,3	+0,2	+0,13	0,02
4	1,0	0,7	+0,3	+0,23	0,05
5	0,3	0,3	0	-0,07	0,005
6	0,5	0,5	0	-0,07	0,005

$$C_{cp} = 0,48 \cdot 10^{-3} \%$$

$$\Sigma(d')^2 = 0,11$$

$$[|d|] = 0,6 \quad m_{\Delta} = 0,1 \cdot 10^{-3} \% \quad m_x = 0,07 \cdot 10^{-3} \%$$

$$|d| = +0,4$$

$$\Theta = +0,07 \quad m_{\Delta}/C_{cp} = 0,2 \quad m_x/C_{cp} = 0,14$$

В данном случае оно составляет 1,0 отн. ед., что превышает трехкратную ошибку измерений.

Результаты расчета ошибок свидетельствуют о высоком качестве экспериментального материала и позволяют считать предложенный способ анализа элементного состава горных пород над месторождениями УВ действенным практически инструментом изучения концентрации микроэлементов в подвижной и слабозакрепленной формах.

Разработанный способ имеет преимущества перед известным способом частичного извлечения металлов, так как позволяет одновременно анализировать элементный состав катионных и анионных форм элементов-индикаторов, что повышает чувствительность способа. Кроме того, существенно улучшается быстродействие способа благодаря малому количеству электричества, затраченного на лабораторные эксперименты, а отсутствие необходимости в использовании для электрохимического извлечения элементов-индикаторов кислотных и щелочных электролитов делает разработку безопасной в экологическом отношении. Особенно важно, что в отличие от анализа валовой концентрации, используемой в литогеохимических нефтегазопромысловых работах, анализ распределения подвижных

форм тяжелых металлов способствует повышению достоверности поиска нефтегазоносных объектов в различных геологических условиях.

Таким образом, разработанный способ включает: отбор образцов, определение в них исходных концентраций элементов-индикаторов, воздействие на образцы постоянным электрическим током в геоэлектрохимическом устройстве, определение концентраций элементов-индикаторов в приэлектродных зонах устройства, локализацию нефтегазоперспективных объектов по распределению аномальных значений тяжелых металлов в породах перекрывающего комплекса.

Глава 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГЕОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СПОСОБА АНАЛИЗА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ

2.1. Обзор геоэлектрохимических способов анализа окислительно-восстановительных свойств горных пород

Изучение физико-химического равновесия над месторождениями УВ началось в начале 80-х годов XIX века А.Н. Погылидиным и было впоследствии продолжено З. Балевой, С.Я. Вайнбаумом, Л.А. Гуляевой, В.П. Кереселидзе, С.М. Кисиной, А.А. Коржаневским, А.П. Лариной, В.Э. Левенсоном, А.В. Петуховым, А.В. Смирновым, Н.М. Страховым и др.

В работах этих и других исследователей установлено, что аномально низкие значения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) в породах, как правило, приурочены к зонам наиболее активной миграции УВ и определяются, по мнению А. Левинсона, наличием в насыщающем водном растворе химических элементов с переменной валентностью и концентрацией растворенного кислорода [71]. Над месторождениями УВ низкие значения E_h и повышенные значения pH обычно пространственно совпадают с контуром нефтегазоносности [67, 82, 85, 112, 198 и др.]. Однако контрастность выявляемых аномалий, как правило, низкая, что объясняется полигенностью аномальных параметров окислительно-восстановительных свойств пород перекрывающего комплекса [16, 54, 165 и др.].

Публикацией, определившей основное направление развития исследований окислительно-восстановительной обстановки над месторождениями УВ, стала работа В.Э. Левенсона [70], в которой автор разработал концепцию «нового принципа разведки нефти», связывающую размеры залежей УВ с параметрами E_h и pH горных пород. В основе предложенного подхода лежал переход от точечных замеров к замерам в небольших объемах образцов, который нивелировал бы зависимость E_h и pH от структурно-текстурных особенностей горных пород. По дан-

ным ряда исследователей, различия в результатах измерения значений рН в растворах горных пород и в месте нахождения тех же пород достигают 1,0 ед. и более [206, 200, 209 и др.].

К настоящему времени в России основным способом, позволяющим избежать зависимости результатов измерений Eh и рН от искажающих влияний избирательной адсорбции катионов и анионов твердой фазой породы, является водная вытяжка. Способ основан на извлечении легкорастворимых микроэлементов пятикратным по отношению к массе горной породы объемом свежеприготовленной дистиллированной воды [140, 222]. Водные вытяжки готовятся путем добавления воды к навеске породы, затем полученная суспензия перемешивается и отфильтровывается. Замеры рН проводятся сразу же после получения вытяжек, чтобы не допустить поглощение ими CO_2 из атмосферного воздуха, так как поглощение сопровождается снижением значений рН до 0,31 [208].

Извлечение микроэлементов в водной вытяжке происходит благодаря растворению водой легко растворимых (хлориды Na, Mg, Ca; сульфаты Na, Mg; карбонаты Na; нитраты и нитриты; аммонийные соли) и среднерастворимых солей (гипс, ангидрит). Плохо растворяются силикаты и карбонаты Pb; сульфиды Fe, Cu, Mn, Zn, Al и др. [55, 215].

Преимуществом способа водной вытяжки из солей, входящих в состав горных пород, является использование дистиллированной воды в качестве экстрагента, схожего по физико-химическим свойствам с атмосферными осадками, что исключает изменение как минеральной, так и органической компоненты горной породы. К тому же способ не требует специального оборудования и дополнительной обработки образцов химическими реагентами.

Недостатком способа является отсутствие информации об истинной концентрации элементов-индикаторов и связанных с ней Eh и рН в породах перекрывающего комплекса. Возникающие при добавлении воды реакции ионного обмена между получающимся раствором солей и катионами поглощающего комплекса горных пород изменяют ионный состав водной вытяжки, который отличается от состава горной породы [140]. К тому же в вытяжке, как правило, фиксируются

низкие концентрации многовалентных химических элементов Mn (2^+ , 4^+); V (3^+ , 4^+ , 5^+); Ti (3^+ , 4^+); Ni (2^+ , 3^+); Cu (1^+ , 2^+); Pb (2^+ , 4^+); Cr (2^+ , 3^+ , 4^+) и др. из-за плохой растворимости их солей [37]. Для повышения концентрации металлов применяются различные способы обработки водных вытяжек: центрифугирование [50, 194], растворение горных пород кислотой [102], нагрев [4, 213]. Однако во всех этих способах одновременно с ростом концентрации металлов будет происходить снижение рН [189, 201], что приведет к искажению реальной окислительно-восстановительной обстановки как в контуре месторождений УВ, так и за их пределами. Это приводит к уменьшению поисковых возможностей способа водных вытяжек при поиске месторождений УВ.

За рубежом, в первую очередь в США, широкое применение получил способ определения Eh и рН в почвенных пастах, насыщенных водой (saturated soil paste). При приготовлении паст в горную породу добавляют наименьшее количество воды, которое позволяет получить фильтрат с помощью обычного оборудования, а легкорастворимые соли извлекают разными объемами дистиллированной воды для каждой анализируемой горной породы в зависимости от ее водоудерживающей способности [220].

Основным достоинством способа является использование минимального количества воды в 2–7 раз меньше массы породы, не нарушающее химическое равновесие горных пород в природных условиях [116, 150].

Недостатками способа являются: относительная трудоемкость, длительное время приготовления образцов (4–6 часов), визуальный контроль насыщения дистиллированной водой образца большой массы.

В рамках настоящего обзора важно упомянуть, что независимо от используемого способа (водной вытяжки или паст), увеличение разбавления ведет к повышению рН. Например, рН при соотношении порода/вода, равном 1:1, как правило, ниже, чем при соотношении, равном 1:5 [190]. Это позволяет считать разбавление 1:1 лишним искусственным завышением рН в ходе подготовки проб и наиболее предпочтительным при поисках месторождений УВ по окислительно-восстановительным параметрам горных пород.

При добавлении дистиллированной воды в образец помимо растворения солей происходит растворение минеральной части горной породы. Минералы не растворяются как целостная система, процесс растворения идет поэтапно, в зависимости от стойкости минералов к воде. Анализ химического состава водной вытяжки из минералов представляет собой усредненный состав всех минеральных включений, содержащихся в исследуемом образце [78].

В ходе исследования окислительно-восстановительных свойств водных вытяжек или паст необходимо учитывать суспензионный эффект, заключающийся в различии измеренных значений рН в суспензии и в ультрафильтрате той же суспензии [24, 199, 203 и др.]. Причиной возникновения суспензионного эффекта является образование двойного электрического слоя на границе раздела фаз, а также наличие противоионов в растворе, которые в случае разделения жидкой и твердой фаз уходят совместно с частицами дисперсной фазы [28].

Физико-химическое равновесие в суспензиях зависит в основном от минерального состава горных пород, например, значения рН возрастают от 0,03 до 0,19 с увеличением концентрации и степени дисперсности частиц [23]. Направление суспензионного эффекта совпадает со знаком заряда частиц минералов. На величину эффекта влияет ряд факторов [24]:

- рост дисперсности и удельной поверхности твердой фазы горной породы, который увеличивает суспензионный эффект;
- кислотно-щелочные свойства дисперсных частиц, например, гидроксид Fe^{3+} с основными свойствами сдвигает эффект в щелочную область, а кварц с кислыми свойствами – в кислую;
- рост концентрации электролита, который приводит к сжатию двойного электрического слоя и снижению суспензионного эффекта при переходе от водных вытяжек к пастам.

Таким образом, основные усилия исследователей при совершенствовании способов изучения окислительно-восстановительных параметров горных пород при поисках месторождений УВ должны быть направлены на разработку способов, лишенных недостатков водных вытяжек и почвенных паст и минимизирую-

щих влияние суспензионного эффекта. Разработанные способы должны давать надежные, устойчивые результаты измерений Eh и pH при определении этих физико-химических констант в растертых образцах пород и минералов, насыщенных дистиллированной водой до их капиллярной влагоемкости. При реализации новых способов должен быть обеспечен переход от точечных замеров к замерам в небольших объемах пород. Получаемые по результатам измерений окислительно-восстановительные характеристики пород перекрывающего комплекса над месторождениями и вне их должны обеспечивать получение контрастного градиента значений Eh и pH.

2.2. Окислительно-восстановительное равновесие как фактор локализации геоэлектрoхимических аномалий в надпродуктивных отложениях

Одним из главных факторов, контролирующих изменения элементного состава геологической среды, является нарушение физико-химического равновесия в горных породах и водных растворах – Eh и pH [175]. Об актуальности и важности изучения этих параметров при нефтегазопроисловых исследованиях говорилось еще в работах [10, 70, 112 и др.].

Значения pH для природных подземных вод колеблются от 0,5–1 до 8–11. Наиболее низкие значения 0,5–3 связаны с присутствием свободной серной кислоты. Для нейтральных вод (pH = 6,5–8,5) характерно наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Повышение pH до 8,5–10,5 в большинстве случаев связано с присутствием соды (Na_2CO_3 или NaHCO_3) [110].

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) горных пород определяется главным образом наличием в насыщающем водном растворе различных химических элементов с переменной валентностью и концентрацией растворенного кислорода. К этим элементам относятся [56, 71]: Fe (2^+ и 3^+); Mn (2^+ , 4^+); V (3^+ , 4^+ , 5^+); Ti (3^+ , 4^+); Co (2^+ и 3^+); Ni (2^+ , 3^+); U (4^+ , 6^+); Cu (1^+ , 2^+); Pb (2^+ , 4^+) и др.

ОВП в природных водах изменяется в относительно небольших пределах и в комплексе с рН среды позволяют относительно правильно предсказывать поведение тех или иных элементов в системе «вода – порода». Отложения нефтегазоносных структур характеризуются, как правило, щелочной либо нейтральной обстановкой ($\text{pH} \geq 7$). В этом случае хорошо растворяются и легко мигрируют Mn (4^+); U (6^+); V (5^+) и другие элементы. Такие элементы, как Ba (2^+); Cr (2^+); Zn (2^+); Mn (2^+); Ni (2^+); Cr (3^+) и др. весьма подвижны при $\text{pH} \leq 6$. В щелочной среде миграция многих из этих элементов затруднительна, поэтому в этих условиях они обладают способностью к накоплению.

Следовательно, можно констатировать, что рН и Eh являются важнейшими факторами миграции химических элементов и в этом случае над залежью УВ вслед за изменением рН и Eh среды происходит перераспределение микроэлементов, что впоследствии приводит к образованию там кольцевых аномалий повышенной концентрации V, Ni, Co, Mn, Cu и других элементов.

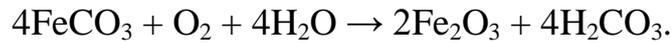
Эпигенетическое изменение минерального состава совершается в определенной последовательности: ионизация, присоединение воды и углекислоты, гидролиз и окислительные процессы. Наиболее значимыми из них являются гидролиз и окисление.

Реакцию гидролиза можно представить [71] в виде уравнения разложения богатого железом оливина под действием воды при $\text{pH} = 7$



Важная особенность приведенной реакции заключается в том, что высвобождается не только Fe, но также и все рассеянные элементы, присутствующие в структурах минералов. В результате некоторые из них остаются в почвах, другие становятся подвижными. Они, кстати, и обуславливают фоновые значения в почвах, осадочных породах и водах. Несмотря на важность гидролиза, в горных породах ведущим процессом является окисление, так как при окислении оксиды Fe, Mn и другие образуют эпигенетические ореолы рассеяния тяжёлых микроэлементов.

В осадочных породах большая часть железа находится в закисной форме (Fe^{2+}) до тех пор, пока породы и минералы остаются в восстановительной среде. В окислительной среде (выше уровня грунтовых вод) закисное железо стремится к окислению до Fe^{3+} . Так, реакцию окисления сидерита можно выразить уравнением

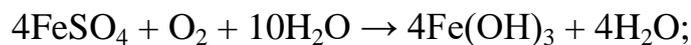
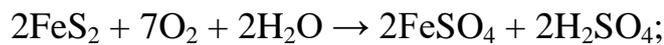


Реакция окисления марганца очень похожа на окисление железа



Как видно, нерастворимым продуктом обеих реакций является MnO_2 . В первичной обстановке марганец присутствует в двух- и четырехвалентном состоянии: Mn^{2+} в поверхностных условиях быстро окисляется до четырехвалентного Mn^{4+} . Этот процесс сложнее, чем окисление железа, поскольку марганец встречается трёхвалентным, а в некоторых минералах в двух разных валентных состояниях, например, браунит – $3\text{Mn}_2\text{O} \cdot \text{MnSiO}_3$.

При изучении окислительно-восстановительной обстановки в перекрывающих отложениях определенный интерес представляет окисление серы. В природе сера встречается в восстановительной форме в виде сульфидов. Наиболее часто встречаемые сульфиды, например FeS_2 , окисляются в несколько стадий



Заметим, что образование серной кислоты приводит к резкому понижению pH с 7 до 2,5 и даже ниже [71]. Подобные реакции свойственны окислению многих других сульфидных минералов, таких как халькопирит и борнит.

Окислительно-восстановительные явления над залежами УВ являются ведущими. Окислителями могут быть все элементы и ионы, способные принимать электроны, а восстановителями – отдавать их. Важнейшим окислителем является кислород (озон), что вызвано его химической активностью. К важным окислите-

лям относятся также: S (в форме SO_4^{2-}), C (CO_2), N (NO_3 , NO_2 и др.), Fe (Fe^{3+}), Mn^{4+} , Mn^{3+}). Не так велика роль Ti (Ti^{4+}), V (VO_4^{3-} и др.), Cu (Cu^{2+}), Cr (CrO_4^{2-} , Cr^{3+}), ещё меньше (в связи с низким кларком) функция U (U^{6+}), Mo (Mo^{6+}) [71].

Самым сильным восстановителем является гидратированный электрон, образованный при радиолизе воды. Сильными восстановителями служат и другие продукты радиолиза – атомарный водород (H_2), сероводород (H_2S), соединение углерода (CH_4 , CO, различные органические соединения), Fe (Fe^{2+}), Mn (Mn^{2+} , Mn^{3+}).

Большой практический интерес представляет процесс окисления мигрирующих углеводородных флюидов в поверхностных условиях свободным кислородом (озоном). Эти реакции типичны для поверхностных условий, где присутствует кислород атмосферы. Озон и кислород воздуха окисляет УВ даже при невысоких температурах. Ускорить процессы окисления способны некоторые металлы с переменной валентностью, например Cu (1^+ , 2^+); Pb (2^+ , 4^+) и др. Интересно, что из газообразных УВ метан является веществом химически наиболее стойким. Поэтому он практически в полном объеме мигрирует в приземные слои атмосферы. Химическая стойкость УВ от этана до нефти постепенно снижается, а реакции окисления в этих флюидах протекают с большей интенсивностью. Важно, что в ходе окисления образуются не только углекислый газ и вода, но и твердые асфальтово-смолистые вещества плохо растворимые в воде [133].

В приповерхностных отложениях окисление УВ свободным кислородом (озоном) сопровождается понижением Eh среды, что искажает форму аномалий Eh и pH над нефтегазовыми месторождениями. Поэтому для их достоверной локализации требуется разработка методик, нивелирующих особенности окислительно-восстановительных процессов в верхней части геологического разреза и привлечения к рассмотрению асфальтово-смолистых веществ, образование которых в перекрывающих отложениях связано с окислением УВ, мигрирующих из залежей.

2.3. Методико-теоретическое обеспечение способа

Внимание к окислительно-восстановительным параметрам в перекрывающих отложениях обусловлено тем, что они контролируют условия образования месторождений УВ [67, 71, 112 и др.]. С целью дальнейшего методического обеспечения геоэлектрохимического способа анализа окислительно-восстановительных свойств горных пород над месторождениями нефти и газа соискателем выполнены лабораторные эксперименты по оценке влияния постоянного электрического тока на результаты изменений рН и Eh горных пород.

Под воздействием электрического тока в образцах перекрывающих отложений достигается наивысшая степень восстановления и окисления на соответствующих электродах, что нарушает природное физико-химическое равновесие в образцах [172]. Воздействие электрического тока сопровождается электроосмотическим перемещением образовавшихся в приповерхностных условиях смол и асфальтенов, которые втягиваются в электроосмотический поток за счет вязкого трения [66]. Аккумуляция тяжелых УВ на катоде и выделение здесь ионов водорода при электролизе закономерно приводит к росту рН образцов до значений недостижимых в природных условиях.

2.3.1. Порядок проведения лабораторных экспериментов

Порядок проведения лабораторных экспериментов по оценке влияния постоянного электрического тока на результаты изменений рН и Eh горных пород аналогичен порядку проведения лабораторных экспериментов геоэлектрохимическим способом анализа элементного состава горных пород над месторождениями УВ, который также проводится в два этапа (полевой и лабораторный) (см. 1.3.1.).

2.3.2. Подбор оптимального количества затраченного электричества

Образцы перекрывающих отложений, подготовленные к проведению лабораторного эксперимента, помещаются в разработанное геоэлектрохимическое устройство, предназначенное для изучения физико-химических параметров горных пород (Рисунок 15).

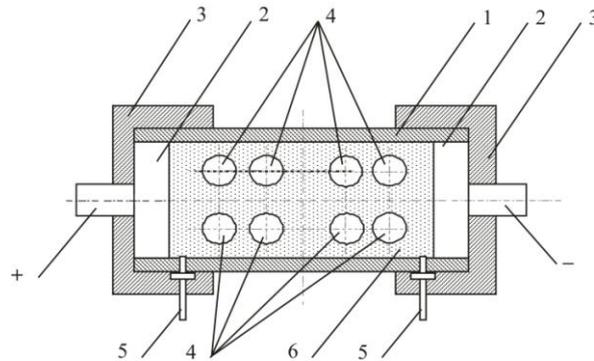


Рисунок 15. Геоэлектрохимическое устройство для изучения физико-химических параметров горных пород [105]: 1—пластмассовый корпус; 2—графитовые электроды («+» и «-» анод и катод, соответственно); 3—пластмассовые крышки; 4—технологические отверстия для отбора проб и проведения дополнительных измерений; 5—каналы для отвода жидких флюидов; 6—горная порода.

Устройство состоит из полой цилиндрической трубки из инертного материала (пластмассы) объемом 255 см^3 , угольных электродов, закрепленных с торцов трубки крышками из диэлектрика с трубками для отвода газообразных продуктов электрохимических реакций [105].

В полой цилиндрической трубке выполнены четыре пары технологических отверстий диаметром не более 14 мм, расположенные на равномерном расстоянии друг от друга, но не менее $1/5$ расстояния между электродами. Каждая пара отверстий расположена друг против друга с расстоянием между их центрами не менее 29 мм. Наличие в конструкции технологических отверстий позволяет проводить измерения физико-химических параметров в исследуемых образцах пород по всей их длине, не вынимая образцы из ячейки, путем введения в эти отверстия измерительных электродов с целью измерения значений этих параметров после электрического воздействия.

Измерение рН и Eh до и после электрообработки производится рН-метром 410-й модели с использованием комбинированного электрода марки «Э 10601/7». Одновременно с электродом в технологические отверстия вводится термокомпенсатор для нивелирования влияния на результаты измерений повышенных температур из-за нагрева образцов пород при пропускании постоянного электрического тока.

Влияние постоянного электрического тока на рН и Eh перекрывающих отложений изучалось в образцах горных пород, отобранных на Алексеевско-Заветной площади. Для этого результаты измерений рН и Eh анализировались непараметрическими статистическими методами. В работе В.Б. Боровикова [15] их рекомендуется использовать, если анализируемый признак является количественным, но вид его распределений в выборках не анализировался. В связи с этим по программам «STATISTICA» был рассчитан критерий Вилкоксона, имеющий наибольшую мощность расчетов. Данный критерий позволяет оценить статистическую значимость изменений в двух зависимых выборках. Считается, что различия в этих выборках статистически значимы, если рассчитанный критерий p – меньше уровня значимости $\alpha = 0,05$.

По результатам расчета установлено, что после пропускания тока силой 250 мА изменения водородного показателя статистически значимы (относительно значений рН в исходном образце) лишь в прикатодной и прианодной областях, где $p = 0,01$ (Рисунок 16).

Из графика видно, что на расстоянии 1,5; 4,5; 8,5; 11,5 см от катода изменения рН статистически не значимы ($p = 0,08; 0,13; 0,25; 0,37$ соответственно). Таким образом, результаты статистических расчетов, позволяют считать значимым влияние постоянного электрического тока на измерения рН в приэлектродных частях геоэлектрохимического устройства.

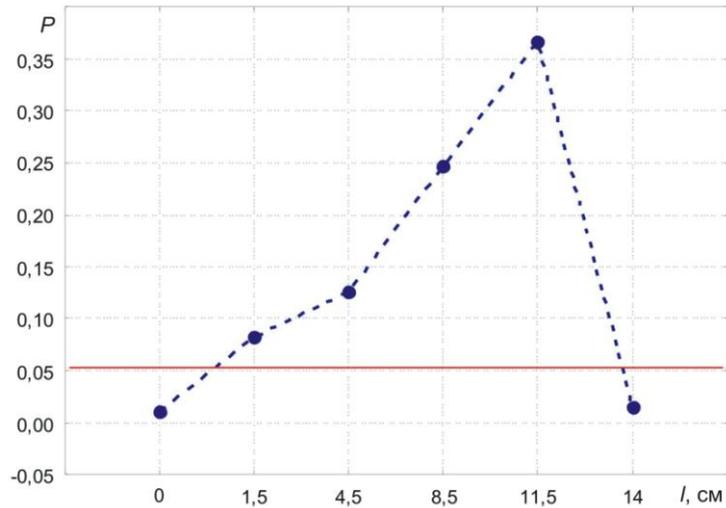


Рисунок 16. Результаты расчета критерия p для водородного показателя образцов на различном расстоянии от катода (уровень значимости $\alpha = 0,05$).

Дальнейшее совершенствование методики проведения экспериментов заключается в выборе оптимального времени пропускания постоянного электрического тока силой 250 мА [159]. Для этого замеры щелочности-кислотности в образцах проводятся до электрического воздействия в исходных образцах ($\text{pH}_{\text{исх.}}$), а также последовательно через 20, 40, 60, 90 минут пропускания тока ($\text{pH}_{\text{ток}}$) непосредственно на катоде и аноде и в технологических отверстиях геоэлектрохимических установок на относительном удалении от катода l/l_0 , равном 0,9; 0,3; 0,15; 0,1. Здесь l – расстояние от катода до точки измерения, l_0 – расстояние между катодом и анодом.

Результаты измерений приведены в виде геоэлектрохимических годографов, отражающих зависимость отношения $\text{pH}_{\text{ток}}/\text{pH}_{\text{исх.}}$ от времени пропускания тока (Рисунок 17). Из графика видно, что основные изменения расчетного параметра на пикетах происходят в первые 45 мин., где наблюдается либо рост рН (на относительном расстоянии от катода 0,9; 0,3; 0,15 и катоде), либо его снижение (на относительном расстоянии 0,1 и на аноде). Во временном интервале 45–60 мин. изменений щелочности-кислотности не фиксируется.

Дальнейшее пропускание электрического тока дополнительной информации по динамике водородного показателя не дает, что связано, по-видимому, со снижением интенсивности электрохимических процессов в образцах.

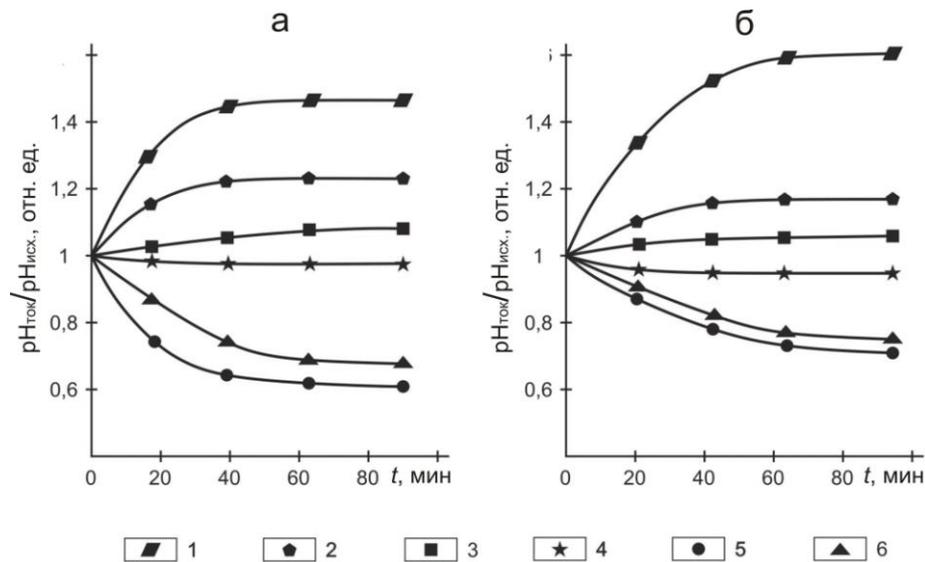


Рисунок 17. Геоэлектрохимические годографы параметра $pH_{\text{ток}}/pH_{\text{исх}}$. Алексеевско-Заветная площадь. Профиль III-III: а – пикет 8; б – пикет 9. Значения $pH_{\text{ток}}/pH_{\text{исх}}$: 1 – на катоде; 2 – на относительном расстоянии от катода 0,9 отн. ед.; 3 – то же – 0,3 отн. ед.; 4 – то же – 0,15 отн. ед.; 5 – то же – 0,1 отн. ед.; 6 – на аноде.

Отмеченные факты позволяют считать оптимальным временем пропускания тока силой 250 мА 45–60 мин., а количество электричества, затраченного на эксперимент, целесообразно варьировать в пределах 0,17–0,25 А·ч.

Изучение влияния суспензионного эффекта на результаты измерений рН проведены в образцах профиля III–III Алексеевско-Заветной площади. Измерения водородного показателя проведены до электрообработки как в самих образцах, насыщенных дистиллированной водой, где среднее значение рН по всем образцам составляет 5,71, так и в водном растворе, отфильтрованном из этих образцов, здесь среднее значение рН равно 5,55. После электрообработки на катоде геоэлектрохимического устройства проведены повторные замеры рН. Здесь среднее значение рН в образцах составляет 13,04. Затем измерения выполнены в электрохимическом фильтрате, выделившемся из каждого образца в прикатодной области устройства. Здесь среднее значение рН достигло 12,64.

Полученные результаты указывают на смещение физико-химического равновесия в фильтратах в кислотную область, что указывает на их меньшую информативность при оценке окислительно-восстановительных свойств пород, формирующихся на путях миграции УВ.

2.3.3. Численный расчет ошибок при определении окислительно-восстановительных параметров

Далее рассмотрим результаты оценки точности измерений щелочности-кислотности образцов горных пород, выполненной по методике, представленной в работе [14]. Результаты расчета относительной ошибки измерений рН по разностям двойных измерений приводятся ниже (Таблица 4).

Таблица 4 – Численный расчет относительной ошибки измерения рН в образцах горных пород Алексеевско-Заветной площади

№ п/п	Результаты измерений рН		Разность двойных анализов d_i	$d' = d_i - \Theta$	$(d')^2$
	1-е измерение	2-е измерение			
1	7,3	7,48	-0,18	-0,14	0,02
2	7,74	7,68	0,06	0,1	0,01
3	7,18	7,94	-0,76	-0,72	0,52
4	7,35	7,94	-0,59	-0,55	0,3
5	7,04	7,13	-0,09	-0,05	0,003
6	7,83	6,50	1,33	1,37	1,88

$$pH_{cp.} = 7,43$$

$$+1,39$$

$$-1,62$$

$$[|d|] = 3,01$$

$$[d] = -0,23$$

$$\Theta = -0,04$$

$$m_{\Delta} = 0,52$$

$$m_{\Delta}/pH_{cp.} = 0,07$$

$$\sum(d')^2 = 0,11$$

$$m_x = 0,37$$

$$m_x/pH_{cp.} = 0,05$$

Из таблицы видно, что средние относительные ошибки ($m_x/pH_{cp.}$) для экспериментальных данных составляют 0,05 отн. ед., что говорит о высоком качестве экспериментальных данных. Подробнее со схемой расчета относительной ошибки можно ознакомиться в разделе 1.3.2.

Достоверность экспериментального материала подтверждена результатами теоретических расчетов величины рН в прикатодном слое изучаемых образцов,

проведенных по схеме, предложенной В.С. Кублановским с соавторами [64]. В данном случае на результаты измерений накладывается ряд теоретических допущений [159].

Вычислим параметр pH_s , соответствующий данным экспериментов в прикатодном слое, при электролизе без выделения металлов. При этом наблюдается 100 % выход водорода по току. Допускается, что система не обладает буферными свойствами в данном интервале pH . Следовательно, можно предположить, что pH прикатодного слоя определяется общей концентрацией гидроксильных групп [64]:

$$[OH^-]_{\text{общ}} = [OH^-]_1 + [OH^-]_0 - [OH^-]_2, \quad (1)$$

где $[OH^-]_1$ – концентрация гидроксильных групп, образовавшихся в прикатодном слое в результате электрохимической реакции; $[OH^-]_0$ – их концентрация в объеме электролита; $[OH^-]_2$ – концентрация гидроксильных групп, взаимодействующих с ионами водорода, перенесенными из объема электролита в прикатодный слой. Первое слагаемое в уравнении (1) запишем в виде

$$[OH^-]_1 = \frac{1Q\eta}{FV}, \quad (2)$$

где I – сила тока; t – время пропускания тока; η – выход водорода по току (%); F – число Фарадея; V – объем прикатодного слоя, который можно представить как произведение площади электрода S на толщину прикатодного слоя δ

$$[OH^-]_1 = \frac{1Q\eta}{FS}. \quad (3)$$

Отношение δ/t показывает, через какое время t образуется слой толщиной δ , т.е. оно определяет скорость образования прикатодного слоя, которая равна абсолютной скорости образования группы $[OH^-]$. Поэтому можно положить [64], что

$$\frac{\delta F}{t} = u, \quad (4)$$

где u – подвижность группы OH^-). Подставляя это соотношение в (3) и учитывая, что $I/S = j$ (A/cm^2), получаем

$$[\text{OH}^-]_1 = \frac{10j\eta}{u}. \quad (5)$$

Величина $[\text{OH}^-]_2$ в соотношении (1) численно равна концентрации ионов водорода, перенесенных из объема электролита в прикатодный слой. Поскольку ионы водорода и гидроксила диффундируют с различными скоростями, эта концентрация равна $k[\text{H}^+]_0$ (k – коэффициент, показывающий, во сколько раз ионы водорода диффундируют быстрее гидроксила, и может быть выражен как отношение их коэффициентов диффузии): $k = D_{\text{H}^+} / D_{\text{OH}^-}$.

Исходную концентрацию в выражении (1) легко найти из соотношения

$$[\text{OH}^-]_0 = \frac{K_w}{[\text{H}^+]_0}, \quad (6)$$

где K_w – константа диссоциации воды. Подставив найденные значения $[\text{OH}^-]_1$, $[\text{OH}^-]_0$ и $[\text{OH}^-]_2$ в уравнение (1) и заменив концентрацию гидроксильных ионов концентрацией водородных ионов, найдем

$$[\text{H}^+]_s = \frac{K_w}{\frac{10j\eta}{u} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]_0} - k[\text{H}^+]_0}. \quad (7)$$

Полученное уравнение справедливо, при $\frac{10j\eta}{u} \geq k[\text{H}^+]_0$, т.е. в тех случаях, когда наблюдается подщелачивание прикатодного слоя. Величина pH связана с рассчитанным параметром $[\text{H}^+]_s$ соотношением

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]_s. \quad (8)$$

Рассчитаем $[\text{H}^+]_s$, подставив в (7) значение входящих в нее параметров, которые получены экспериментально или заимствованы из литературы [51, 135]. Так, константа диссоциации воды при 25 °C: $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$. С учетом силы тока $I = 0,25 \text{ A}$, используемой в экспериментах и площади электрода $S = 15,9 \text{ cm}^2$, рассчитаем плотность тока $j = 0,016 \text{ A/cm}^2$.

Подвижность u группы OH^- вычисляется с учетом времени образования прикатодного слоя, которое принимаем равным длительности электролиза: 20, 40, 60, 90 мин. Толщина прикатодного слоя δ равна 0,5 и 1,5 см, что соответствует глубинам погружения измерительного электрода в ходе эксперимента. Исходная концентрация ионов водорода $[\text{OH}^-]_0$ связана с $\text{pH}_{\text{исх.}}$ соотношением: $\text{pH}_{\text{исх.}} = -\lg[\text{H}^+]_0$.

Принимая во внимание, $\text{pH}_{\text{исх.}} = 6,61$ (на 1-м пикете) и $\text{pH}_{\text{исх.}} = 6,31$ (на 2-м пикете), рассчитаем величину $[\text{H}^+]_0$. Для 1-го пикета $6,61 = -\lg [\text{H}^+]_0$, то есть $[\text{H}^+]_0 = 10^{-6,61}$, аналогично для пикета 2: $[\text{H}^+]_0 = 10^{-3,31}$. Подставив данные расчетов в (7) и воспользовавшись (8), получим теоретически рассчитанные значения pH . Для наглядности данные расчетов сопоставлены с экспериментальными материалами (Рисунок 18).

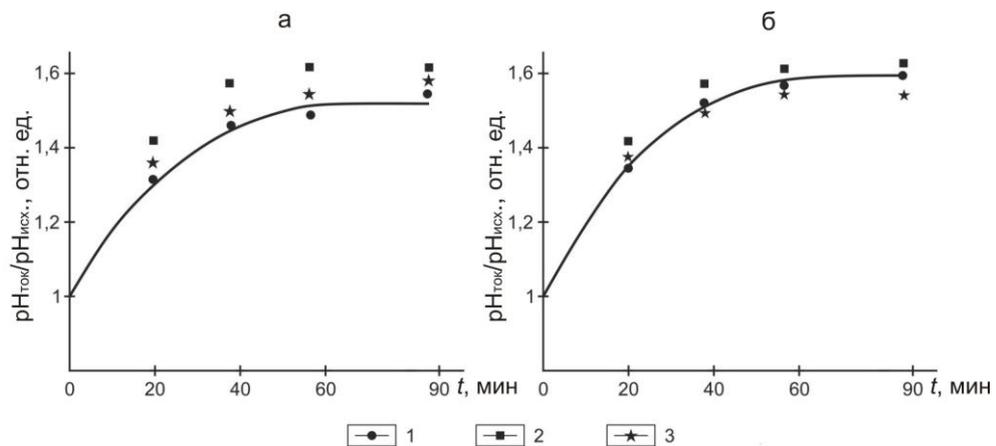


Рисунок 18. Геоэлектрохимические годографы параметра $\text{pH}_{\text{ток}}/\text{pH}_{\text{исх}}$ в прикатодном слое образцов Алексеевско-Заветной площади в сопоставлении с данными теоретических расчетов. а – пикет 8, б – пикет 9: 1 – данные эксперимента; 2 – данные расчетов при толщине прикатодного слоя 1,5 см; 3 – данные расчетов при толщине прикатодного слоя 0,5 см.

Различия теоретических и экспериментальных данных оценим, рассчитав для них критерий Вилкоксона [15]. Далее приводятся необходимые для этого теоретические и экспериментальные данные (Таблица 5).

Таблица 5 - Теоретические и экспериментальные значения pH образцов горных пород при различном времени пропускания электрического тока

Пикет	Время, мин.	рН _{ток} /рН _{исх.} Теоретические данные при $\delta = 0,5$ см	рН _{ток} /рН _{исх.} Теоретические данные при $\delta = 1,5$ см	рН _{ток} /рН _{исх.} Данные эксперимента	Расчетный <i>p</i> -уровень	
					$\Delta = 0,5$ см	$\Delta = 1,5$ см
8	20	1,48	1,41	1,36	0,068	0,12
	40	1,53	1,45	1,44		
	60	1,56	1,48	1,48		
	90	1,58	1,51	1,48		
9	20	1,55	1,48	1,35	0,068	0,72
	40	1,60	1,53	1,50		
	60	1,63	1,55	1,60		
	90	1,66	1,58	1,60		

Из анализа табличных данных следует, что расчетный *p* - уровень превышает уровень значимости $\alpha = 0,05$. Значит, различия между теоретическим и практическим материалом статистически незначимы, что говорит о высоком качестве экспериментальных измерений, практически совпадающих с данными теоретических расчетов.

Способ позволяет устранить окислительное воздействие кислорода, серы, углерода, азота и др. на перекрывающие отложения за счет выделения на катоде ионов металлов и водорода при электролизе, что сопровождается ростом водородного показателя до максимальных значений не достижимых в естественных условиях даже за длительное геологическое время. Благодаря этому по результатам измерений окислительно-восстановительных характеристик пород перекрывающего комплекса над месторождениями и вне их обеспечивается получение контрастного градиента значений Eh и рН в различных геологических условиях.

Итак, разработанный способ включает: отбор образцов, определение в них исходных значений рН и Eh, воздействие на образцы постоянным электрическим током в геоэлектрохимическом устройстве, определение значений рН и Eh в прикатодной зоне устройства, локализацию нефтегазоперспективных объектов по распределению аномальных значений рН и Eh в породах перекрывающего комплекса.

Глава 3

АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВИЗАЦИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОСТОЯННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ

При поисках нефтегазовых месторождений важную роль играют геолого-геофизические методы, прямо или косвенно связанные с элементным и минеральным составом отложений в пределах залежей УВ. Одним из часто используемых поисковых методов является метод литогеохимии, изучающий распределение в перекрывающих отложениях валовой концентрации элементов-индикаторов и Eh, рН с аномальными параметрами. Однако использование в нефтегазопроисловых литогеохимических исследованиях значений рН и Eh [18, 57, 67 и др.], распределения валовой концентрации элементов [47, 130, 139 и др.] либо исключение из рассмотрения водорастворимых соединений [102], связанных с воздействием УВ, не всегда правомерно из-за низкой контрастности выявленных аномалий или их практического отсутствия [161, 170, 176 и др.].

Дополнительную поисковую информацию дают результаты многочисленных геофизических и геохимических исследований, свидетельствующие о формировании в перекрывающих отложениях участков с аномальными параметрами геолого-геофизических полей [5, 49, 90, 147, 156, 177 и др.]. Контрастность, структура полей и их наличие в значительной мере обусловлены совокупностью геологических, литологических, физических, химических и других факторов. Эти факторы способствуют миграции УВ из залежи, окислительно-восстановительным реакциям в зоне эпигенетического изменения горных пород и формированию ореолов рассеяния микроэлементов. На образование ореолов влияют: нарушение физико-химического равновесия в горных породах и водных растворах – Eh и рН [70, 82, 155 и др.], наличие многовалентных микроэлементов и бактериальное воздействие на них [9, 80, 81, 83 и др.].

В связи с этим поисковые возможности геофизических и геохимических методов во многом связаны с наличием или отсутствием над месторождениями УВ вторичных ореолов рассеяния углеводородного характера. Поэтому вопрос формирования эпигенетических ореолов над месторождениями является особенно важным.

3.1. Образование углеводородных аномалий над месторождениями нефти и газа

Согласно закону, сформулированному В.И. Вернадским [21], около любой залежи УВ формируются углеводородные ореолы рассеяния. Механизм этого процесса трактуют по-разному. Ряд исследователей объясняют вторичные изменения в зоне насыщения УВ биохимическим окислением УВ с последующим взаимодействием CO_2 и H_2O с минеральными компонентами. В.А. Соколов в связи с этим считает наиболее вероятными следующие химические реакции, связанные с разложением УВ [133]:

1. Распад УВ и других органических веществ под действием физико-химических факторов;
2. Взаимодействие УВ с веществом горных пород;
3. Окисление УВ свободным кислородом.

Вторичные изменения горных пород в зонах углеводородного насыщения связаны с рядом физических, химических и биохимических факторов, обуславливающих различные виды диссипации эпигенетических УВ над залежами нефти и газа.

Физическими факторами, способными активизировать процесс деструкции УВ, являются следующие [112, 145, 152]:

1. Геодинамические напряжения, возникающие в процессе знакопеременных механических движений земной коры и приводящие к активизации химических реакций.
2. Теплоэнергетика отложений, способствующая как деструкции УВ, так и

активизации окислительно-восстановительных реакций.

3. Ионизирующие излучения, приводящие к радиохимическому окислению УВ.

Влияние выделяющейся механической энергии на горные породы проявляется в формировании длительных и переменных напряжений в их скелете, приводящих к пластическим и упругим деформациям зерен, активизации их поверхности при взаимодействии друг с другом, что в свою очередь приводит к эффектам инициирования химических реакций и повышению температуры [152]. В процессах вторичного минералообразования над месторождениями УВ важна температура, которая способствует как деструкции УВ, так и активизации окислительно-восстановительных реакций с участием УВ и продуктов их окисления. А.В. Петухов считает [112], что основную роль в тепловом балансе надпродуктивных отложений играют: а) тепло, выделяющееся при распаде вторичных образований ряда радиоактивных элементов, накапливающихся в аномальных количествах в условиях восстановительного барьера; б) тепло, поступающее из залежи с мигрирующими из нее флюидами, а также в процессе теплообмена.

При ядерных превращениях количество выделяющейся тепловой энергии в миллионы раз больше, чем при любой экзотермической реакции [145]. При этом наблюдается превышение геотермических аномалий над нефтегазовыми месторождениями по сравнению с пустыми структурами и усиление процессов вторичного минералообразования.

Среди химических факторов, определяющих направленность и интенсивность диссипации УВ и концентрацию продуктов их распада (CO_2 и H_2O), выделяются рН и Eh среды, ее адсорбционные и каталитические возможности [112].

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) горных пород зависит в основном от наличия в насыщающем водном растворе различных химических элементов с переменной валентностью и концентрации растворенного кислорода [110, 126]. К этим элементам относятся: Fe^{2+} и Fe^{3+} ; Mn^{2+} и Mn^{4+} ; V^{3+} , V^{4+} и V^{5+} ; Ti^{3+} и Ti^{4+} ; Co^{2+} и Co^{3+} ; Cr^{3+} и Cr^{6+} ; Ni^{2+} и Ni^{3+} ; Pb^{2+} и Pb^{4+} и некоторые другие. Они определяют сложное равновесие минералов, которое наблюдается в породах при

данных геохимических условиях. Мигрирующие из залежей УВ указанное равновесие нарушают, а причиной такого нарушения являются окислительно-восстановительные реакции [70]. Сущность окисления состоит в потере электронов окисляющим веществом, суть восстановления – в их присоединении. Вещества, отдающие электроны, окисляются и заряжаются положительно, получающие – восстанавливаются и заряжаются отрицательно. При окислении элемента (иона) его валентность повышается, при восстановлении – понижается [128].

Зоны углеводородного насыщения характеризуются повышенными значениями рН и пониженными значениями Eh, при этом отличие от фоновых значений достигает 15-20 %. Наименьшие значения Eh пространственно локализируются в зонах аномально низких напряжений, где наиболее интенсивны процессы миграции УВ из залежи. Важно, что по мере удаления от залежи УВ информативность замеров Eh снижается, а рН – повышается [70]. Поэтому в перекрывающих отложениях возрастает значение совместного рассмотрения параметров Eh и рН. Установлено [70, 112 и др.], что чем ближе порода располагается к залежи, тем более контрастно выражено восстановительное влияние нефти и газа.

В работе [145] приводится физико-химическая модель (ФХМ) вторичного минералообразования. Теоретические оценки процессов, полученные на основе ФХМ, показывают, что вторичные минералы могут образовываться только в областях, где существуют градиенты рН. Важно, что скорости образования каждого минерала при этом резко различаются. Аномальные значения поля водородного показателя над ловушками нефти и газа приводят к возникновению латеральной кольцевой зональности вторичных минералов на участках с максимальными значениями градиента рН.

В этой связи интересными являются результаты лабораторных экспериментов по определению рН и Eh и концентрации бутана C_4H_{10} в образцах горных пород, отобранных по профилю, пересекающему в субширотном направлении Алексеевское месторождение УВ (Степновский сложный вал). Часть пикетов на профиле (Рисунок 19) расположена в контуре месторождения (пикеты 5, 7, 9, 12, 13, 14, 16, 17, 18). Другие находятся вне контура (пикеты 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 15, 19,

20, 21, 22).

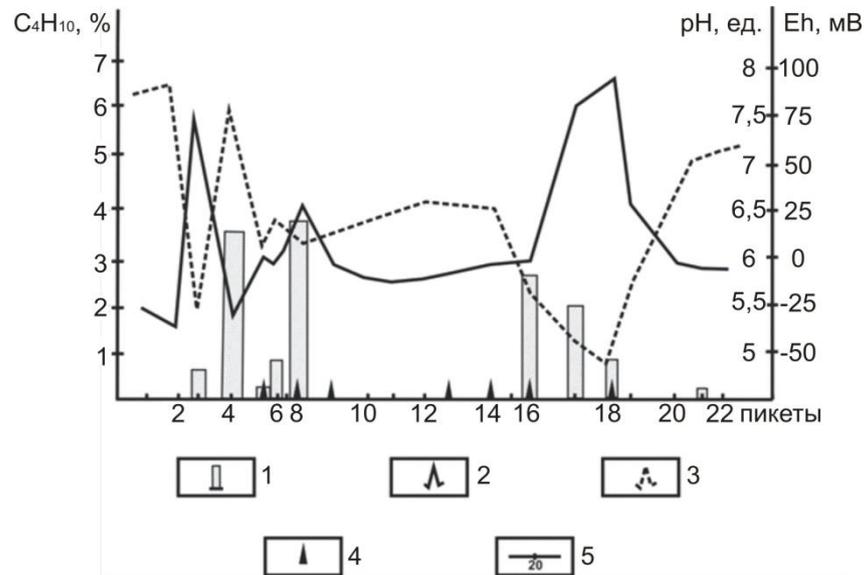


Рисунок 19. Распределение значений pH, Eh и концентрации бутана в образцах поверхностных отложений по субширотному профилю Алексеевского месторождения: 1—концентрация бутана, 2—значения pH, 3—значения Eh, 4—нефтяные скважины, 5—геоэлектрохимические пикеты.

Из графика видно, что экстремальные значения pH и Eh совпадают с контуром нефтеносности месторождения. Однако максимальные значения pH и минимальные — Eh не всегда соответствуют повышенному содержанию в образцах УВ. В данном случае приходится только говорить о совпадении экстремумов значений одних величин с зонами градиентных изменений других.

При преобразовании минеральной среды важную роль играют и биохимические факторы, так как для поддержания жизненных процессов микроорганизмы потребляют химическую энергию, заключенную в органических соединениях (жирах, белках, углеводах, углеводородах и др.). В результате сложные и энергоемкие соединения превращаются в простые (H_2O , CO , CO_2 , H_2S и др.) [145].

Интенсивность и масштабность рассмотренных процессов определяются конкретной геологической обстановкой. К настоящему времени известно, что в горных породах, которые длительное время находились в контакте с УВ, фиксируются:

- а) специфические ассоциации минеральных новообразований (кальцита, сидерита, пирита, кремнезема и др.);
- б) аномальные концентрации ряда химических элементов (Th, U, Ra, K, Ni, V, Co, Mn, Fe, Ti и др.) над залежью и в зоне водонефтяного контакта;
- в) аномальные значения ОВП и кислотно-щелочных свойств среды;
- г) аномальные значения физических свойств горных пород (плотности, пластичности, электропроводности, поляризуемости и др.).

Таким образом, основными факторами эпигенетического изменения горных пород и, как следствие, изменчивости геофизических, геохимических и биогеохимических полей являются: дегазация залежей в перекрывающих отложениях в связи с наличием градиентов температуры, давления и напряжений горных пород; активный тепло- и массообмен в зонах УВ насыщения надпродуктивных отложений; окислительно-восстановительные процессы, называемые многими исследователями «дыханием» залежи [31, 60, 85, 144 и др.].

Наиболее существенными и взаимосвязанными признаками эпигенетических изменений являются их восстановительный характер и афациальность [110]. Выделяются два основных геохимических типа восстановительной среды – глеевый и сероводородный. В свою очередь глеевый тип, в зависимости от величины Eh подразделяется на три подтипа: слабо-, средне - и сильноглеевый.

Оглеение подтверждается присутствием осветленных образцов пород, отобранных над контуром залежи. Причинами оглеения (осветления) во всех случаях является восстановительная функция анаэробных бактерий и УВ, мигрирующих из залежи. Причём последнее обеспечивает более интенсивное восстановление [39, 83, 115 и др.].

Афациальность эпигенетических изменений горных пород по данным лабораторных экспериментов выявлена соискателем на Петропавловской площади (северо-западная часть внутренней бортовой зоны Прикаспийской впадины) по образцам шлама и керна четырех скважин, глубиной до 160 м (Рисунок 20).

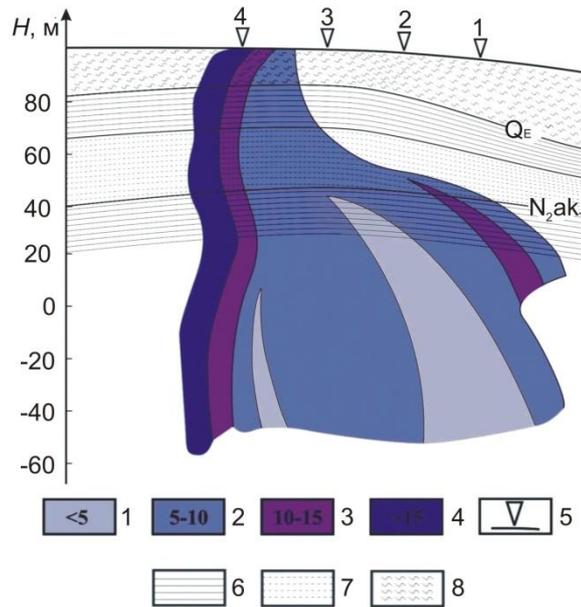


Рисунок 20. Пример афациальности эпигенетических изменений горных пород по результатам лабораторного эксперимента в образцах шлама и керна Петропавловской площади: 1—концентрация марганца в менее $5 \cdot 10^{-3} \%$; 2—то же $5-10 \cdot 10^{-3} \%$; 3—то же $10-15 \cdot 10^{-3} \%$; 4—то же более $15 \cdot 10^{-3} \%$; 5—геохимические скважины; 6—глины; 7—алевролиты; 8—суглинки. Q_E —эоплейстоценовые горные породы. N_{2ak} —породы акчагыльского регионаруса.

Из рисунка видно, что ореолы повышенного содержания Mn после воздействия постоянным электрическим током пересекают разновозрастные горные породы различной литологии, а их распространение ограничено только расположением скважин.

В рамках рассматриваемого вопроса интересными являются работы О.Ф. Путикова, С.А. Вешева, Н.А. Ворошилова и др. [117, 118, 137, 138], В.З. Фурсова [147], в которых возникновение наложенных ореолов рассеяния трактуется по-другому. Так, В.З. Фурсов считает, что неуглеводородные аномалии связаны с образованием летучих галогенидов и элементоорганических соединений, которые «являются своего рода воздушными шарами, поднимающими элементы к поверхности» [147, с. 36]. В свою очередь О.Ф. Путиков, А.С. Духанин, Н.Р. Машьянов, С.А. Вешев, Н.А. Ворошилов и др. экспериментально и теоретически обосновали газово-пузырьковый конвективный механизм формирования модели струйных ореолов рассеяния подвижных и слабозакрепленных форм микроэлементов [118, 138, 153, 214 и др.]. При этом О.Ф. Путиков отмечал [120], что образование струйных ореолов возможно только в области с высокими гради-

ентами температуры и давления. Схематическое строение нефтегазового месторождения, по данным О.Ф. Путикова с соавторами [138], представлено ниже (Рисунок 21).

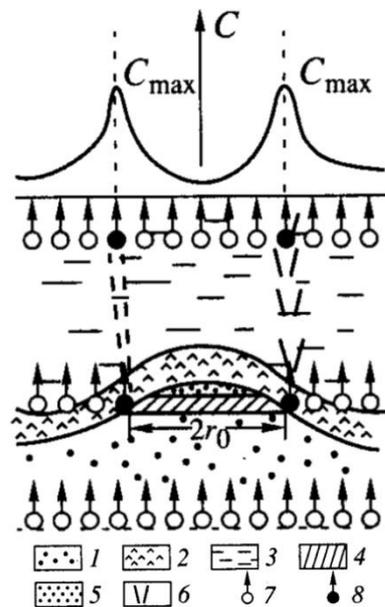


Рисунок 21. Схематическое строение нефтегазового месторождения [138]: 1—водонасыщенная часть коллектора, 2—непроницаемые (слабопроницаемые) породы покрышки, 3—перекрывающие породы, 4—залежь нефти, 5—газовая залежь, 6—близвертикальная система трещиноватости пород, 7—поток газовых пузырьков, 8—поток газовых пузырьков, захвативших подвижные формы тяжелых металлов, C—концентрация подвижной формы элемента.

На схеме видно, что пространственное положение проницаемых зон окаймляет контур залежи и во многом определяет плановое положение концентрических кольцевых аномалий подвижных форм химических элементов. При этом форма геоэлектрхимических аномалий над залежами может быть как кольцевой, так и сплошной и комбинированного типа [160, 163], что зависит от пространственного распространения зон повышенных и пониженных механических напряжений в пределах исследуемых структур.

Для изучения механизма формирования ослабленных участков активно привлекаются материалы экспериментального моделирования тектонических нарушений. Так, по данным В.В. Белоусова и М.В. Гзовского [12], распределение напряжений в упругих моделях антиклиналей поперечного изгиба при мощности деформируемой толщи, меньше ширины структуры, соответствует кольцевой

форме. При мощности деформируемой толщи, соизмеримой или большей ширины антиклинали – сплошной или комбинированной, когда внутри кольцевой аномалии выделяются обособленные участки зон радиальной трещиноватости (Рисунок 22). Здесь распределение напряжений в упругих моделях показано совместно с наиболее часто встречающимися вариациями физико-геологических параметров над месторождениями (см. рисунок 22). Зоны трещиноватости контролируют пространственное расположение залежей УВ и нефтегазоперспективных участков [143].

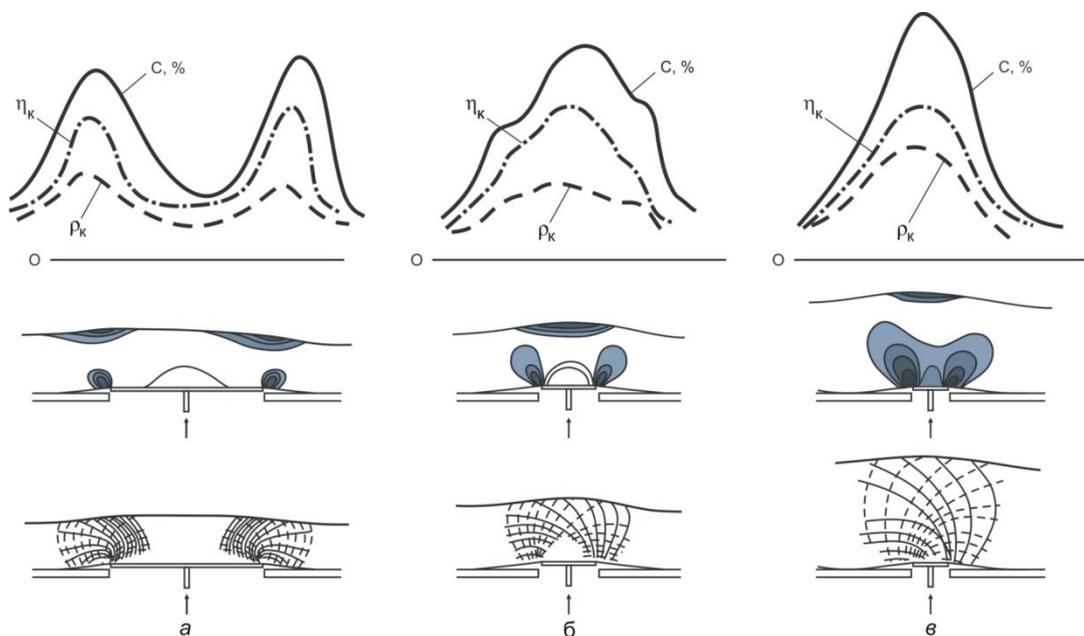


Рисунок 22. Физико-геологическая модель образования антиклиналей поперечного изгиба [12], дополненная соискателем: *а*–мощность деформируемой толщи меньше ширины антиклинали; *б*–мощность деформируемой толщи соизмерима с шириной антиклинали; *в*–мощность деформируемой толщи больше ширины антиклинали; η_k – распределение значений кажущейся поляризуемости; ρ_k – распределение значений кажущегося удельного электрического сопротивления; $C\%$ – распределение значений концентрации микроэлементов в подвижной форме.

В качестве примера можно также привести публикацию [38], в которой указывается на обрамление нефтегазовых залежей электрически активным поляризованным кольцом, которое охватывает значительные объемы пород над залежью УВ. Подобное распределение изучаемых параметров над месторождениями УВ характерно и для других геофизических полей. Пример взаимного расположения

полей концентрации УВ и зон поглощения энергии сейсмических волн приводится ниже (Рисунок 23).

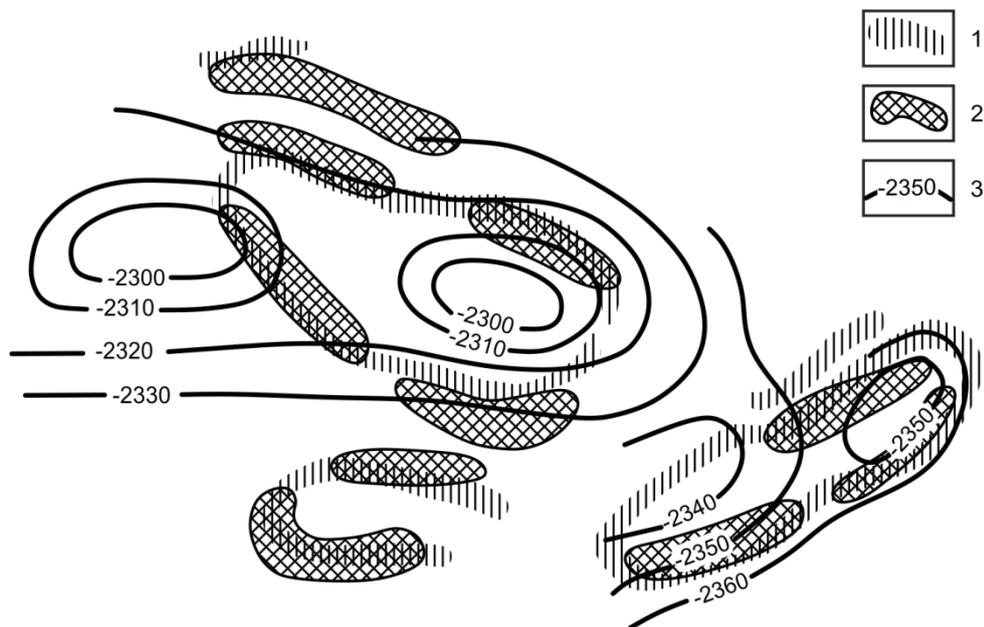


Рисунок 23. Расположение полей аномальной концентрации углеводородных газов и зон поглощения энергии сейсмических волн в Покровско-Малаховской структурной зоне Оренбуржья [69]: 1—зона аномально высокого поглощения энергии сейсмических волн, 2—зона аномально высоких содержаний углеводородных газов. 3—изогипсы кровли турнейского яруса.

Из рисунка видно, что ореолы повышенных значений газонасыщенности локализованы на участках аномально низких напряжений, отождествляемых с участками повышенных фильтрационных свойств горных пород [69]. Все это способствует перераспределению химических элементов и образованию новых минералов. Масштабы и интенсивность этих процессов, определяются динамикой геологических процессов, интенсивностью миграции и характером флюидов.

Наличие ослабленных зон в разрезе способствует также изменению валового содержания различных элементов в приповерхностных отложениях. Этот вывод подтверждается результатами лабораторных экспериментов, выполненных на ряде площадей, расположенных в пределах Степновского сложного вала и Каратон-Тенгизской зоны поднятий [160, 177]. В приповерхностных отложениях исследуемых территорий выявлено повышенное содержание ряда элементов-индикаторов, при этом зафиксированы разнообразные по форме аномалии: сплошные, кольцевые, комбинированные. Схожие изменения концентрации эле-

ментов-индикаторов в приповерхностных отложениях зафиксированы и на других нефтегазовых месторождениях [11, 40; 136 и др.].

Описанные выше механизмы возникновения наложенных ореолов рассеяния необходимо дополнить геоэлектрическими моделями нефтегазовых залежей, которые базируются на представлении о месторождениях УВ как источниках аномальных электрических полей, названных «топливными элементами», которые могут быть прослежены на земной поверхности посредством измерения электрических потенциалов [113].

С.Д. Пирсон в ходе моделирования влияния УВ на естественные условия, фиксировал в местах воздействия УВ отрицательный потенциал. По его мнению, в ходе окисления и восстановления в области залежей УВ и перекрывающих их отложений формируются источники вертикальных электротеллурических токов, способствующих перераспределению микроэлементов [127]. При этом над залежью в восстановительной среде электрическое поле значительно увеличивается в 2-3 раза по сравнению с фоном, что свидетельствует о проявлении «вертикальной геохимической трубы» [113, с. 13].

Возникновение электрического тока в системе залежь УВ – вмещающие породы, характеризующейся восстановительными условиями, объясняется переходом ионов металлов из горных пород в раствор с минерализованными флюидами под влиянием сил притяжения со стороны полярных молекул воды [112]. В результате металл заряжается отрицательно (за счет избытка электронов), а флюид положительно, что приводит к возникновению разности потенциалов, достаточной для измерения на поверхности [187].

В работе [127] отмечается, что роль электродов в геологическом разрезе выполняют сульфидные минералы, образующиеся в перекрывающих залежь породах и непосредственно сама залежь. Часто встречающиеся варианты образующегося таким образом «топливного» элемента приводятся ниже (Рисунок 24).

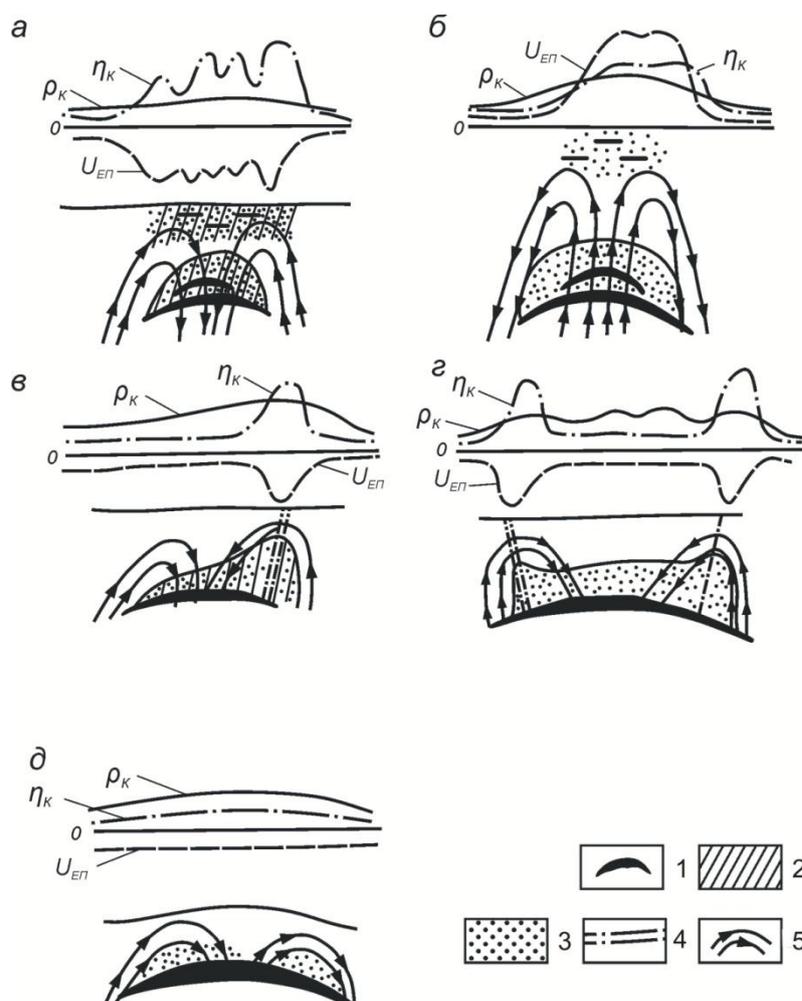


Рисунок 24. Геоэлектрические модели залежей углеводородов [127]: *a-d* - варианты моделей залежей углеводородов; 1—залежь; 2—зоны эпигенетических изменений; 3—сульфидные ореолы; 4—разрывные нарушения; 5—токовые линии топливных гальванических элементов; $U_{ен}$ —графики естественного электрического поля; η_k —графики кажущейся поляризуемости; ρ_k —графики кажущегося удельного сопротивления.

Кроме того, геохимические реакции и, в частности, окислительно-восстановительные процессы и массоперенос могут быть заметно активизированы за счет возникновения разности потенциалов между геохимически измененными и неизменными горными породами [32, 156, 202 и др.].

Представленные материалы позволяют принять в качестве поискового объекта физико-химическую неоднородность разреза, обусловленную как непосредственно залежью, так и вторичными изменениями горных пород над ней.

Основоположники геохимии В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман А. А. Сауков и другие указывали на различие форм нахождения элементов в геологических образованиях.

Под формами нахождения химических элементов в горных породах, по В.И. Вернадскому, в настоящее время понимается присутствие того или иного химического элемента в составе минералов и горных пород в виде простых или комплексных ионов, растворимых и нерастворимых соединений. При этом каждая форма нахождения элемента в горной породе характеризуется различной прочностью его связей с другими элементами. По данным Л.В. Антроповой, выделяются [6]:

- 1) водорастворимая группа форм элементов, находящихся либо в растворенном состоянии в жидкой фазе, либо в соединениях растворимых в воде;
- 2) «капиллярная» форма, к которой относятся элементы, содержащиеся в капиллярной влаге;
- 3) сорбированные формы, включающие в свой состав элементы, находящиеся у границ твердой и жидкой фаз, закрепленные на твердой фазе силами сорбции;
- 4) группа элементов, связанных с оксидами и гидроксидами железа и марганца (феррум-форма);
- 5) группа форм нахождения элементов в виде собственных минералов, силикатов и изоморфных примесей в породообразующих силикатах.

В соответствии с вышеперечисленными формами нахождения элементов, существуют методы их выделения, позволяющие определить долю тяжелых металлов в валовой концентрации элементов в горных породах. По результатам исследований Л.В. Антроповой можно сделать вывод о доле элементов, находящихся в водорастворимой и «капиллярной» формах в горных породах, которые, как выяснилось, не превышают 1 % от валового содержания. Это ниже чувствительности применяемых на практике методов анализа содержания в горных породах различных элементов.

Из результатов электрохимического извлечения сорбированных форм содержания элементов видно, что концентрации в этой форме для одних элементов выше (например, Pb), для других – ниже (Mo), чем в водорастворимой и «капиллярной» формах, что обусловлено геохимическими особенностями этих элемен-

тов. Их доля по отношению к валовой концентрации элементов в пробах колеблется от сотых-десятых процента до целых процентов [6, 22].

Опубликованные в этих работах результаты позволили установить закономерность в распределении форм нахождения элементов, выраженную в существовании ведущих групп форм в четырех горизонтах: почвах, рыхлых отложениях, коренных породах зоны окисления (зона аэрации) и коренных породах ниже последней (зона полного водонасыщения). В верхней зоне (почва) ведущими формами нахождения элементов являются металлоорганические, а водорастворимые и в «капиллярной» влаге имеют подчиненное значение.

Приповерхностная зона в рыхлых отложениях характеризуется преобладанием элементов в водных растворах, в «капиллярной» влаге, сорбированных и органических формах. Использование этих форм нахождения элементов позволяет существенно расширить область геохимических поисков. Такой вывод подтверждается рядом исследователей [13, 25, 181, 158 и др.].

Исследованиями В.М. Овсянникова, И.А. Жбанковой, Ю.В. Жбанкова установлено, что над нефтегазоносными залежами Co, Pb, Ni, Ti, V и другие элементы в верхней приповерхностной зоне находятся в форме водных растворов и «капиллярной» влаге. Латеральная зональность проявляется в количественных изменениях групп форм внутри каждого выделенного горизонта и зависит от величины электрохимического потенциала элементов [92].

Возвращаясь к месторождениям нефти и газа, стоит заметить, что интенсивность эпигенетических процессов в зоне следа диффузионного потока УВ определяется тектоническим строением, характером геохимических барьеров, давлением, а также количеством УВ, прореагировавших в окислительно-восстановительных процессах [111].

Эпигенетические процессы приводят к возникновению вторичного минералообразования в зонах УВ насыщения [48]. Например, в почвах и приповерхностных образованиях, перекрывающих скопления УВ, происходит формирование различного рода геохимических аномалий, обусловленных перераспределением форм нахождения в горных породах ряда химических элементов: Mn, Pb, V, Ni,

Cu, Cr, Ti и др. Изучение особенностей распределения различных, в том числе водорастворимых форм нахождения элементов, является составной частью литогеохимических поисковых работ на нефть и газ и базируется на установлении закономерностей распределения элементов в зависимости от степени эпигенетического изменения отложений, перекрывающих нефтегазовые скопления [11].

Ореолы рассеяния химических элементов в почвах и приповерхностных отложениях представляют собой аномальную зону, обогащенную определенными элементами, совпадающую в плане с контуром нефтегазоносности или окаймляющую залежь. Наиболее контрастные аномалии по отдельным химическим элементам встречаются в покрывках. В поверхностных отложениях (почвы, поверхностные рыхлые отложения) валовые содержания элементов в горных породах над залежью и за ее пределами различаются слабо.

Это подтверждают результаты литогеохимических работ, полученные соискателем на ряде месторождений УВ, характеризующихся различным геологическим строением (Таблица 6). Сопоставление табличных данных по элементному составу пород в зоне влияния эпигенетических УВ и вне ее, позволяет выявить закономерность в распределении элементов верхней геохимической зоны. Например, на Жирновском месторождении УВ (юго-восточный склон Воронежской антеклизы) средняя концентрация обнаруженных элементов (за исключением ванадия) в образцах, отобранных за контуром нефтегазоносности залежи, превышает их содержание в образцах, взятых в контуре месторождения. На Таловской и Королевской площадях (Прикаспийская впадина) – наоборот. Подобные результаты изложены в работах [25, 176, 180 и др.].

Причина мозаичного распределения концентрации элементов объясняется, по-видимому, наложением гипергенных факторов на процессы, связанные с влиянием эпигенетических УВ, которые ослабляют контрастность выявленных аномалий.

Таблица 6 – Среднее содержание некоторых элементов в породах в условиях влияния эпигенетических углеводородных флюидов

Месторождение	Глубина залегания, м	Геохимическая зона	Порода	Участок исследования	Концентрация микроэлементов С, $n \cdot 10^{-3} \%$														
					Mn	Ni	V	Ti	Cu	Ga	Pb	Sn	Mo	Cr	Zn	La	B	Sr	Co
Жирновское (ЮВ склон Воронежской антеклизы)	400–2200	Верхняя	Поверхностные отложения	В контуре	48	7	16	500	16	-	8	-	-	20	-	-	8	9	17
				За контуром	65	9	9	600	25	-	9	-	-	20	-	-	12	8	15
Западно-Степное (Бузулукская впадина)	2490–3681	Коренные породы зоны окисления	Глины	В контуре	25	8	9	600	3	0,5	0,8	0,1	0,25	8	8	-	10	8	1,2
				За контуром	26	8	10	650	3,8	0,5	0,9	0,9	0,26	9	12	-	12	13	1
Чангыр-Таш (Ферганская впадина)	300–700	Коренные породы зоны окисления	Песчано-глинистые	В контуре	20	6	6	200	2	0,7	2	-	0,1	6	-	-	4	20	0,7
				За контуром	30	8	10	300	2	0,7	4	-	0,1	10	-	-	10	20	0,5
		Коренные породы зоны восстановления	Песчано-глинистые	В контуре	60	10	8	200	6	0,7	4	-	0,1	15	-	-	7	20	2
				За контуром	10	6	6	200	3	0,7	4	-	0,1	6	-	-	7	15	0,3
Королевское (ЮВ часть Прикаспийской впадины)	3910–4700	Верхняя	Поверхностные отложения	В контуре	17	3,8	4,5	160	2,5	0,5	0,6	-	0,1	5,5	7	0,26	21	60	1,5
				За контуром	17	3,4	2,5	135	2,3	0,5	0,6	-	0,1	3,2	6,5	0,23	17	86	1

Таблица 6 – окончание.

Месторождение	Глубина залегания, м	Геохимическая зона	Порода	Участок исследования	Концентрация микроэлементов $C, n \cdot 10^{-3} \%$														
					Mn	Ni	V	Ti	Cu	Ga	Pb	Sn	Mo	Cr	Zn	La	B	Sr	Co
Михалковское (зона Саратовских дислокаций)	1780–1850	Верхняя	Поверхностные отложения	В контуре	15	3	1	400	4	-	1	-	-	2	4	0,3	10	30	0,5
				За контуром 109	18	5,1	0,7	400	3,2	-	0,8	-	-	6,7	1,5	0,6	17	32	1,3
Таловское (Сев. часть Прикаспийской впадины)	830–880	Верхняя	Поверхностные отложения	За контуром	86	32	30	630	7	1,6	7	-	-	20	-	-	22	-	1,7
				За контуром	79	23	28	555	6	1,4	7,9	-	-	17	-	-	20	-	1,3
Алексеевское (Степновский сложный вал)	2275–2327	Верхняя	Поверхностные отложения	В контуре	55	10,4	12,5	565	2,5	-	2,3	-	-	12	-	-	-	-	-
				За контуром	51,9	10,9	13,9	589	2,6	-	1,9	-	-	12	-	-	-	-	-
Заветная пл. (Степновский сложный вал)	–	Верхняя	Поверхностные отложения	В контуре структуры	39	11,2	11,2	335	2,5	-	1,7	-	-	9	9	-	-	-	-
				За контуром структуры	43	13,5	16,9	422	3	-	2,2	-	-	12	14	-	-	-	-
				За контуром															
Западно-Грязнушинская пл. (Объект I) (Степновский сложный вал)	–	Верхняя	Поверхностные отложения	В контуре структуры	28	7,5	11	311	18	-	2,1	-	-	16	18				
				За контуром структуры	26,5	7,3	10,7	316	16,6	-	2,1	-	-	17,3	16,6				
Западно-Грязнушинская пл. (Объект II) (Степновский сложный вал)	–	Верхняя	Поверхностные отложения	В контуре структуры	27,1	9,6	13,7	390	1,76	-	2,3	-	-	14,5	20,5	-	-	-	-
				За контуром структуры	29,7	11,5	15	356	2,2	-	2,4	-	-	14,6	21	-	-	-	-

В связи с этим количественная характеристика валового содержания элементов в породе, отображающая контрастность их распределения в зоне воздействия УВ и за ее пределами не может являться критерием однозначной интерпретации. Поэтому для более объективного изучения элементного состава пород, перекрывающих залежи нефти и газа целесообразно применять исследования, изучающие содержание микроэлементов в породах по формам их нахождения.

В результате длительного воздействия на породы перекрывающего комплекса углеводородных флюидов и продуктов их разложения в условиях верхней геохимической зоны происходит заметное перераспределение в них Са, Mg, Fe, Mn и др.

Наиболее контрастные изменения названных элементов отмечаются в водорастворимой и карбонатно-сорбированной формах. Количественные различия наиболее ярко проявляются по Са и Mg в водорастворимой форме [43]. Аномально высокие их концентрации приурочены к периферии (контур) нефтегазовых залежей, минимальные (фоновые) – к сводовым их частям. При этом контрастность аномалий составляет от 2 до 10 отн. ед. (Таблица 7).

Ореольные литогеохимические эффекты, фиксируемые в поверхностных образованиях над залежами УВ, проявляются в различных формах, которые определяются структурой полей напряженности горных пород их гидрохимическими и литолого-геохимическими свойствами и др. [45]. Например, по содержанию водорастворимых форм Са и Mg в поверхностных образованиях фиксируются аномалии кольцевого типа, что, по-видимому, обусловлено различиями в скоростях рассеяния УВ над центром продуктивного объекта и над его периферийными частями.

Ниже приведена наиболее характерная обобщенная кривая распределения содержаний водорастворимых форм Са и Mg в поверхностных отложениях над залежами УВ (Рисунок 25).

Таблица 7 – Особенности распределения средних содержаний химических элементов в различных формах их нахождения [43]

Тип ландшафта	Площадь (район)	Область геохимического поля	Средние значения концентрации мкг/г породы						Коэффициент контрастности			
			В водорастворимой форме (в)				В карбонатно-сорбированной среде (к)		$k = C_{\text{аном}} / C_{\text{фон}}$			
			Ca	Mg	Fe	Mn	Fe	Mn	k_{Ca} (в)	k_{Mg} (в)	k_{Fe} (к)	k_{Mn} (к)
Аридный	Арстановская (Казахстан)	Аномалия	495	66,2	0,7	0,2	17,8	32,8	11,8	5,4	3,8	3
		Фон	42	12,3	0,17	0,2	4,7	10,9				
Гумидный	Вишанское (Беларусь)	Аномалия	17	67,3	10,4	Не обн.	12,7	3,9	2,8	3,4	3,1	2,7
		Фон	6,2	2,2	3,1	Не обн.	4	1,4				

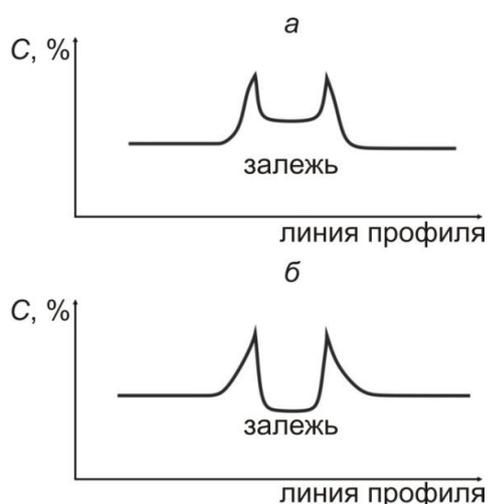


Рисунок 25. Обобщенная кривая распределения водорастворимого Са и Mg в поверхностных отложениях над залежами углеводородов: *а* – ландшафт аридного типа; *б* – ландшафт гумидного типа [43].

Согласно графику, максимальные концентрации указанных элементов выявлены над периферийными частями (контуром) залежи. Для отложений аридного типа отмечены минимальные значения за пределами контура нефтегазоносности, а для отложений гумидного типа минимум концентрации водорастворимых форм Са и Mg приходится на центр залежи. Подобный характер распределения концентрации элементов объясняется влиянием рН на формирование типа кривых. Усиление аридности повышает рН ($\text{pH} > 6$), способствуя образованию в приповерхностной зоне карбонатных соединений. В гумидных зонах, наоборот, $\text{pH} < 7$. Отмеченный факт способствует формированию геохимической среды с нейтральными и слабокислыми свойствами, снижая концентрацию карбонатов над центром залежи по отношению к законтурным ее частям.

Представленные материалы объясняют образование над месторождениями УВ наложенных ореолов рассеяния, которые образуются за счет создания там специфических окислительно-восстановительных условий. Эти условия определяют образование подвижных и слабозакрепленных форм содержания элементов в перекрывающих отложениях. С течением времени элементы в подвижных формах распространяются на большие расстояния, вплоть до земной поверхности и в прилегающие слои атмосферы. Воздействие гипергенных факторов на приповерхностные отложения сопровождается изменениями в структуре и свойствах

горных пород и минералов, уменьшающими контрастность в валовом содержании элементов-индикаторов над залежами УВ и за их контуром.

Достоверную фиксацию контрастных различий в значениях концентрации элементов-индикаторов в контуре и за контуром месторождений УВ обеспечивает переход от изучения валовой концентрации к концентрации подвижных форм элементов-индикаторов. Последние составляют обычно доли процента от их валового содержания во вмещающих породах, а их максимальные значения отмечаются над периферийными частями (контуром) залежи.

Важными характеристиками pH и Eh перекрывающих отложений являются размах (разница между наибольшим и наименьшим значением) и контрастность (отношение аномального значения к фоновому). Эти характеристики для ряда месторождений УВ представлены ниже (Таблица 8). Из анализа табличных данных видно, что отдельное рассмотрение размаха и коэффициента контрастности значений pH и Eh , не всегда указывают на возможное восстановительное влияние УВ, мигрирующих из залежей. Особенно низкой является информативность коэффициента контрастности значений Eh , значения которого для всех площадей меньше единицы (см. таблицу 8).

Для подтверждения наличия месторождений УВ, оконтуривания их границ и локализации нефтегазоперспективных геологических структур с высокой степенью достоверности соискателем предпринята попытка ввести в процедуру обработки результатов экспериментов мультипликативный коэффициент контрастности (Δk), как произведения коэффициентов контрастности абсолютных значений pH и Eh . Однако результаты расчета показали, что значения Δk также не информативны и не достигают даже 1,0 отн. ед., а его введение в интерпретационный процесс вряд ли способствует достоверному поиску месторождений УВ. Поэтому понятно стремление исследователей развивать математические способы выделения «слабых» аномалий [29]. Для этого рассчитываются мультипликативные и аддитивные аномалии, определяемые путем перемножения содержаний элементов [74, 77, 193, 225 и др.], используются также различные способы сглаживания результатов наблюдений [86; 188, 197 и др.].

Таблица 8 - Окислительно-восстановительная характеристика поверхностных отложений над месторождениями УВ (по данным [8, 72] и материалам соискателя)

Месторождение	Породы	Участок исследования	Eh, мВ			pH, ед.			Δk , отн. ед.
			Данные замеров	Размах	Коэффициент контрастности*, отн. ед.	Данные замеров	Размах	Коэффициент контрастности, отн. ед.	
Каражанбас (Западный Казахстан)	Глинистые	В контуре	120–160	40	0,65	8,5–9,5	1,0	1,12	0,73
		За контуром	180–250	70		7,6–8,5	0,9		
Северо-Варьегаское (Западная Сибирь)	Песчано-глинистые	В контуре	165–171	6	0,75	8,5–8,9	0,4	1,11	0,83
		За контуром	210–240	30		7,7–8,0	0,3		
Даниловское (Западная Сибирь)	Почва, грунт	В контуре	190–200	10	0,73	6,5–6,8	0,3	1,17	0,85
		За контуром	270–280	10		5,5–5,8	0,3		
Алексеевское (Саратовское Поволжье)	Подпочвенные	В контуре	-170... -250	80	-0,36	6,6–7,8	1,2	1,29	0,5
		За контуром	60–90	30		5,3–5,8	0,3		
Вольновское (Саратовское Поволжье)	Подпочвенные	В контуре	-36–47	83	0,71	6,4–8,2	1,8	0,9	0,64
		За контуром	-35–66	101		6,1–8,1	2,0		

* Отрицательный коэффициент контрастности Eh на Алексеевском месторождении объясняется отрицательными значениями ОВП в контуре залежи УВ.

Общим недостатком для перечисленных способов по-прежнему является анализ валовой концентрации элементов-индикаторов, мало зависящей от углеводородонасыщения пород. Здесь принципиальным является решение вопроса о включении в комплекс способов исследования слабозакрепленных форм элементов и окислительно-восстановительных характеристик.

Внедрение в практику нефтегазопроисковых работ геоэлектрохимических способов ЧИМ, ТМГМ, МДИ, МПФ для выделения слабоконтрастных аномалий по подвижным формам элементов-индикаторов зачастую не приводит к резкому повышению эффективности нефтегазопроисковых работ. Причиной этому является прямое использование способов из рудной геофизики для решения нефтегазопроисковых задач.

Это обуславливает необходимость совершенствования литогеохимических работ, которое должно быть направлено как на изучение концентрации микроэлементов по формам их нахождения в породах перекрывающего комплекса, так и на исследование сложившихся в них окислительно-восстановительных условий. Развитие в данном направлении обеспечивается, например, путем активизации геохимических процессов в горных породах постоянным электрическим током [158, 159, 160, 164, 169, 170, 177].

3.2. Порядок расчета коэффициентов активизации

Распределение концентрации подвижных форм тяжелых металлов и рН, Eh в надпродуктивных отложениях зависит от ряда геологических факторов: структурно-текстурных особенностей породы, физико-химической обстановки осадконакопления, наличия или отсутствия геохимических барьеров и бактериального фильтра, химических реакций и др. Эти факторы в совокупности с погрешностями аппаратуры и технологии определения элементного состава пород формируют довольно представительную группу случайных помех. Данное обстоятельство требует экспериментального обоснования численного расчета геоэлектро-

химических параметров, свободных от влияния систематических ошибок наблюдения и дающих достоверную информацию при картировании нефтегазоперспективных объектов.

Получение достоверной информации для локализации нефтегазоперспективных площадей, реализовано путем адаптации способа направленного суммирования предварительно нормированных экспериментальных данных [164, 170]. Этот способ активно используется в различных геофизических методах для подавления случайных и регулярных помех [1, 123, 185 и др.].

Для практической реализации разработанных способов важным является смещение «дыхания» залежи в субвертикальном направлении, обусловленное дизъюнктивными нарушениями, стратиграфическими замещениями и другими геологическими причинами. Это приводит к формированию мозаичного распределения аномальных значений концентрации элементов-индикаторов и рН, Eh в перекрывающих отложениях и даже к смещению аномалий относительно проекции залежи на дневную поверхность. При этом аномальные значения формируются в общем случае под воздействием любой точки залежи, рассматриваемой как единый источник УВ.

Направленное суммирование проводится избирательно по каждому элементу-индикатору отдельно в различных направлениях от точек наблюдения на дневной поверхности к источнику мигрировавших УВ. Это позволяет ослабить влияние случайных помех, вызванных особенностями геологического строения, погрешностями аппаратуры, технологии определения элементного состава пород и др., на результаты и усилить за счет суммирования полезный сигнал. Большинство изучаемых микроэлементов находятся в жидкой фазе как в анионной, так и в катионной формах [178]. Вследствие этого нормирование экспериментальных данных производится относительно значений исходной концентрации каждого элемента на аноде и катоде

$$\Delta U_a = \frac{C_{\text{ток}}^a}{C_{\text{исх}}} \text{ и } \Delta U_k = \frac{C_{\text{ток}}^k}{C_{\text{исх}}},$$

где $C_{исх}$ – значение исходной концентрации, $C_{ток}^a$ и $C_{ток}^k$ – концентрации микроэлементов на аноде и катоде соответственно после пропускания электрического тока; ΔU_a и ΔU_k – относительные параметры на аноде и катоде соответственно.

Процедура нормирования особенно важна в связи с широким диапазоном изменения концентрации от $2 \cdot 10^{-3}$ % для Ni, до $450-500 \cdot 10^{-3}$ % для Ti (см. рисунок 8), что приводит к «сдвигу» значений в сторону микроэлементов с большей концентрацией и потере информации о микроэлементах с малой концентрацией при их осреднении. Напротив, годографы относительных параметров группируются в небольшом интервале 2-6 отн. ед. (Рисунок 26).

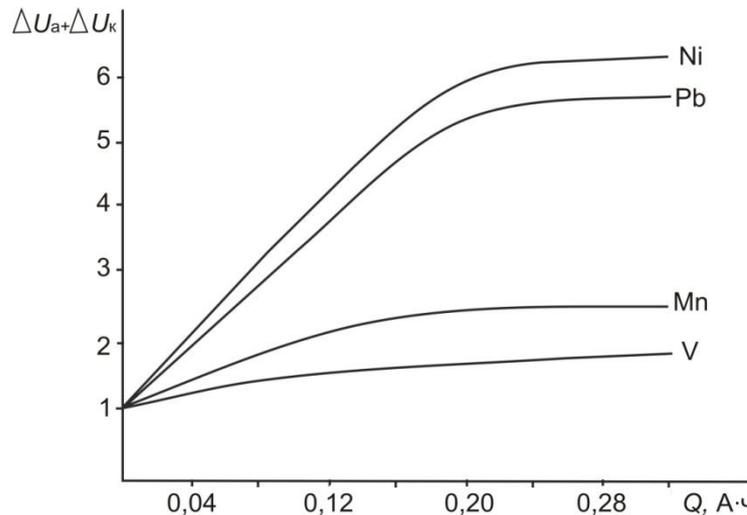


Рисунок. 26. Геоэлектрохимические годографы суммы относительных параметров ΔU на аноде и катоде геоэлектрохимического устройства в образцах песчано-глинистых пород Западно-Степной площади по результатам лабораторных экспериментов.

Для упорядочивания распределения данных лабораторных экспериментов были рассчитаны средние значения ΔU по профилю для каждого элемента

$$\overline{\Delta U}_a = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta U_a}{n} \quad \text{и} \quad \overline{\Delta U}_k = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta U_k}{n},$$

где n – количество микроэлементов на пикете.

С целью использования при интерпретации всей совокупности концентрации изучаемых элементов-индикаторов рассчитывался комплексный параметр $K_{II} = \overline{\Delta U}_a \cdot \overline{\Delta U}_k$, являющийся коэффициентом активизации геохимических про-

цессов (перераспределение форм химических элементов и изменение их валентных состояний) электрическим током [164]. Расчет параметра K_{Π} производится в рамках математического метода направленного усиления «слабых» аномалий. Комплексный параметр K_{Π} по абсолютной величине может быть больше, меньше или равным единицы. В случае $K_{\Pi} > 1$ отн. ед. можно говорить о присутствии в породах подвижных форм микроэлементов, когда $K_{\Pi} \leq 1$ отн. ед. – об их отсутствии.

Нарушения физико-химического равновесия в надпродуктивных отложениях изучаются геоэлектрохимическим способом анализа окислительно-восстановительной обстановки. В ходе лабораторных экспериментов до пропускания электрического тока измеряются окислительно-восстановительный потенциал – $Eh_{исх}$ и водородный показатель – $pH_{исх}$. После пропускания тока проводятся повторные измерения на катоде и измеряются параметры $pH_{ток}$ и $Eh_{ток}$.

Обоснованность использования данных параметров для последующих расчетов объясняется максимальной степенью восстановления на катоде из-за активизации восстановительных процессов под действием постоянного тока, что особенно важно при исследовании зон углеводородного насыщения, в которых в реальных условиях формируется слабощелочная среда.

В ходе дальнейшей обработки результатов лабораторных экспериментов рассчитываются относительные параметры $\left| \frac{pH_{ток}}{pH_{исх}} \right|$ и $\left| \frac{Eh_{ток}}{Eh_{исх}} \right|$, комплексный пара-

метр $K_{ОВП} = \left| \frac{pH_{ток}}{pH_{исх}} \cdot \frac{Eh_{ток}}{Eh_{исх}} \right|$, который является коэффициентом активизации геохи-

мических процессов электрическим током. Расчет $K_{ОВП}$ также производится в рамках математического метода направленного усиления «слабых» аномалий. По максимальным значениям параметра $K_{ОВП}$ картируются контуры месторождений УВ и нефтегазоперспективных объектов, не имеющие четких геологических границ в приповерхностных отложениях. По абсолютной величине комплексный

параметр $K_{ОВГ}$ больше 1,0 отн. ед., так как значения $pH_{ТОК}$ и $Eh_{ТОК}$ превышают значения $Eh_{исх}$ и $pH_{исх}$ из-за выделения на катоде ионов водорода и металлов под действием постоянного электрического тока.

Рассмотрим распределение по одному из профилей Вольновской площади (Саратовская часть Рязано-Саратовского прогиба) параметров $Eh_{исх}$, $pH_{исх}$ и $K_{ОВГ}$ (Рисунок 27).

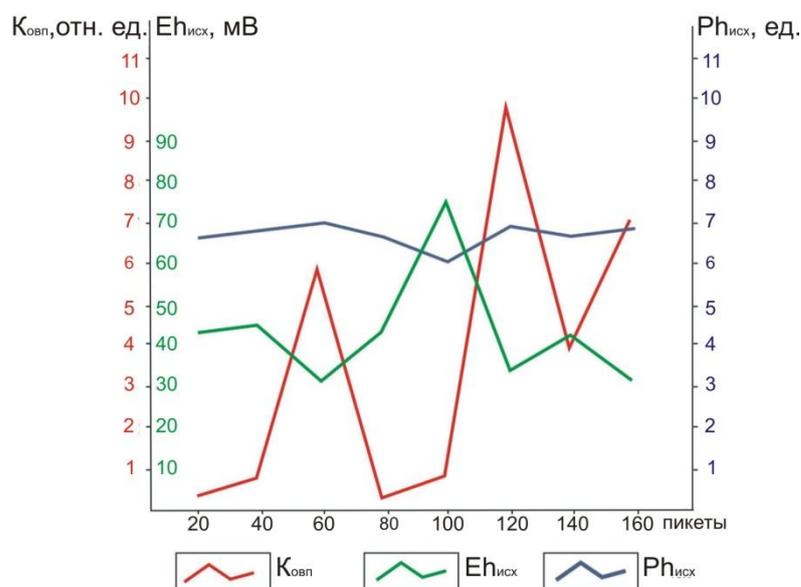


Рисунок 27. Изменение параметров $Eh_{исх}$, $pH_{исх}$ и $K_{ОВГ}$ по одному из профилей на Вольновской площади.

Из графика видно, что кривая $K_{ОВГ}$ более дифференцирована и точнее отражает изменение окислительно-восстановительной обстановки надпродуктивных отложений, связанное с влиянием УВ в контуре месторождения между пикетами 40-140.

Полученные результаты указывают на эффективность разработанных способов для изучения наложенных ореолов элементов-индикаторов и pH , Eh в перекрывающих отложениях [163, 175] и дают основание для включения в процедуру обработки результатов лабораторных экспериментов по распределению комплексных параметров $K_{П}$ и (или) $K_{ОВГ}$ на изучаемых площадях. Привлекаемая при этом качественно новая информация по элементному составу отложений

перекрывающего комплекса существенно дополняет их формационную характеристику.

Таким образом, в ходе лабораторных экспериментов обоснован и апробирован на практике алгоритм расчета геоэлектрохимических коэффициентов, отвечающих за распределение в перекрывающих отложениях элементов-индикаторов в подвижной форме и Eh, pH с аномальными параметрами, после воздействия на образцы постоянным электрическим током.

3.3. Коэффициенты активизации как геоэлектрохимический критерий нефтегазоносности

Геологическое истолкование распределения концентрации элементов-индикаторов и Eh, pH в осадочных породах связано с большими трудностями из-за многообразия контролирующих факторов, поэтому ему должна предшествовать процедура нахождения связей распределения геоэлектрохимических и геохимических параметров, включающих как прямые, так и косвенные признаки нефтегазоносности [168].

Рассмотрим результаты геоэлектрохимического извлечения Mn, V, Cr из образцов горных пород по одному из профилей Алексеевско-Заветной площади. Выбор этих элементов-индикаторов обусловлен типичным характером распределения значений их концентрации по площади.

Исходные значения концентрации $C_{исх}$ Mn, V, Cr находятся в интервале значений $pH_{исх}$, равном 5,2–7,5 ед. (Рисунок 28). Из графика видно, что основная часть значений $C_{исх}$ концентрируется в интервале $pH_{исх}$ 6–7 ед., что характеризует среду как нейтральную. Поэтому эта зависимость не несет значимой нефтегазопроисковой информации.

Связь концентрации Mn, V, Cr после электрообработки образцов на катоде – $C_{ТОК}^к$ и аноде $C_{ТОК}^а$ и параметров $pH_{ТОК}^к$ – на катоде и $pH_{ТОК}^а$ – на аноде показана ниже (Рисунки 29, 30).

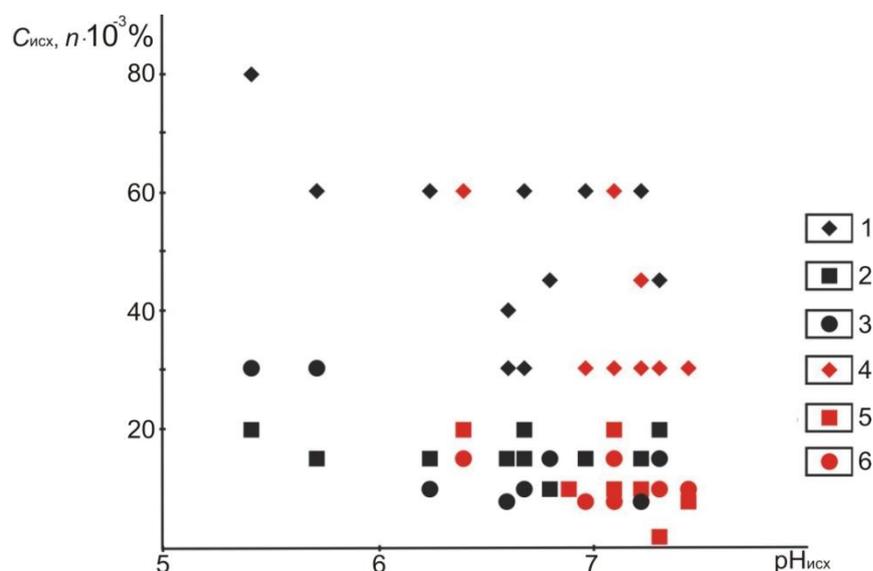


Рисунок. 28. Зависимость концентрации элементов-индикаторов от водородного показателя до пропускания электрического тока в образцах горных пород Алексеевско-Заветного участка: 1—Mn в контуре, 2—V в контуре, 3—Cr в контуре, 4—Mn за контуром, 5—V за контуром, 6—Cr за контуром.

Здесь рН достигает 13,3 на катоде и 5,8 на аноде, что свидетельствует о восстановительной и окислительной обстановке на катоде и аноде соответственно.

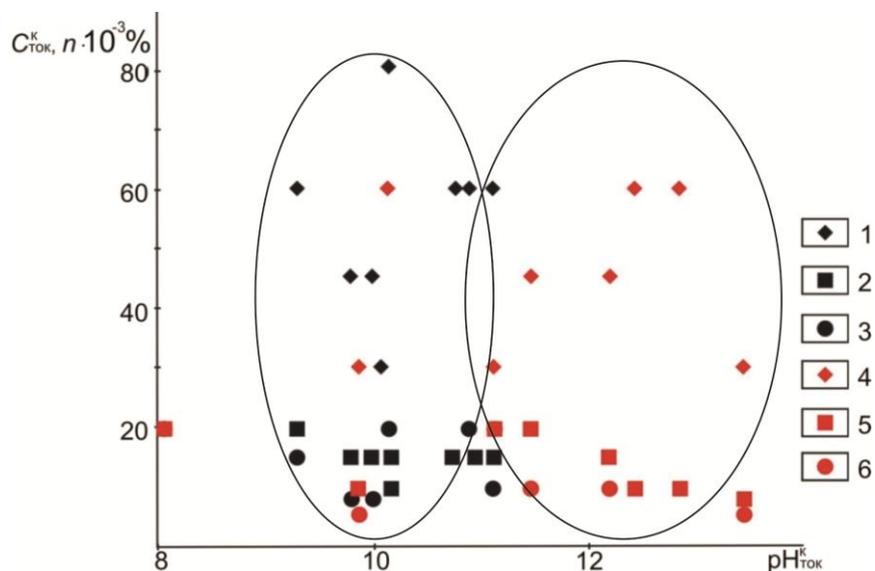


Рисунок 29. Зависимость концентрации элементов-индикаторов от водородного показателя на катоде геоэлектрохимического устройства после пропускания электрического тока в образцах горных пород Алексеевско-Заветного участка. Усл. обозн. см. рисунок 28.

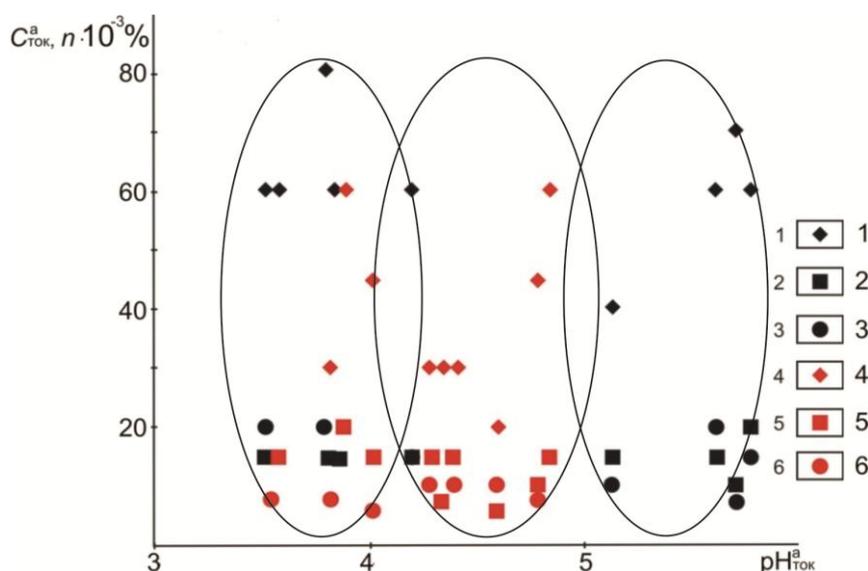


Рисунок 30. Зависимость концентрации элементов-индикаторов от водородного показателя на аноде геоэлектрохимического устройства после пропускания электрического тока в образцах горных пород Алексеевско-Заветного участка. Усл. обозн. см. рисунок 33.

На графиках обращает на себя внимание факт разделения поля концентрации Mn, V, Cr в зависимости от значений pH после пропускания тока. Так, с долей некоторой условности, все множество по значениям $pH_{ток}^a$ разделяется на две обособленные области (правую и левую).левой – соответствует интервал $pH_{ток}^a$ 9,0–11,2 ед., а правой – 11,0–13,3 ед., с взаимным перекрытием в 0,2 ед. (см. рисунок 29).

В случае распределения $C_{ток}^a$ всё множество распределяется на три области: левую – с интервалом изменения $pH_{ток}^a$ от 3,5 до 4,2 ед., центральную – с интервалом изменения $pH_{ток}^a$ от 4,0 до 5,2 ед. и правую, где $pH_{ток}^a$ меняется от 5,0 до 5,8 ед., с взаимным перекрытием в 0,2 ед. (см. рисунок 30).

Наличие взаимного перекрытия между выделенными обособленными областями, которые не соответствуют ни контуру Алексеевского месторождения, ни законтурным геоэлектрохимическим пикетам, не позволяет достоверно оконтурить границы месторождения с использованием значений концентрации $C_{ток}^k$, $C_{ток}^a$ и параметров $pH_{ток}^a$ и $pH_{ток}^k$.

В связи с этим интересными являются результаты исследования связи pH с суммой концентрации тяжёлых УВ ($C_{т.ув}$) в образцах (Рисунки 31–33).

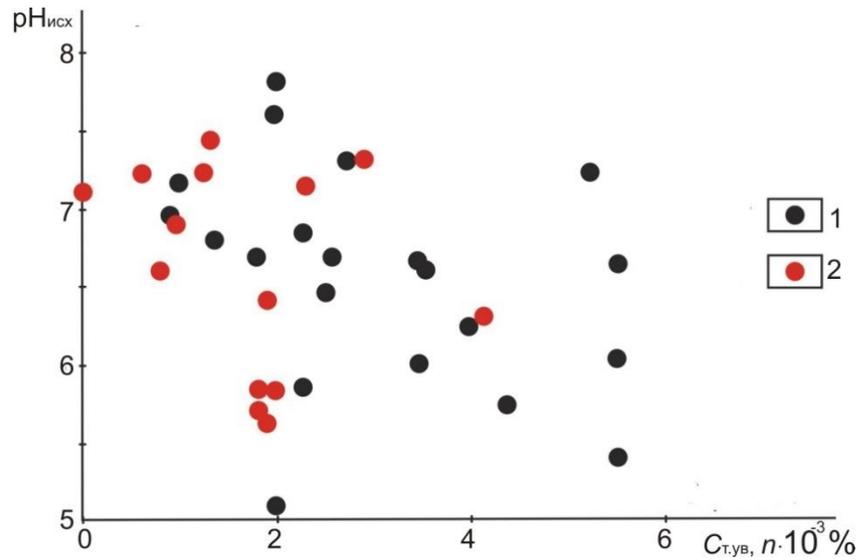


Рисунок 31. Зависимость концентрации водородных ионов от концентрации тяжёлых углеводородов до пропускания электрического тока в образцах горных пород Алексеивско-Заветного участка: 1–в контуре месторождения, 2–за контуром месторождения.

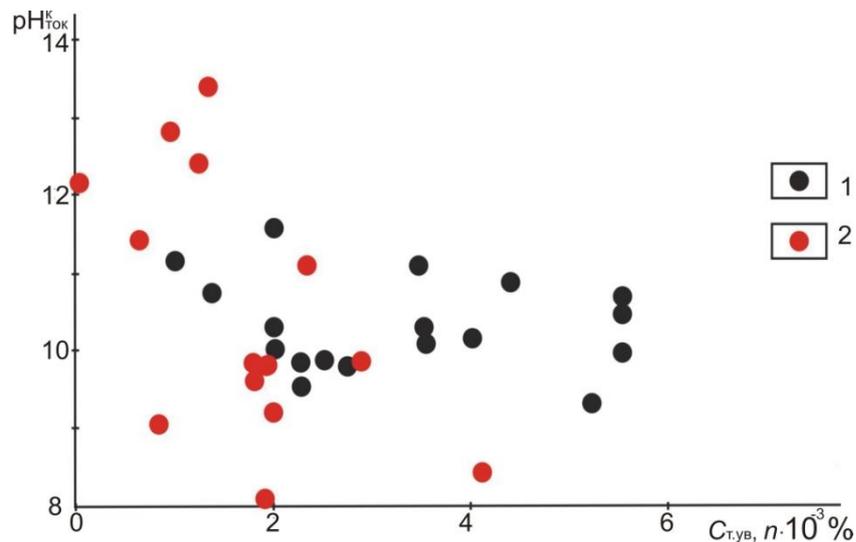


Рисунок 32. Зависимость концентрации водородных ионов на катоде геоэлектрохимического устройства после пропускания электрического тока от концентрации тяжёлых углеводородов в образцах горных пород Алексеивско-Заветного участка. Усл. обозн. см. рисунок 31.

Из графиков видно, что значения pH в образцах до и после пропускания тока, отобранных в контуре и за контуром месторождения, практически не зависят от $C_{т.ув}$. Однако обращает на себя внимание меньший разброс значений $pH_{ток}^{кат}$ во внутриконтурных образцах, который составляет 2,0 ед. (см. рисунок 32) по сравнению с результатами измерений $pH_{исх}$ и $pH_{ток}^{кат}$, где разброс значений соответственно – 2,8 ед. (см. рисунок 31) и – 3,6 ед. (см. рисунок 31).

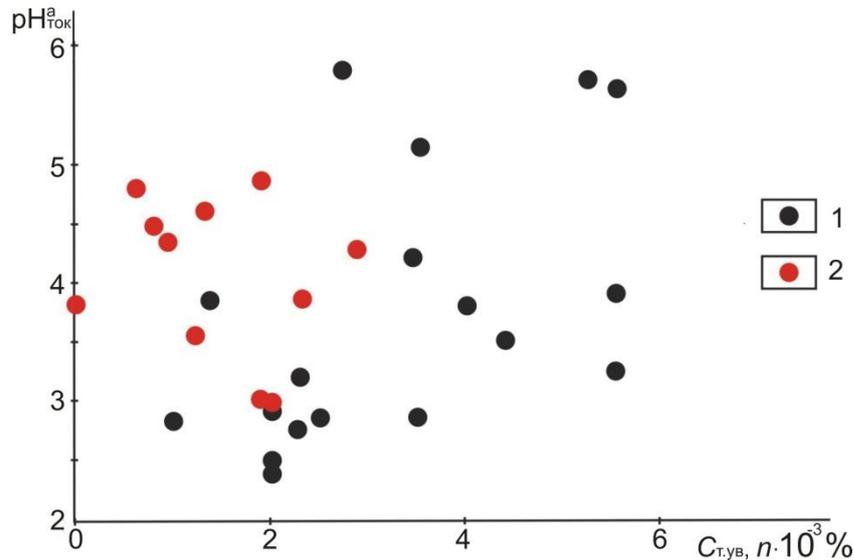


Рисунок 33. Зависимость концентрации водородных ионов на аноде геоэлектрохимического устройства после пропускания электрического тока от концентрации тяжёлых углеводородов в образцах горных пород Алексеевско-Заветного участка. Усл. обозн. см. рисунок 31.

Таким образом, электрический ток не только активизирует физико-химические процессы, но и контролирует распределение $pH_{ток}$ и $pH_{ток}$ на электродах. При этом использование прикатодных измерений водородного показателя в нефтегазопроисловых исследованиях является наиболее предпочтительным из-за меньшего разброса результатов в образцах с повышенным содержанием тяжёлых УВ [168].

Данный вывод, равно как и результаты анализа связи концентрации Mn, V, Cr с pH (см. рисунки 28–30) предопределил необходимость поиска корреляционной связи между суммарной концентрацией микроэлементов на катоде и аноде ($C_{а+к}$) с концентрацией тяжёлых углеводородов (Рисунок 34). По результатам корреляционного анализа коэффициент корреляции (r) составил 0,55 ед., а уравнение регрессии имеет вид $C_{а+к} = 113C_{т.ув} + 99$.

С целью выявления связи $C_{а+к}$ с $C_{т.ув}$ для пикетов в контуре и за контуром месторождения всё множество точек на графике было разбито на два соответствующих подмножества. Результаты расчёта показали, что r снизился до 0,32 ед. в контуре и до 0,31 ед. за контуром и увеличился разброс отдельных значений концентрации микроэлементов от линий регрессии.

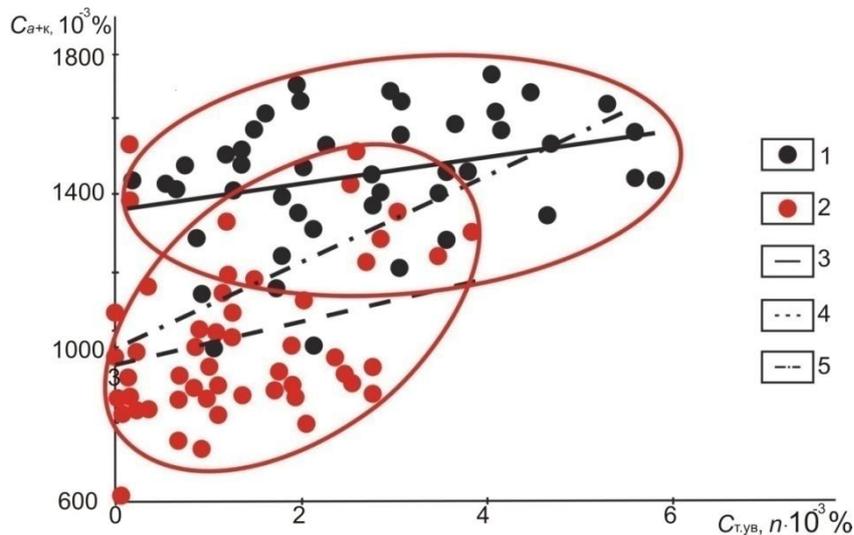


Рисунок 34. Корреляционная связь суммарной концентрации микроэлементов на катоде и аноде геоэлектрохимического устройства с концентрацией тяжёлых углеводородов в образцах горных пород Алексеевско-Заветного участка: 1–в контуре месторождения, 2–за контуром месторождения, 3–линия средних значений в контуре месторождения, 4–линия средних значений за контуром месторождения, 5–общая линия средних значений.

Это снижает поисковую ценность отдельного рассмотрения концентрации на катоде и аноде и требует их совместной интерпретации, что обеспечивает введение в интерпретационный процесс алгоритма расчета комплексного геоэлектрохимического параметра K_{Π} .

При проведении лабораторных экспериментов на первый план выходит задача установления зависимости между значениями K_{Π} и геолого-геофизическими данными, прежде всего, с глубинами залегания предполагаемых ловушек УВ. В основе решения этой задачи лежит поиск корреляционной связи значений K_{Π} с глубинами залегания (H) нефтенасыщенных воробьевских песчаников D_2^{vb} (Рисунок 35).

Согласно графику (см. рисунок 35) множество точек зависимости $K_{\Pi} = f(H)$ подразделяется на две области – первая соответствует контурной, вторая – законтурной части месторождения. Коэффициенты корреляции составляют 0,43 ед. в контуре и 0,58 ед. за контуром, уравнения регрессии $K_{\Pi} = 0,025H - 53$ и $K_{\Pi} = 0,033H - 71$ соответственно.

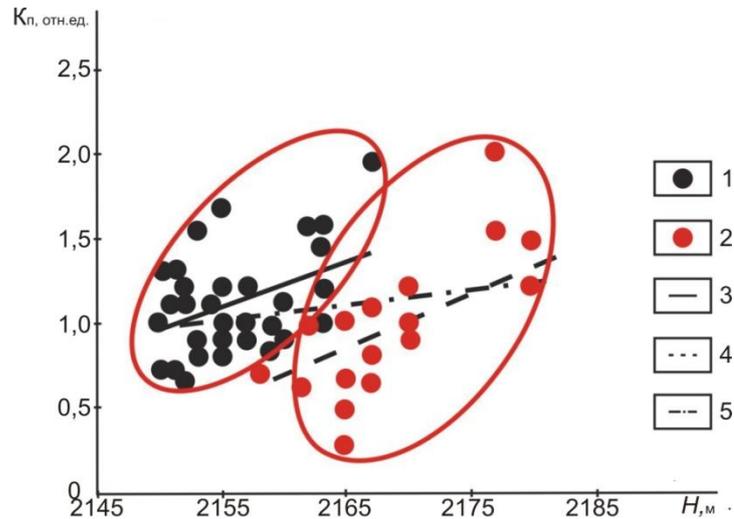


Рисунок 35. Корреляционная связь комплексного параметра $K_{П}$ с глубиной залегания продуктивного горизонта D_2^{vb} в образцах горных пород Алексеевско-Заветного участка. Усл. обозн. см. рисунок 34.

Таким образом, на значения $K_{П}$ существенно не влияют глубины залегания предполагаемых ловушек, а определяющим является наличие мигрирующих из залежи УВ.

Сложность совместно рассмотрения геоэлектрхимических параметров обусловлена многофакторностью эпигенетических изменений горных пород. Тем не менее, некоторый разброс рассматриваемых значений определяется совпадением градиентных зон геоэлектрхимических и геохимических аномалий, в чем можно убедиться на карте совместного распределения значений $K_{П}$ и $C_{Т.УГ}$ по образцам пород Алексеевско-Заветного участка (Рисунок 36).

На карте значения $K_{П}$ изменяются от 0,5–0,7 до 2–3 ед. и более. Максимальные значения $K_{П}$ характерны для северного и южного широтных разломов, ограничивающих Алексеевское месторождение. Так, восточный разлом, выделенный сейсморазведкой, полностью совпадает с аномалиями $K_{П}$. Западный разлом отмечается серией локальных аномалий повышенных значений $K_{П}$. Перспективная Заветная площадь отмечается группой аномалий повышенных величин $K_{П}$ до 4 отн. ед. и более [168].

Суммарная концентрация тяжелых УВ $C_{Т.УГ}$ на площади (по данным А.А. Акимовой) изменяется от $0,1 \cdot 10^{-3} \%$ до $3-4 \cdot 10^{-3} \%$.

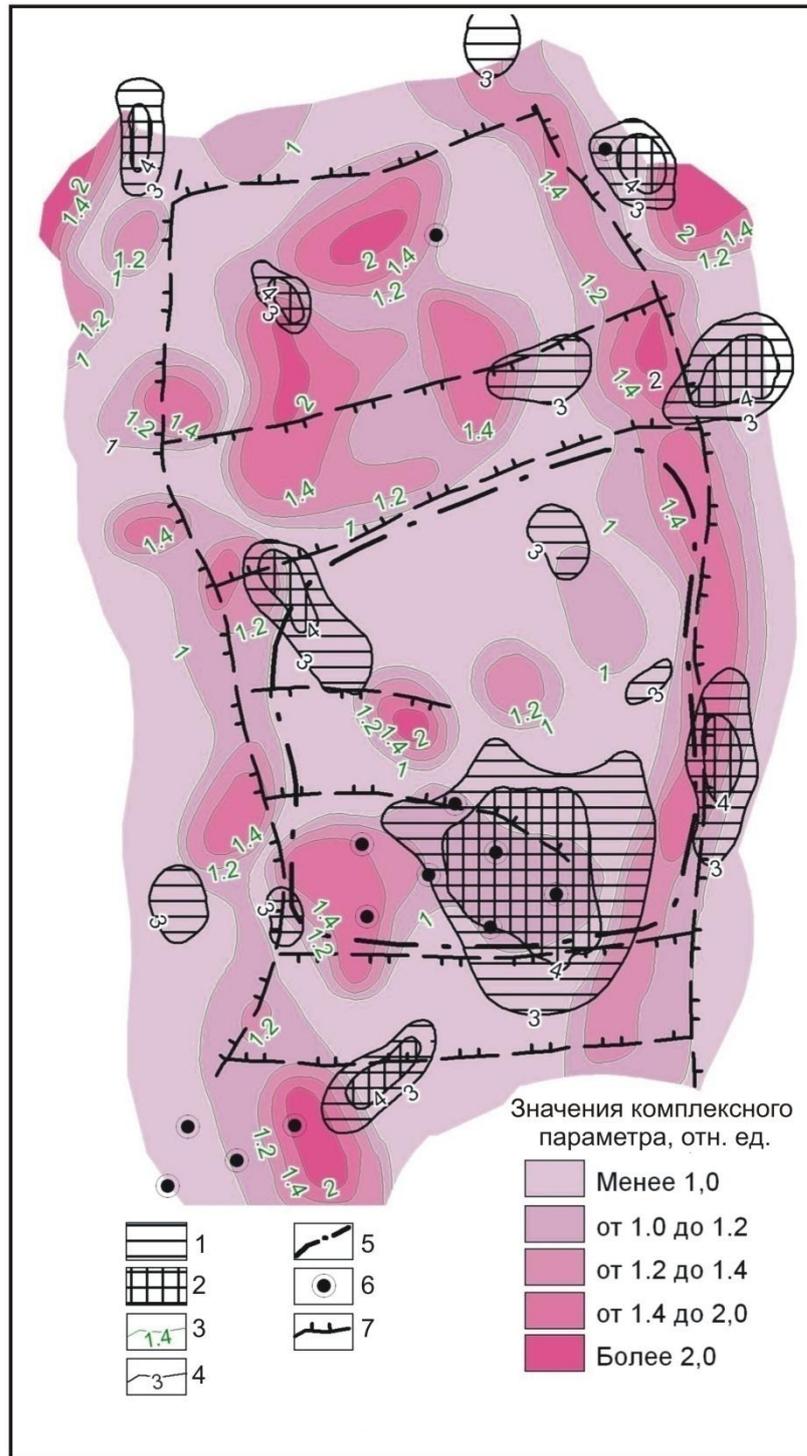


Рисунок 36. Распределение значений $K_{п}$ по результатам анализа элементного состава и $C_{Т,У1}$ в образцах горных пород на примере Алексеевско-Заветного участка: 1—значения $C_{Т,У1}$ от $3 \cdot 10^{-3} \%$ до $4 \cdot 10^{-3} \%$, 2—значения $C_{Т,У1}$ более $4 \cdot 10^{-3} \%$, 3—изолинии $K_{п}$, 4—изолинии $C_{Т,У1}$, 5—контур нефтегазоносности, 6—скважины, 7—тектонические нарушения. Масштаб: 1:25 000.

Минимальные значения $C_{T,yF}$ отмечаются в центральной части месторождения. Отдельные локальные аномалии повышенных значений $C_{T,yF}$ располагаются по периферии залежи. В южной части выделяется обширный участок, где концентрация $C_{T,yF}$ достигает более $4 \cdot 10^{-3}$ %. Данная аномалия может быть объяснена некоторой разгерметизацией эксплуатационных скважин [163].

Изменение комплексного – K_{II} и относительных параметров – ΔU ряда элементов-индикаторов в горных породах, отобранных на Алексеевском нефтяном и Таловском газовом месторождениях, представлено ниже (Рисунок 37, а, б). Здесь обращает на себя внимание значительный разброс и разнонаправленное распределение ΔU как на катоде, так и на аноде.

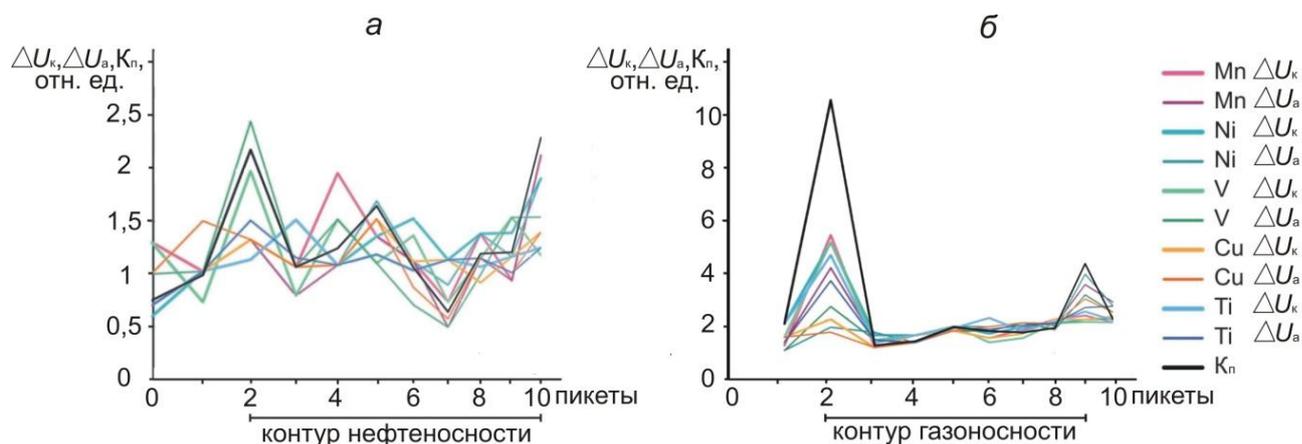


Рисунок 37. Изменение относительного и комплексного геоэлектрохимических параметров по профилям (а – Алексеевское месторождение, б – Таловское месторождение).

Из графиков видно, что величина K_{II} , а, следовательно, и среднее содержание подвижных форм элементов-индикаторов над месторождениями превышают законтурные показатели, что объясняется слабым восстановлением за контуром и более сильным в пределах месторождений [163, 166, 172 и др.].

Важно, что различия в геологическом строении и прежде всего наличие путей миграции УВ от залежи к дневной поверхности отражаются в амплитудах рассматриваемых параметров и характеризуются большей дисперсией графиков ΔU над Алексеевским месторождением по сравнению с Таловским. Тем не менее, можно однозначно сказать, что краевым частям месторождений соответ-

вуют зоны максимальных значений ΔU и K_{Π} – на пикетах 2 и 10 Алексеевской площади и пикетах 2 и 9 на Таловской площади (см. рисунок 37, *а, б*). Кроме того, внутренней части Алексеевского месторождения соответствует аномалия повышенных значений ΔU и K_{Π} – пикеты 4, 5, 6.

Постоянный электрический ток увеличивает скорость геохимических процессов, при этом достигается максимальная степень восстановления и окисления, сопровождающаяся ростом содержания подвижных форм элементов-индикаторов у электродов [170]. Подтверждением сказанного являются результаты комплексных экспериментальных работ, ориентированных на изучение нарушения физико-химического равновесия в образцах, отобранных из поверхностных отложений Алексеевского месторождения.

В комплекс входили способы газогеохимии по бутану, термомагнитные исследования и лабораторные эксперименты по определению концентрации элементов-индикаторов и рН, Eh образцов [175].

Зависимость значений суммарной концентрации микроэлементов от рН, Eh образцов горных пород Алексеевского месторождения представлена ниже (Рисунок 38). Из зависимости исходной суммарной концентрации $C_{исх}^{сум}$ всех микроэлементов в образцах горных пород от рН_{исх} видно (см. рисунок 38, *а*), что поле концентрации в образцах, характеризующихся аномальным содержанием бутана, совпадает с распределением $C_{исх}^{сум}$ образцов, не насыщенных УВ. В связи с этим исходные значения рассматриваемых параметров в подобных случаях не являются прямыми признаками нефтегазоносности.

Интересной является зависимость суммарной концентрации микроэлементов на катоде $C_{ток}^к$ от параметров $\left| \frac{pH_{ток}}{pH_{исх}} \right|$ и $\left| \frac{Eh_{ток}}{Eh_{исх}} \right|$. При этом относительная амплитуда параметра $\left| \frac{pH_{ток}}{pH_{исх}} \right|$ составляет 1,26–1,90 отн. ед. и не зависит от содержания бутана (см. рисунок 38, *б*).

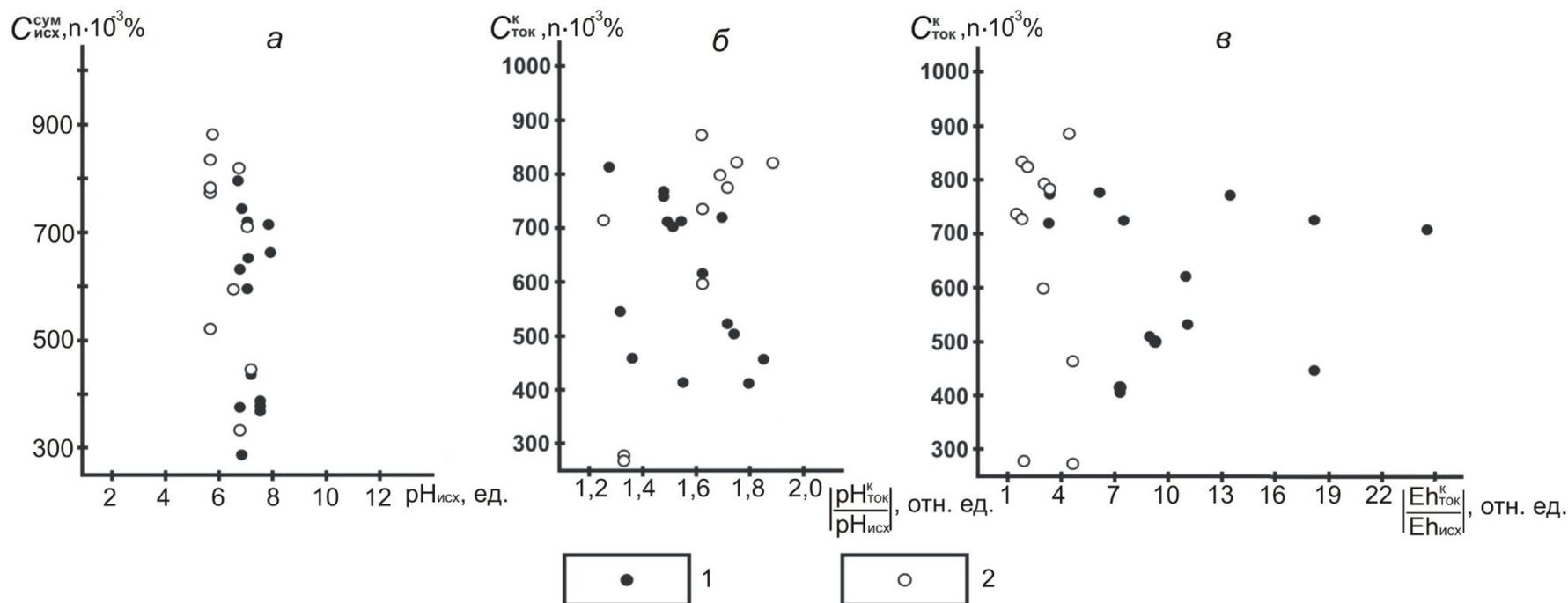


Рисунок 38. Зависимость концентрации микроэлементов от окислительно-восстановительных свойств образцов горных пород Алексеевского месторождения: *a* – соотношение $C_{исх}^{сум}$ и $\text{pH}_{исх}$; *б* – соотношение $C_{ток}^к$ и $\left| \frac{\text{pH}_{ток}^к}{\text{pH}_{исх}} \right|$; *в* – соотношение $C_{ток}^к$ и $\left| \frac{Eh_{ток}^к}{Eh_{исх}} \right|$:

1. Образцы с повышенной концентрацией бутана. 2. Образцы, не насыщенные углеводородами.

Связь поля концентрации $C_{\text{ТОК}}^{\text{к}}$ и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) выглядит по-другому (см. рисунок 38, в). Здесь относительный параметр $\left| \frac{E_{\text{ТОК}}^{\text{к}}}{E_{\text{ИСХ}}} \right|$ изменяется от 1,22 до 24,69 отн. ед. Его максимальные значения зафиксированы в образцах с аномально высокой концентрацией бутана. По сути, мы наблюдаем разделение относительного коэффициента ОВП на области точек, соответствующих образцам, аномально насыщенным и ненасыщенным УВ [218]. Полученные результаты согласуются с результатами Л.А. Архипова, Е.В. Кучерук, А.В. Петухова [8], которые отмечали более интенсивное влияние мигрирующих УВ на ОВП, чем на рН.

Учет совместного рассмотрения ОВП и водородного показателя обеспечивает комплексный параметр $K_{\text{ОВП}}$, зависимость $C_{\text{ТОК}}^{\text{к}}$ от которого представлена ниже (Рисунок 39).

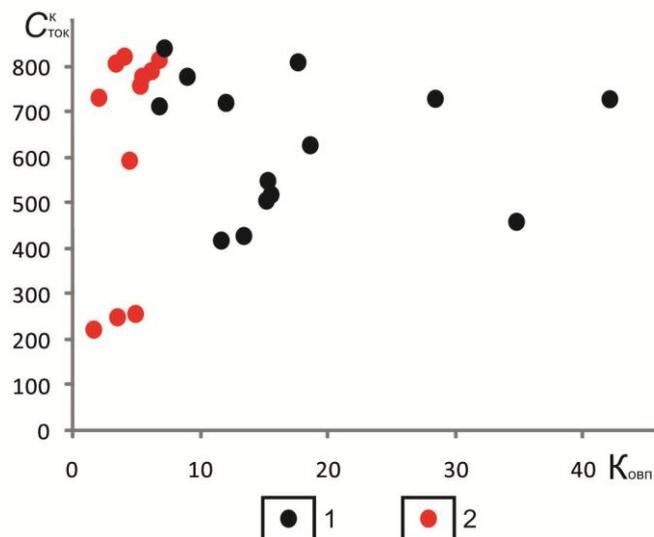


Рисунок 39. Зависимость концентрации микроэлементов на катоде от комплексного параметра $K_{\text{ОВП}}$ образцов горных пород Алексеевского месторождения. Усл. обозн. см. рисунок 31.

На графике подтверждается разделение комплексного параметра $K_{\text{ОВП}}$ на две области, соответствующие образцам, аномально насыщенным и ненасыщенным УВ. При этом граница между внутриконтурными и законтурными образцами проходит по значению $K_{\text{ОВП}}$ в 8,2 отн.ед.

На Алексеевской площади получены экспериментальные данные, указывающие на связь геоэлектрохимических параметров K_{Π} и $K_{ОВГ}$ (Рисунок 40).

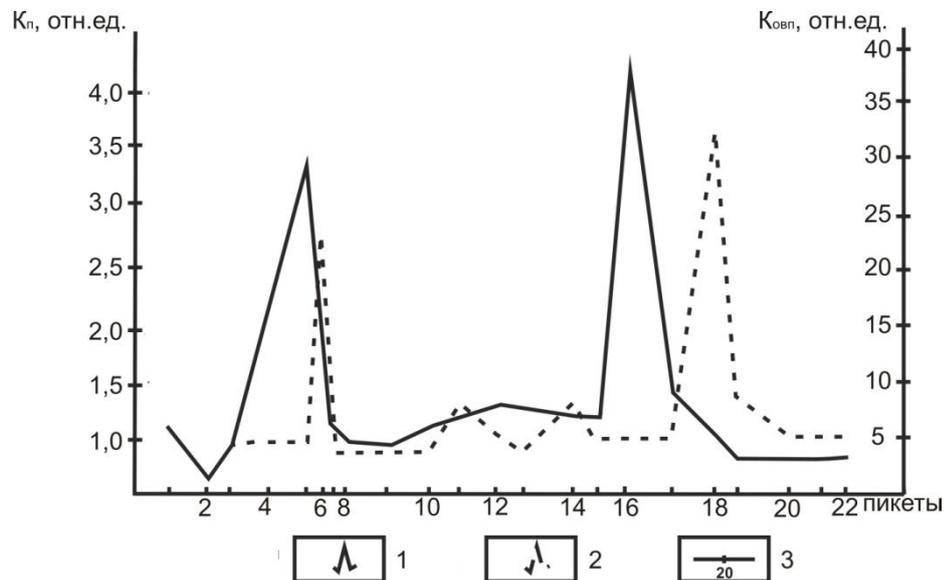


Рисунок 40. Распределение значений комплексных геоэлектрохимических параметров в поверхностных отложениях Алексеевско-Заветной площади по результатам расчета. Условные обозначения: 1—распределение параметра $K_{ОВГ}$; 2—распределение параметра K_{Π} ; 3—геоэлектрохимические пикеты.

Из графика видно, что аномалии повышенных значений K_{Π} на пикетах 6 и 18 приурочены к градиентным зонам распределения значений $K_{ОВГ}$, что указывает на связь содержания элементов-индикаторов с нарушением физико-химического равновесия при электрохимических и электрокинетических реакциях в образцах горных пород [172]. Контролирующими факторами при этом являются ОВП и концентрация водородных ионов.

Подобные данные получены и на других месторождениях, например на Вольновском (Рязано-Саратовского прогиб). По результатам лабораторных экспериментов на Вольновском месторождении рассчитаны коэффициенты контрастности комплексных геоэлектрохимических параметров, как отношение значений K_{Π} и $K_{ОВГ}$ в контуре и за контуром месторождений. Ниже (Таблица 9) приводятся результаты расчета коэффициентов контрастности на Вольновском месторождении в сравнении с результатами расчета коэффициентов контрастности на Алексеевском месторождении.

Таблица 9 – Значения коэффициентов контрастности комплексных геоэлектрохимических параметров в перекрывающихся отложениях Вольновского и Алексеевского месторождений

Месторождение	Участок исследования	Значения K_p , отн. ед.	Коэффициент контрастности	Значения $K_{овп}$, отн. ед.	Коэффициент контрастности
Вольновское	В контуре	0,92-1,79	1,01-1,44	1,29-18,17	1,38-2,44
	За контуром	0,91-1,24		1,21-7,44	
Алексеевское	В контуре	0,85-1,85	1,42-1,91	4,02-37,85	1,75-7,05
	За контуром	0,60-0,97		2,30-5,37	

Анализ табличных данных показывает, что коэффициенты контрастности комплексных геоэлектрохимических параметров превышают 1,0 отн. ед., причем по параметру $K_{овп}$ выявленная закономерность проявляется наиболее отчетливо. Значения коэффициентов контрастности на Вольновском месторождении ниже значений на Алексеевском месторождении, что объясняется широко развитой на Алексеевском месторождении сетью разрывных нарушений, облегчающих миграцию УВ в поверхностные отложения. При этом граничным значением коэффициентов контрастности, указывающим на возможную нефтегазоносность изучаемых месторождений, следует считать 1,0 отн. ед., что превышает трехкратную ошибку измерений.

Полученные результаты позволяют ввести в практику нефтегазопоисковых работ геоэлектрохимический критерий нефтегазоносности перспективных геологических структур. Наличие в перекрывающихся отложениях геоэлектрохимических параметров с аномально высокими значениями, приуроченными к контуру структур, указывает на их перспективность. Показателем перспективности служит отношение значений геоэлектрохимических параметров в контуре структур к за-контурным значениям, превышающее пороговое значение 1,0 отн.ед.

Таким образом, предложенные алгоритмы расчета коэффициентов активизации, являются новым практическим инструментом для выявления контрастных границ нефтегазоперспективных структур, не всегда фиксируемых по результатам литогеохимических нефтегазопоисковых работ.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АНОМАЛЬНЫХ ГЕОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАД НЕФТЕГАЗОПЕРСПЕКТИВНЫМИ СТРУКТУРАМИ

На необходимость учета изменений в перекрывающих залежь отложениях указывалось, например, С.С. Смирновым, который применительно к поиску рудных месторождений писал: «...измененные породы имеют такое же значение, как и само рудное тело и, пожалуй, даже большее...» [132, с. 246].

Возвращаясь к поискам нефти и газа, заметим, что в коллекторах и перекрывающих их отложениях протекают сложные физико-химические процессы, обусловленные воздействием газообразных и жидких УВ, а также других компонент залежи. Все они диффундируют через покрывку и часто по разломам или ослабленным зонам мигрируют в верхнюю часть разреза на сотни метров, и даже километры, вплоть до дневной поверхности. Под действием УВ, мигрирующих из залежей, в надпродуктивных отложениях формируются зоны эпигенетических изменений, характеризующиеся аномальными параметрами физико-химических свойств, длительное существование которых устанавливает «... одно из наиболее общих и универсальных явлений природы, имеющих силу геохимического закона» [8].

Первые общие представления о необходимости изучения совокупности геологических, геохимических и геофизических параметров, описывающих не только залежь УВ, но и след диффузионного потока дал в начале 20 в. В.И. Вернадский. Исследования Ф.А. Алексеева, К.Б. Аширова, В.М. Березкина, Б.В. Бучарского, К.С. Гумарова, Л.И. Зорькина, Е.В. Каруса, М.А. Киричек, А.Э. Конторовича, О.Л. Кузнецова, З.Д. Кругловой, А.А. Кунарева, Ю.М. Мартынова, Г.А. Могилевского, А.В. Сидоренко, В.А. Сидорова, В.А. Соколова, Н.А. Тимошина, В.Ю. Шигаева, А.С. Johnson, S.J. Pirson и других подтвердили и развили идею В.И. Вернадского.

На современном этапе проведения нефтегазопроисковых работ важность изучения углеводородных ореолов рассеяния над месторождениями УВ только возрастает, что связано с необходимостью увеличения глубины и детальности геологических изысканий. В связи с этим по материалам литогеохимических работ установлены тесные взаимосвязи между минералогическим составом, содержанием химических элементов, смещением физико-химического равновесия, и нефтегазоносностью [47, 82, 139, 148, 221 и др.].

В то же время рядом исследователей отмечаются низкие перспективы обнаружения наложенных ореолов при помощи монометодов, практика применения которых прошла путь от внедрения в производство до почти полного сворачивания работ [18]. Например, не всегда подтверждается эффективность литогеохимических работ, которая во многом зависит от геолого-геофизических условий конкретных регионов [67], поэтому к данному виду съемки предъявляются только требования объективного освещения особенностей геохимического поля на изучаемых площадях [42].

Высокий уровень решаемых задач требует смещения вектора развития геологоразведочных работ в сторону комплексного подхода к оценке нефтегазоносности перспективных территорий [18, 96, 122, 151 и др.]. Например, в настоящее время важной составной частью геохимического комплекса нефтегазопроисковых работ являются литогеохимические исследования, проводимые совместно с газовой съемкой [67, 79, 87 и др.].

Важным направлением проведения нефтегазопроисковых работ является комплексный анализ геолого-геофизических данных и данных геоэлектрохимических способов изучения элементного состава перекрывающих отложений [61, 141, 173 и др.], позволяющий проводить поиск месторождений УВ с высокой степенью достоверности.

4.1. Комплексный подход к повышению информативности геоэлектрохимических способов

В настоящее время для прямого прогноза нефтегазоносности активно применяется комплексный подход, который позволяет повысить степень достоверности поисковых работ [2, 27, 61, 157 и др.]. В качестве примера здесь важно упомянуть различные варианты комплексирования геолого-геофизических методов, способствующие успешному поиску залежей УВ [57, 122, 183 и др.]. Однако в этих публикациях недостаточно подробно описаны принципы и методология комплексирования геоэлектрохимических нефтегазопроисковых работ.

Заметим, что у специалистов в области нефтегазопроисковых исследований сложилось мнение о высокой информативности сейсмических, электрических, гравиметрических, радиоактивных методах прямых поисков месторождений нефти и газа. Эта позиция основана на различиях физических свойств залежей УВ и вмещающих пород, а получаемая геофизическими методами информация носит комплексный характер и характеризует физические свойства горных пород (минерального скелета), пластовых флюидов и геометрических параметров геологических структур [89, 157, 207 и др.].

Однако наблюдаемые в геофизических полях эффекты от залежей УВ не велики, являются косвенными по своей природе и не имеют прямой генетической связи с УВ, что требует дальнейшего развития всего комплекса нефтегазопроисковых работ [173].

Исправить сложившуюся ситуацию позволит включение в комплекс методов, позволяющих получать прямую информацию о нефтегазоносности [95]. К ним относятся прямые (газогеохимические) методы, обеспечивающие возможность определять содержание углеводородных газов и пограничные (геоэлектрохимические), характеризующие элементный состав и окислительно-восстановительные характеристики в перекрывающих отложениях.

Основным преимуществом предлагаемого соискателем комплексного подхода к поиску залежей УВ является регистрация влияния УВ на распределение физико-химических параметров горных пород, что проявляется, прежде всего, в

нарушении равновесия окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и водородного показателя (pH), а также в перераспределении эпигенетических микроэлементов в перекрывающих отложениях.

По мнению В.Э. Левенсона [70], В.А. Ковды и П.С. Славина [58], В.М. Овсянникова [93], pH и Eh среды являются прямыми индикаторами залежи УВ. Что касается аномалий концентрации элементов-индикаторов, то наблюдается их косвенная связь с залежами УВ [174].

Привлечение прямого прогнозирования нефтегазоносности возможно на разных этапах нефтегазпоисковых работ с решением следующих задач:

- 1) выявление крупных объектов для постановки на них последующих детальных работ;
- 2) поиск месторождений УВ, связанных с неантиклинальными ловушками;
- 3) оценка нефтегазоносности локальных структур.

Главным при этом является соблюдение принципов рациональности и оптимальности [89]. Наилучшим является сочетание методов геохимии, геоэлектрохимии и петромагнетизма, как несущих флюидальную информацию о залежи.

Если методы геохимии при этом несут прямую информацию об УВ, то геоэлектрохимия и терромагнитные исследования – косвенную или, как отмечено в работе [122] пограничную. Комплексирование геохимических и пограничных методов позволяет надеяться на кардинальное решение вопроса о неоднозначности геологических трактовок аномалий косвенных геофизических методов. Таким образом, подтверждается понятие прямых методов, данное А.А. Никитиным и В.К. Хмелевским: «При решении задачи поисков желательно, чтобы основной метод был прямым по отношению к искомому виду полезного ископаемого...» [89, с. 134].

Прогнозирование нефтегазоносности в теории и практике нефтегазпоисковых работ базируется на комплексе критериев, основанных на сравнительной характеристике изучаемых параметров по отдельным месторождениям и нефтегазоперспективным регионам. При этом процесс прогнозирования следует представлять как многоуровневую «матрешечную» систему, отвечающую определенным

иерархическим уровням прогноза: региональному, зональному и локальному. Основными составляющими процесса и последовательности прогнозирования являются: наблюдение, анализ, обобщение, установление зависимостей и критериев, прогноз, проверка прогноза и т.д. [62].

Одним из условий комплексных работ на стадии разведки нефти и газа является проведение детальных работ методом сейсморазведки по выявлению локальных объектов. Возможны два варианта в выборе последовательности проведения сейсморазведки. Первый вариант: ее проводят после геохимических, геоэлектрохимических и термомагнитных работ на перспективных участках. Второй вариант включает постановку «легких» методов на локальных объектах, выделенных сейсморазведкой.

В качестве обоснования предлагаемых подходов для решения вопроса комплексирования рассмотрим результаты работ, выполненных по одному из профилей на Алексеевском месторождении нефти [173]. В пределах профиля контур нефтеносности месторождения ограничен пикетами 5–18 (Рисунок 41).

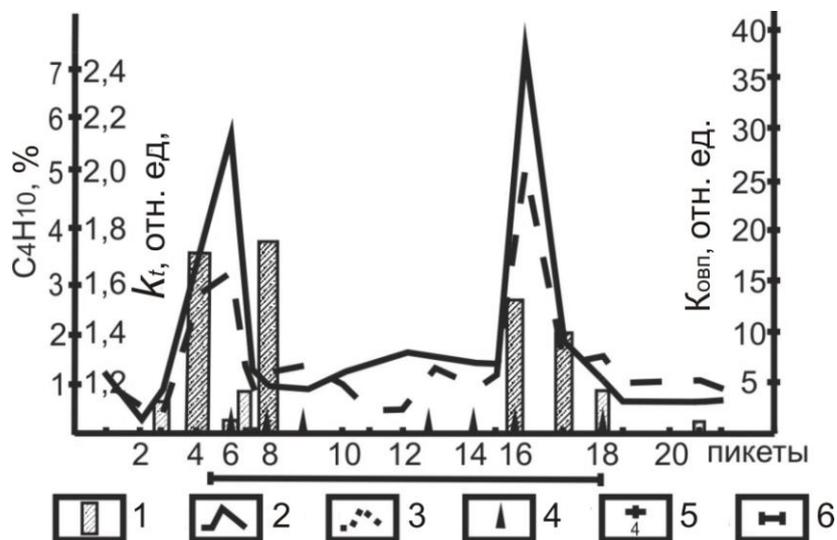


Рисунок 41. Результаты комплексных работ по поверхностным отложениям Алексеевско-Заветной площади: 1–распределение значений концентрации бутана; 2–распределение значений комплексного геоэлектрохимического параметра $K_{овп}$; 3–распределение значений магнитной восприимчивости после нагрева k_t ; 4–нефтяные скважины; 5–пикет и его номер; 6–контур месторождения.

Здесь анализировалось содержание углеводородных газов, магнитная восприимчивость и изменение физико-химических параметров в образцах поверхностных отложений. Результаты лабораторных экспериментов представлены в виде

распределения по профилю параметра $K_{\text{ОВГ}}$. Из графика видно, что максимальные значения $K_{\text{ОВГ}}$ приурочены к 5-му и 16-му пикетам профиля, где достигают 32 и 39 отн. ед. соответственно. На других пикетах, как в контуре, так и за контуром нефтеносности значения параметра не превышает 8 ед. (см. рисунок 41).

Значения магнитной восприимчивости определялись в поверхностных образцах до и после нагрева по методике, предложенной в работе [101] с использованием разработанного и запатентованного устройства для магнитометрических измерений сыпучих образцов горных пород [98].

Устройство представляет собой контейнер в виде куба, размерами $2 \times 2 \times 2$ см или цилиндра диаметром 5 см и высотой 2,2 см из немагнитного материала с внутренней полостью, служащей емкостью для сыпучих образцов. Внешние размеры соответствуют требованиям магнитометрического оборудования, одна из сторон контейнера выполнена в виде плотно притертой крышки (Рисунок 42).

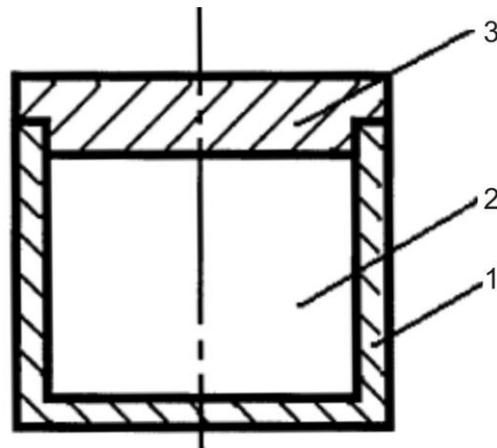


Рисунок 42. Устройство для магнитометрических измерений сыпучих образцов горных пород: 1—контейнер, 2—сыпучая горная порода, 3—крышка устройства [98].

Данные термокаппаметрии (см. рисунок 41) представлены в виде распределения по профилю относительного параметра k_t , представляющего собой отношение магнитной восприимчивости после нагрева к исходной магнитной восприимчивости в образцах. Максимум k_t зафиксирован также на пикетах 5 и 16, где он достигает 1,65 и 2,0 отн. ед. при фоновых значениях по профилю не превышающих 1,25 отн. ед.

Таким образом, контур нефтеносности достаточно четко фиксируется по наибольшим значениям геоэлектрохимического и термомагнитного параметров, приуроченных к краевым участкам Алексеевского месторождения с хорошо прослеживаемым минимумом в центральной части и вне контура нефтеносности. По данным газогеохимического анализа повышенное содержание бутана в образцах, достигающее 4 %, выявлено на пикетах с 3-го по 6-й и с 16-го по 18-й. Приуроченность градиентных зон распределения геоэлектрохимических и термомагнитных параметров к аномалиям повышенного содержания бутана указывают на их связь с нарушением физико-химического равновесия под влиянием мигрирующих из залежи УВ [173].

Одним из направлений комплексирования геоэлектрохимических методов поиска нефтегазоперспективных объектов является совместный анализ данных лабораторных экспериментов и сейсморазведки рассеянными волнами [106]. При этом акцентированное внимание уделяется анализу характеристик рассеянных волн, отражающих неоднородность пород, которая проявляется в виде слоистости, неравномерной зернистости, пористости, трещиноватости, многофазности, различной степени уплотненности, наличия зон сжатия и растяжения, неравномерной доломитизации, пиритизации и т.п. [141, 192].

Кроме того, неоднородность среды также может быть связана с локальными изменениями ее акустических характеристик, вызванными флуктуациями зернистости, степени цементации и т.п. внутри толщ пород одного и того же литологического состава или наличием случайного распределения в исследуемом комплексе отложений пород-акцессоров, т.е. включений иного литологического облика [154]. Такие неоднородности также приводят к формированию нерегулярного поля отраженных волн, не учитываемого в рамках классических моделей волновых полей в сейсморазведке, и контролируют формирование вторичных ореолов рассеяния [167]. Указанный факт является физико-геологической основой комплексирования результатов лабораторных экспериментов и сейсморазведки рассеянными волнами [154].

В качестве примера рассмотрим результаты комплексных работ в пределах Западно-Грязнушинской площади (объект I), где данные лабораторных экспериментов анализировались совместно с характеристиками рассеянных волн (Рисунок 43). При этом выбор процедур и управляющих параметров обработки учитывал показанные Ф.И. Хатьяновым соответствие и причинную взаимосвязь технологий сейсморазведки с подлежащими выделению иерархизированными геологическими телами [149]. Здесь одним из главных параметров является используемый диапазон частот сейсмических колебаний.

В рассматриваемом случае диапазон частот подбирался исходя из ожидаемых размеров целевых неоднородностей разреза. В качестве входных данных использовались сейсмограммы метода общей глубинной точки (МОГТ). Исходное сейсмическое поле преобразовывалось в несколько полей, соответствующих определенным интервалам размеров неоднородностей, путем полосовой фильтрации. Выбор частотного диапазона полосового фильтра базировался на теоретически установленных закономерностях проявления разномасштабных случайных акустических неоднородностей среды в различных по частотному составу случайных волновых полях. Расхождение энергии волн и потери на границах компенсировались процедурами восстановления истинных амплитуд [154].

Вычисление характеристик рассеяния в использованной технологии базировалось на одном из наиболее известных алгоритмов, предложенных в работе [73]. При этом наблюдаемая изменчивость свойств пород реальных сред представляется моделью случайного поля, закономерная часть которого отражает крупные региональные элементы, а случайная — локальные неоднородности.

С точки зрения расширения возможностей сейсмического метода разведки, интерес в данном случае представляют неоднородности, размеры которых сопоставимы с длиной волны [141]. Данный алгоритм позволяет оценить энергию рассеянных волн и эффективное сечение обратного рассеяния – Φ как произведение условного количества неоднородностей в исследуемом объеме на сечение обратного рассеяния.

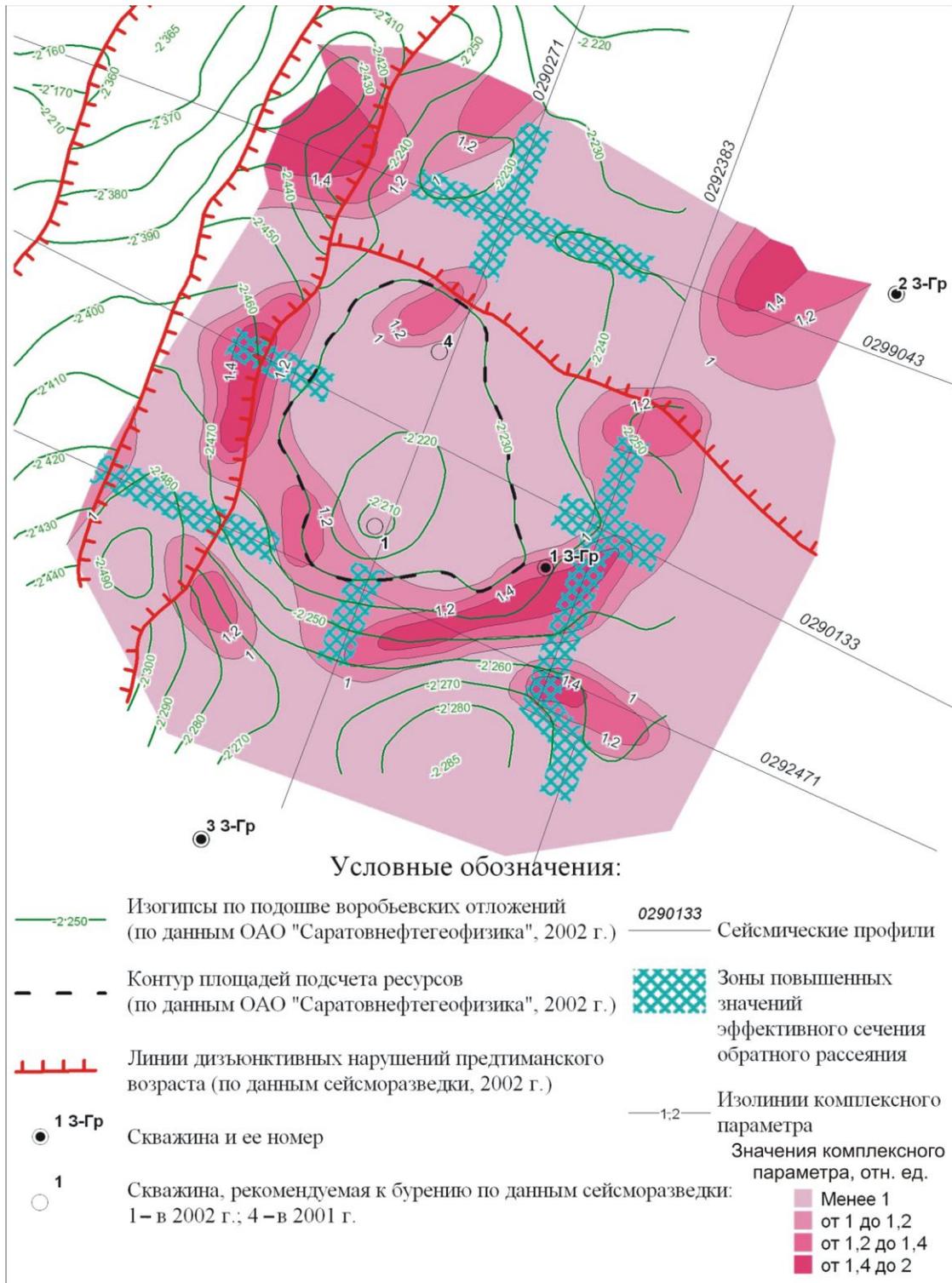


Рисунок 43. Распределение значений комплексного параметра K_p по результатам лабораторного эксперимента, совмещенное с результатами структурных построений по горизонту D_2^{vb} и аномальными зонами повышенных значений эффективного сечения обратного рассеяния по данным МОГТ на объекте I Западно-Грязнушинского участка. Масштаб 1:25 000.

В этом алгоритме участок сейсмической трассы, принадлежащей сейсмограмме МОГТ, после введения кинематических и статических поправок, а также поправок за расхождение энергии волн и потери на границах имеет вид [154]:

$$x_{ij}(t) = z(t) + \mu_i(t) + \xi_{ij}(t), \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad j = 1, 2, \dots, M,$$

где индекс i обозначает принадлежность трассы к сейсмограмме МОГТ с номером j .

Статистически зависимая часть поля $x_{ij}(t)$ при его рассмотрении вдоль линии $t = \text{const}$ или по простиранию сейсмогеологической границы обозначена $z(t)$. Процесс $\mu_i(t)$ представляет собой статистически независимую вдоль поверхности $t(1)$ часть поля $x_{ij}(t)$ в пределах M сейсмограмм МОГТ. Наибольший вклад в $\mu_j(t)$ вносит совокупность рассеянных волн, спектр которой идентичен в пределах каждой сейсмограммы МОГТ в отдельности, но меняется от одной суммотрассы МОГТ к другой. Процесс $\xi_{ij}(t)$ является совокупностью нерегулярных волн-помех, меняющейся как в пределах отдельной сейсмограммы МОГТ, так и от одной суммотрассы к другой [154].

Здесь значения Φ строились в координатной плоскости (x, t) , где x – координата точки профиля, t – удвоенное время пробега волны. Выделение аномальных значений эффективного сечения обратного рассеяния осуществлялось с использованием критических значений $\Phi_{\text{кр}}$, вычисляемых исходя из конкретных величин надежности γ (95 %) и предварительно проверенной гипотезы нормального распределения Φ .

Выявленные на уровне целевых нефтегазоперспективных горизонтов аномалии значений эффективного сечения обратного рассеяния хорошо согласуются на Западно-Грязнушинской площади с данными лабораторных экспериментов (см. рисунок 43). Из карты видно, что плановое положение аномальных зон рассеяния волн и распределение комплексного параметра $K_{\text{П}}$ по данным лабораторных экспериментов совпадает с высокой точностью. Данное обстоятельство, а также независимое определение анализируемых характеристик, повышают достоверность выполненных работ.

4.2. Аномальные геоэлектрохимические параметры в образцах шлама и керна

Поиски любого полезного ископаемого основываются на теоретических представлениях об условиях его образования, формирования его промышленных скоплений и закономерностях их размещения в земной коре. При поисках нефти и газа это особенно важно ввиду высокой подвижности УВ и их способности перемещаться на большие расстояния от места своего образования. Эффективность поисково-разведочных работ при этом во многом зависит от достоверности информации, характеризующей объекты поиска и разведки.

Наложенные ореолы рассеяния микроэлементов над залежами УВ дают информацию, которая не только может дополнить данные прямых методов, но и в ряде случаев позволяет получить новые ценные сведения. Не менее важным при этом является относительная дешевизна работ, что позволяет существенно уменьшить затраты на бурение. Микроэлементы Mn (2^+ , 4^+); V (3^+ , 4^+ , 5^+); Ti (3^+ , 4^+); Ni (2^+ , 3^+); Cu (1^+ , 2^+); Pb (2^+ , 4^+); Cr (2^+ , 3^+ , 4^+) и ряд других характеризуются большой сорбируемостью, они более устойчивы в поверхностных условиях, так как не уничтожаются при окислительных процессах и не поглощаются микроорганизмами [124, 147, 160, 164 и др.]. Кроме того, по сравнению с УВ микроэлементы имеют значительно меньше природных источников, генетически не связанных с нефтегазовыми месторождениями [63].

Методической особенностью проведения лабораторных экспериментов является отбор проб, определение в них характеристик образцов до и после электрообработки. Последующее сравнение исходных (литогеохимических) данных с данными лабораторных экспериментов способствует построению прогнозных карт и схем на исследуемых площадях.

Реализация геоэлектрохимических способов анализа на известных месторождениях УВ предопределяет построение геоэлектрохимической прогнозно-поисковой модели (ГППМ) залежей УВ [161]. ГППМ представлена совокупностью геологических неоднородностей и аномальным распределением микроэле-

ментов в подвижной форме, вызванных залежью УВ. Данная модель, по классификации Г.С. Вахромеева и А.Ю. Давиденко, относится ко второй группе ФГМ, характеризующейся косвенными геофизическими признаками нефтегазоносности [20].

Формирование ГППМ какого-либо нефтегазового месторождения, обуславливает возможность сравнения с ней результатов лабораторных экспериментов на перспективных структурах, закартированных различными геофизическими методами, например, сейсморазведкой, и повышает достоверность нефтегазопоисковых работ. Решение нефтегазопоисковых вопросов заключается в анализе данных лабораторных экспериментов, полученных на разных уровнях среза известных месторождений УВ, которые расположены в различных геолого-тектонических, ландшафтно-геохимических и климатических условиях с привлечением известных принципов стадийности, адаптации и аналогии [89].

Исходя из этого, предполагаемый подход рассматривается как четырехэтапный:

- 1) изучение геохимической обстановки геоэлектрохимическими методами по шламу и керну глубоких скважин и скважин средней глубины;
- 2) исследование зоны гипергенеза по керну скважин малой глубины в интервале 0–160 м;
- 3) изучение поверхностных отложений на глубинах 0,4–0,5 м над месторождениями УВ;
- 4) проведение лабораторных экспериментов с целью поиска потенциально нефтегазоносных геологических структур.

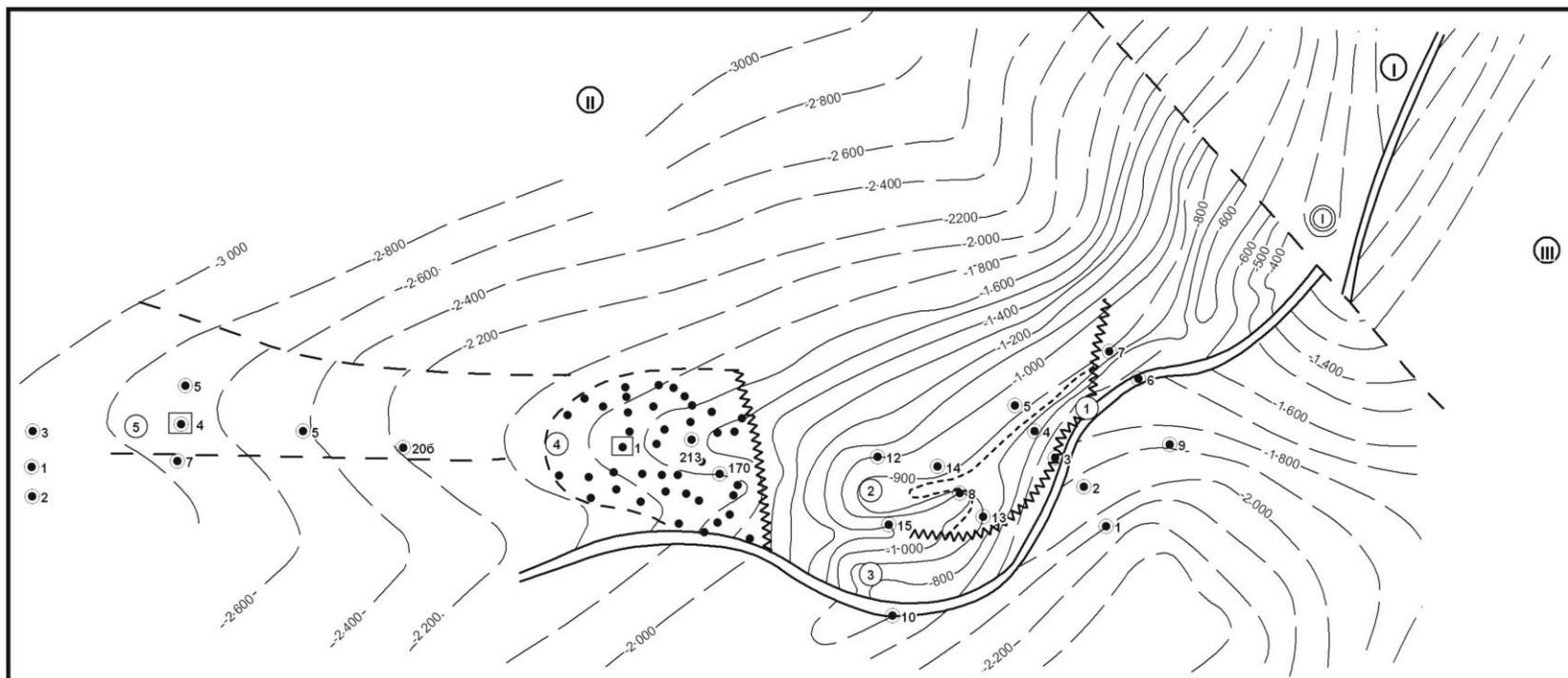
Первые три этапа оптимизируют результаты «пограничных» геоэлектрохимических работ на месторождениях УВ. Данному обстоятельству способствует выполнение принципа последовательной «снизу вверх» корректировки неоднородностей в зоне эпигенетического изменения горных пород над нефтегазовыми месторождениями. Принципы адаптации и аналогии являются базовыми интерпретационного процесса и в совокупности с имеющейся геолого-геофизической

информацией обеспечивают достоверный поиск нефтегазоперспективных объектов.

Важность исследования шлама и керна определяется «близостью» к возмущающей неоднородности, вызванной залежью УВ. Данные работы были выполнены на месторождениях Чангыр-Таш, Ивановское, Западно-Степное и нефтегазоперспективной Петропавловской площади.

Месторождение Чангыр-Таш приурочено к структурному выступу, связанному с крупной Сузакской антиклинальной складкой, размером $10 \times 2,5$ км, которая входит в состав Наймана-Ачисайской антиклинальной зоны [240]. Последняя окаймляет Ферганскую впадину с ее юго-западного окончания до междуречья Кугарит-Караунтор на северо-востоке (Рисунок 44). Для всей этой зоны характерно сложное строение складок, развитие тектонических нарушений, размывов сводов и несоответствие структурных планов отложений нижнего и верхнего отделов неогена. Разведочным и эксплуатационным бурением на месторождении вскрыты отложения юрской, меловой, палеогеновой и неогеновой систем. Отложения юрского (частично) и мелового (полностью) периодов вскрыты только одной скважиной № 213.

Вскрытые породы среднего и верхнего отделов юрской системы, толщиной 327 м, представлены чередованием песчаников и глин. Отложения верхнего мела, толщиной 220 м представлены песчано-глинистыми породами с отдельными прослоями гипса и доломитов. Общая толщина палеогеновых отложений составляет 450 м, они представлены в основном терригенными породами нижнего, среднего и верхнего отделов. В состав нижнего отдела входят пласты-коллекторы X, IX, VIII, VII, а среднего – пласт V. В составе верхнего выделяется III пласт-коллектор. Неогеновые отложения представлены нижним и верхним отделами (Рисунок 45).



—2000— Изогипсы по кровле XXI пласта по данным бурения

==== Зона Карадарья-Кугарского тектонического нарушения

- - - Тектонические нарушения

⋈ Контур газовой залежи XXI пласта месторождения Сузак

⋈ Контур нефтяной залежи III пласта месторождения Сузак

Скважины:

- 1 эксплуатационные
- 12 поисково-разведочные
- ◻ 4 исследуемые

Структурно-тектонические элементы второго порядка

- Ⓘ Наймана-Ачисанская зона поднятий (с-в окончание)
- Ⓙ Базар-Курганский прогиб
- Ⓜ Кугартский прогиб

Структурно-тектонические элементы третьего порядка

- Ⓘ Сузак-Кугартская антиклинальная линия

Структурно-тектонические элементы четвертого порядка

- Ⓘ Сузакская антиклиналь
- Ⓙ II Текебельская антиклиналь
- Ⓜ I Текебельская геми-антиклиналь
- Ⓘ Чангыр-Ташская геми-антиклиналь
- Ⓙ Анмечетьская геми-антиклиналь

Рисунок 44. Структурно-тектоническая схема Чангыр-Таш – Ачисайского района [240]. Масштаб 1:100 000.

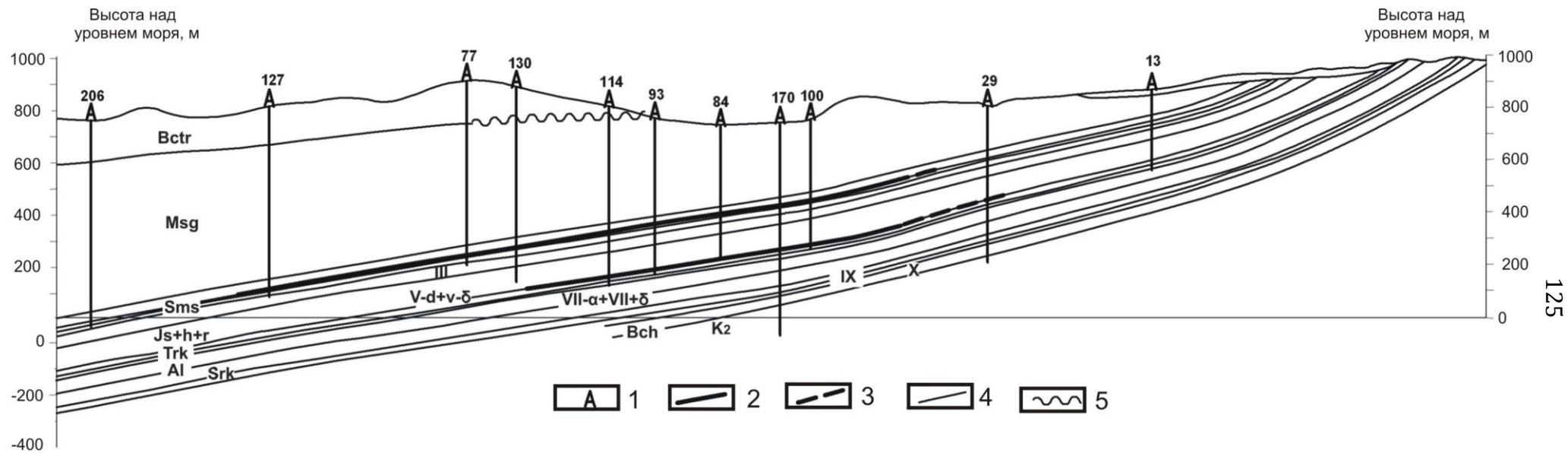


Рисунок 45. Геологический разрез по линии скважин 206-13 месторождения Чангыр-Таш: 1—скважины; 2—залежь; 3—водонефтяная часть залежи; 4—границы пластов; 5—граница несогласного залегания [94].

Их толщина – 350 м. На Чангырташской площади промышленные притоки нефти получены из III и V пластов сумсарской и туркестанской свит соответственно. Продуктивные горизонты моноклинально погружаются в западном направлении. На востоке месторождения они частично срезаны несогласием и перекрыты бактрийскими мелассами, а на участке Теке-Бель выходят на поверхность.

Глубина залегания III продуктивного пласта изменяется от 300 до 700 м, а V – от 260 до 1500 м. Эффективная толщина III пласта, сложенного песчаниками 8–10 м, V пласта, сложенная известняками – 5 м. Нефтяная залежь месторождения Чангыр-Таш относится к группе пластовых запечатанных инфильтрационными водами и битумами и ограниченными снизу элизионными водами. Основной фактор экранирования УВ – инфильтрационный гидродинамический барьер [94].

На лабораторные эксперименты отбирались образцы керна по разрезу двух скважин, пробуренных в контуре залежи (скв. № 1) и за ее пределами (скв. № 4) в интервале глубин 0–800 м. По результатам спектрального анализа определялись значения $C_{исх}$, $C_{ТОК}^a$ и $C_{ТОК}^k$ для V, Ni, Pb, Mn, Cu, Co, Ga, рассчитывались значения параметров ΔU_a и ΔU_k , а также их средняя величина $\Delta U_{ср} = \overline{\Delta U_a} + \overline{\Delta U_k}$. Далее для этих микроэлементов строилось распределение значений суммы $\Delta U_a + \Delta U_k$ по разрезу скважин № 1 и № 4 (Рисунок 46).

Распределение значений $\Delta U_a + \Delta U_k$ для Mn, V, Ni, Cu, Ca, Ga, а также $\Delta U_{ср}$ для этих микроэлементов по разрезу скважины № 4 характеризуется плавным изменением и отсутствием аномальных участков. Лишь в интервале 120–160 м наблюдается резкое увеличение концентрации Pb после пропускания тока через образцы горных пород в 12–13 раз, что может быть вызвано влиянием техногенного фактора. Иная картина получена при проведении лабораторных экспериментов по образцам, отобраным по разрезу скважины № 1 в пределах контура нефтегазоносности (см. рисунок 46).

Например, в интервале глубин 100–120 м произошло увеличение значений концентрации от 1,5–2 раз для Mn, Ni, Ga; до 10 раз для Pb. Выявленная закономерность в распределении $\Delta U_a + \Delta U_k$ для всех элементов-индикаторов полностью подтверждается в распределении по глубине параметра $\Delta U_{сг}$. Таким образом, продуктивный интервал разреза характеризуется четко выраженной аномалией повышенных значений геоэлектрохимических параметров.

Далее рассмотрим результаты лабораторных экспериментов, полученные на Ивановском газонефтяном месторождении. Согласно тектонической схеме [88] оно приурочено к крупному поднятию, расположенному в южной части Танловского мегавала и входит в состав Надым-Пурской нефтегазоносной области (Рисунок 47). По данным сейсморазведки размеры структуры $26,8 \times 11,5$ км, амплитуда 50 м [53].

На месторождении бурением вскрыты породы от юрских до четвертичных, которые представлены переслаиванием песчано-глинистых алевритово-аргеллитовых отложений. Промышленная нефтеносность связана с песчаными отложениями – пласты BC_{10}^1 , BC_{10}^2 и BC_{11} мегийонской свиты валанжинского яруса. Толщина преимущественно песчаных пластов BC_{10}^1 , BC_{10}^2 и BC_{11} колеблется от 20 до 40 м, толщина глинистых разделов между ними составляет от 3 до 10 м. Глубины залегания пластов BC_{10}^1 , BC_{10}^2 и BC_{11} составляют 2600–2720 м, структурная карта по кровле пласта BC_{11} представлена ниже (Рисунок 48).

Залежь пласта BC_{11} является основным объектом разработки Ивановского месторождения. Наиболее высокие отметки кровли нефтенасыщенных коллекторов вскрыты на восточном крыле залежи –2517,6 м. К западу происходит погружение, где кровля пласта вскрыта на отметке – 2582,2 м. Пласт разбурен преимущественно в нефтяной части залежи.

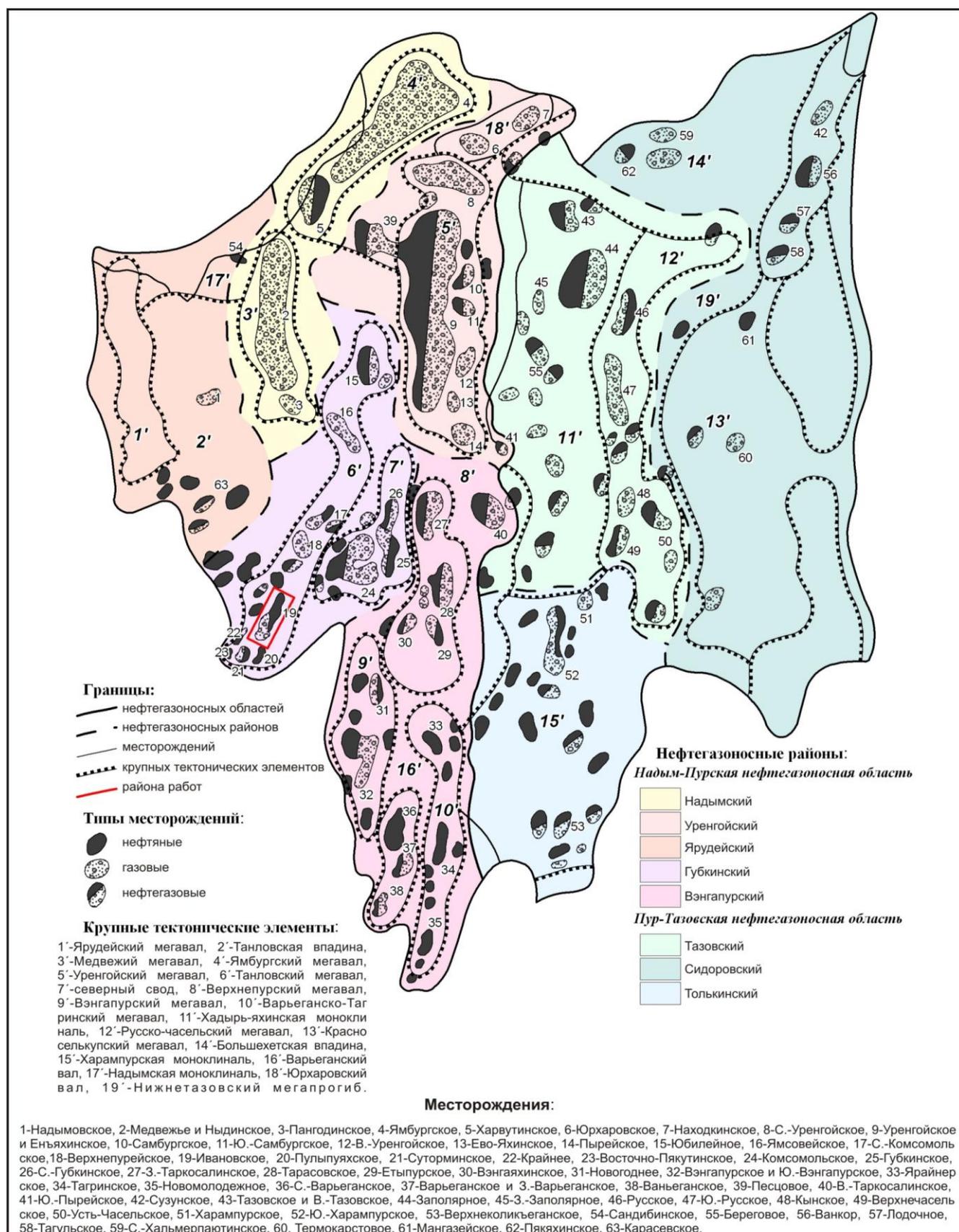


Рисунок 47. Карта размещения месторождений нефти и газа Надым-Пурской и Пур-Тазовской нефтегазоносных областей (НГО) [88]. Масштаб: 1:1 000 000.

Залежь пласта BC^1_{10} состоит из многочисленных изолированных зонами замещения линз, которые имеют различный характер насыщения. Колебания отметок ВНК от 2510 м до 2530 м. Нефтенасыщенная толщина изменяется от 0 до 6,0 м, в основном около 2 м. По результатам испытания разведочных скважин из пласта BC^1_{10} получены притоки нефти от 1,3 м³/сут. до 80,5 м³/сут. и пластовая вода с нефтью, что свидетельствует о слабой нефтенасыщенности. Размеры залежи УВ различной весьма сложной конфигурации колеблются от 0,7 × 1,5 км до 7,2 × 18,2 км и расположены на значительной части месторождения.

Залежи – литологически экранированные. Получение низких притоков нефти, нефти с водой, частые литологические экраны, малые нефтенасыщенные толщины, низкая категоричность запасов нефти (С-1 составляет 61 %), низкая насыщенность коллекторов не позволяет выделить его в самостоятельный объект разработки [53].

Пласт BC^2_{10} представлен преимущественно песчаными породами с прослоями плотных глинистых и карбонатных пород. Число проницаемых прослоев варьирует до пяти. В песчаной фракции пласт развит в северо-западной части замещается на глинисто-аревритовые разности пород. По материалам геофизических исследований скважин (ГИС) и пластоиспытаний раздел нефть-вода фиксируется на отметках 2484,2 м и 2497,2 м. На севере – на отметках 2490 м. На западном крыле отмечаются на отметке 2500 м, на юге ВНК проводится в среднем на отметке 2490 м. Наклон ВНК с юго-востока на северо-запад. Размеры залежи 20,1 × 7,8 км высота 41 м. Залежь – пластовая, сводовая, с частичным литологическим экранированием.

По результатам испытания разведочных скважин дебиты их по нефти колеблются от 0,4 до 74 м³/сут. Отмечается ухудшение фильтрационно-емкостных свойств пласта с севера на юг. Промышленная залежь газа приурочена к верхней части сеноманских отложений (покурская свита) – пласт PK_1 , который представлен песчаными отложениями, залегающими на глубинах 1100–1150 м (Рисунок 49).

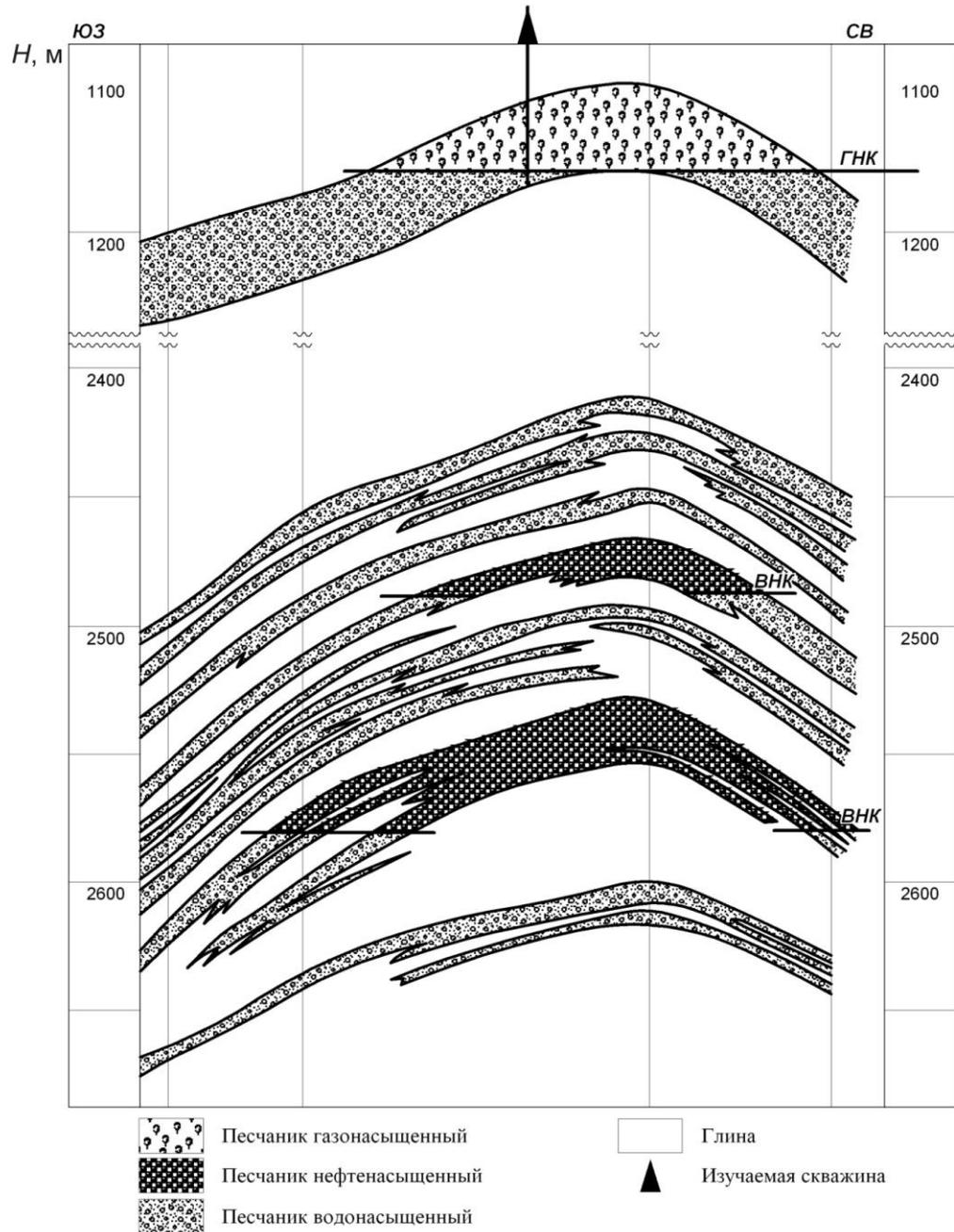


Рисунок 49. Геологический профиль Ивановского месторождения [88] с добавлениями соискателя.

В ходе лабораторных экспериментов изучались образцы шлама, отобранные в процессе бурения в интервале глубин 1000–1170 м скважины № 5 Ивановского месторождения (см. рисунок 48). Газовый пласт вскрыт скважиной в интервале глубин 1101–1145 м. Шаг отбора проб шлама на анализы варьировался в зависимости от удаленности до предполагаемой кровли пласта ПК₁ и составлял 10 м в интервале глубин 1000–1060 м, 5 м в интервале глубин 1060–1100 м, 2 м в интервале глубин 1100–1130 м, 5 м в интервале глубин 1130–1170 м.

В образцах определялись $Eh_{исх}$, $pH_{исх}$, $pH_{ТОК}$, $Eh_{ТОК}$ и по полученным данным рассчитывался комплексный параметр $K_{ОВГ}$. С учетом незначительной дифференциации изучаемых параметров по разрезу, наибольший практический интерес вызывает интервал глубин 1088–1162 м. Для примера рассмотрим распределение по разрезу исследуемой скважины значений $Eh_{исх}$, $pH_{исх}$ и $K_{ОВГ}$ (Рисунок 50). На рисунке результаты лабораторных экспериментов показаны совместно с результатами ГИС и геолого-технологических исследований (ГТИ), полученными специалистами ООО «Тюменьгеоспектр». Анализ распределения значений $Eh_{исх}$, $pH_{исх}$ показывает, что их амплитуда неоднозначно отражает геологический разрез. В распределении значений водородного показателя перед входом в продуктивный пласт изменений практически не наблюдается. Значения окислительно-восстановительного потенциала снижаются незначительно с $-42,2$ мВ до $-55,5$ мВ.

В дальнейшем, на глубине 1110 м фиксируется повышение значений $pH_{исх}$ с 8,6 до 9,2 (максимальное для всего разреза) и снижение значений $Eh_{исх}$ с $-55,5$ мВ до $-82,8$ мВ. Наименьшие значения $Eh_{исх}$ зафиксированы на глубине 1130 м, где окислительно-восстановительный потенциал равен $-94,3$ мВ.

В продуктивном интервале разреза кривые значений $pH_{исх}$ и $Eh_{исх}$ мало информативны, а их изменения по глубине не совпадают с границами распространения продуктивных коллекторов. Напротив, перед входом в газовый пласт значения $K_{ОВГ}$ увеличиваются с 6,2 отн. ед. на глубине 1100 м до 12,8 отн. ед. на глубине 1104 м и более, до 15,3 отн. ед. на глубине 1116 м. В средней части продуктивного пласта значения $K_{ОВГ}$ уменьшаются до 6–7 отн. ед. Интересно, что данные лабораторных экспериментов хорошо коррелируются по разрезу с данными ГИС и ГТИ (см. рисунок 50). Приведенные материалы указывают на аномально высокие значения расчетного геоэлектрохимического параметра $K_{ОВГ}$ в продуктивном интервале разреза, что определяет дальнейшую динамику распределения значений рассматриваемых характеристик по всему разрезу вплоть до приповерхностных отложений.

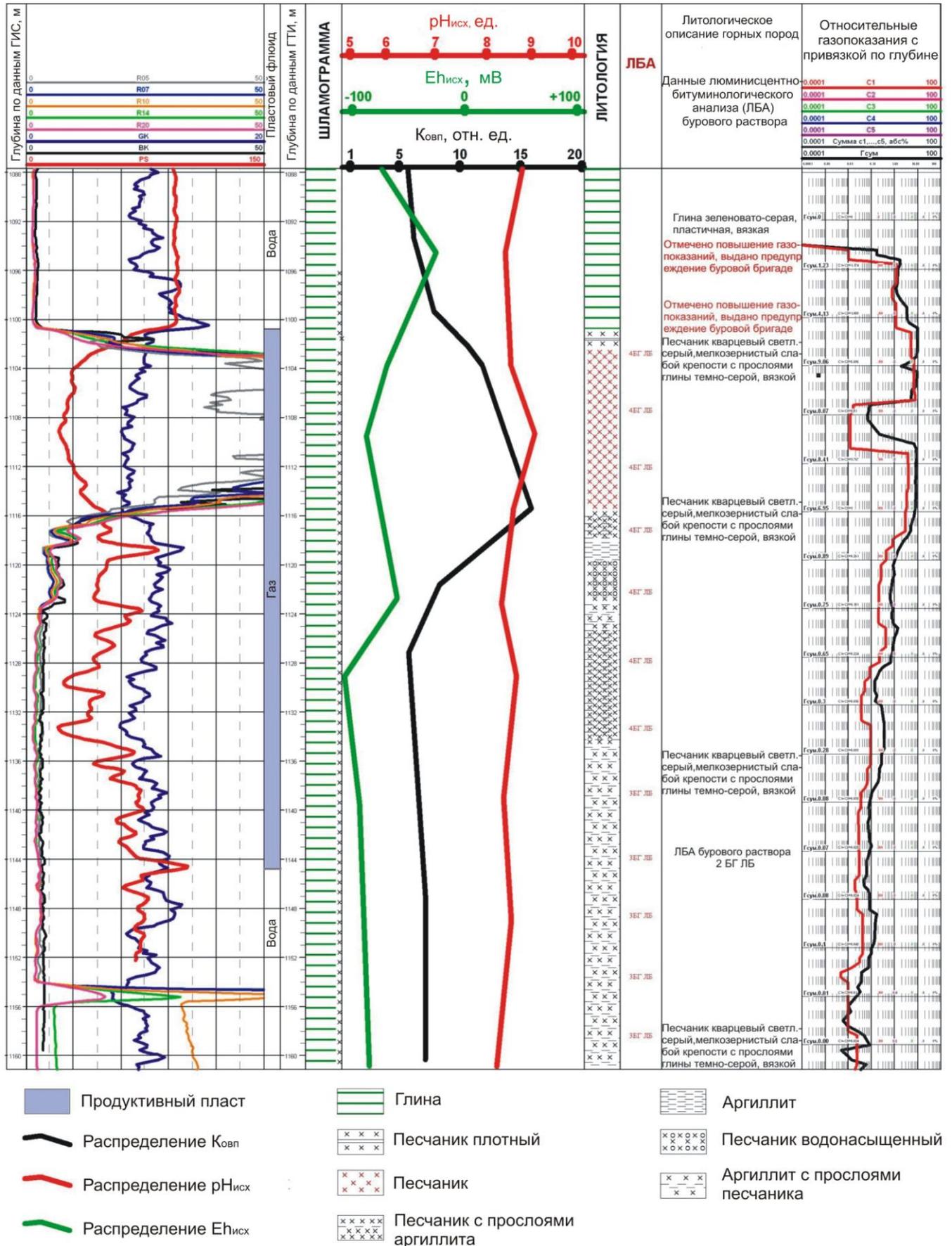


Рисунок 50. Распределение параметров $Eh_{исх}$, $pH_{исх}$ и $K_{овп}$ по разрезу исследуемой скважины Ивановского месторождения, совмещенное с данными ГИС и ГТИ (ООО «Тюменьгеоспектр»).

Лабораторные эксперименты на месторождении Западно-Степное и нефтегазоперспективной Петропавловской площади проведены с учетом вертикальной геохимической зональности над месторождениями УВ. Здесь изучались образцы керн из коренных отложений зон восстановления и окисления. При этом учитывалось, что на распределение элементов индикаторов в приповерхностных условиях значительное влияние оказывают гипергенные факторы, приводящие к окислению мигрирующих из залежи УВ [8].

В ходе лабораторных экспериментов на Западно-Степной площади геоэлектрохимическому анализу подвергались образцы керн, отобранного по разрезу 11 геохимических скважин в интервале 50–100 м. При обработке и интерпретации материалов использованы результаты бурения разведочных скважин и результаты геолого-геофизических работ, выполненных специалистами АО «Саратовнефтегеофизика», «Саратовнефтегаз», «Саратовской геофизической экспедиции».

Исследуемый район расположен в зоне сочленения Клинецовского выступа Жигулевско-Пугачевского свода и юго-западной части Бузулукской впадины (Рисунок 51). Исследуемая зона осложнена региональной системой тектонических блоков, ступенчато погружающихся в северо-восточном направлении, известной также под названием Кузьябаевско-Октябрьских дислокаций.

По литологическим признакам и стратиграфическому положению осадочный чехол в пределах исследуемой площади расчленен на семь литолого-стратиграфических комплексов, залегающих на кристаллическом фундаменте архейского возраста [75].

1. Нижний комплекс терригенного девона от поверхности фундамента до кровли тимано-пашийского горизонта.

2. Карбонатный комплекс от подошвы саргаевского до кровли малевского горизонта.

3. Карбонатно-терригенный комплекс нижнего карбона.

4. Карбонатные отложения нижнего и среднего отделов каменноугольной системы.

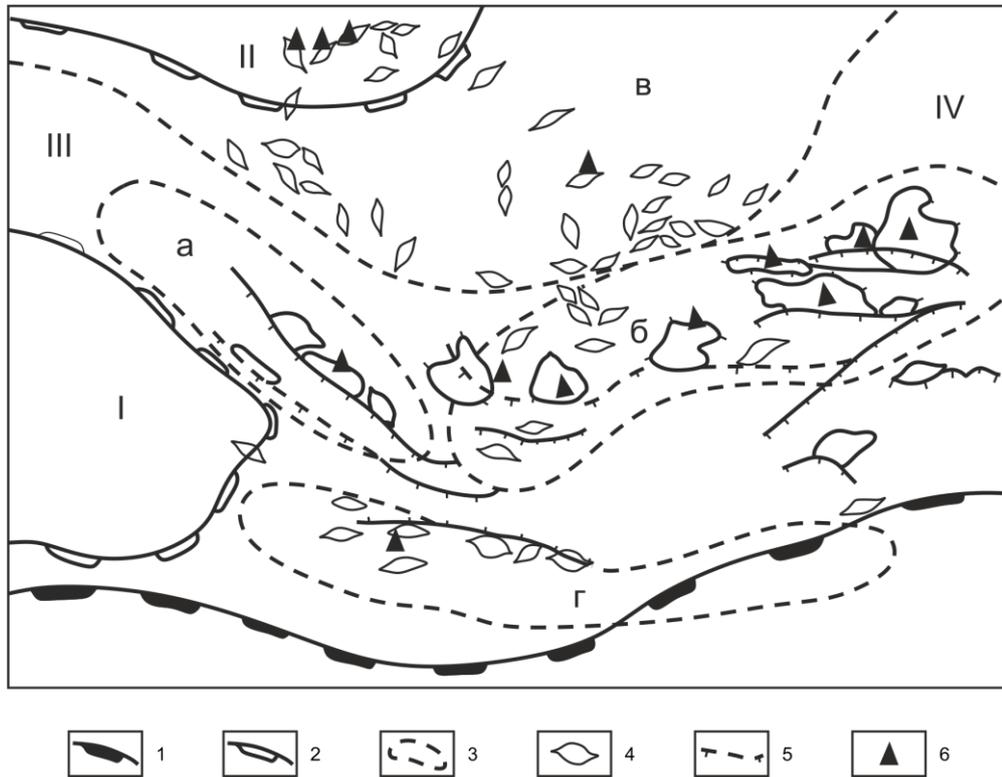


Рисунок 51. Тектоническая схема отложений девона в зоне сочленения Бузулукской впадины с Прикаспийской впадиной, Пугачевским и Жигулевским сводами [75]: 1–границы надпорядковых тектонических элементов; 2–границы тектонических элементов I порядка – Пугачевского свода (I), Жигулевского свода (II), Иргизского прогиба (III), Бузулукской впадины (IV); 3–системы дислокаций – Кузябаевско-Октябрьская (а), Камелик-Чаганская (б), зона поднятий юго-восточного склона Жигулевского свода (в), Карповско-Тепловский вал (г); 4–локальные поднятия; 5–тектонические нарушения; 6–месторождения УВ. Масштаб 1:100 000.

5. Терригенный комплекс верейско-мелекесского горизонтов среднего карбона.

6. Комплекс карбонатных и гидрохимических пород среднего карбона–перми от каширского горизонта до кровли гидрохимических пород казанского яруса.

7. Верхний терригенный комплекс объединяет породы от татарского яруса верхнего отдела перми до четвертичных включительно.

В отложениях терригенного девона Западно-Степная структура представляет собой вытянутую в северо-западном направлении приразломную брахиантиклинальную складку. По оконтуривающей изогипсе – 3640 м реперного отражающего горизонта D_2^{af} размеры складки $16,2 \times 1,7-3,3$ км, амплитуда 240 м. По более молодым саргаевским отложениям структура разбита развитой системой разрывных нарушений северо-западного простирания (Рисунок 52).

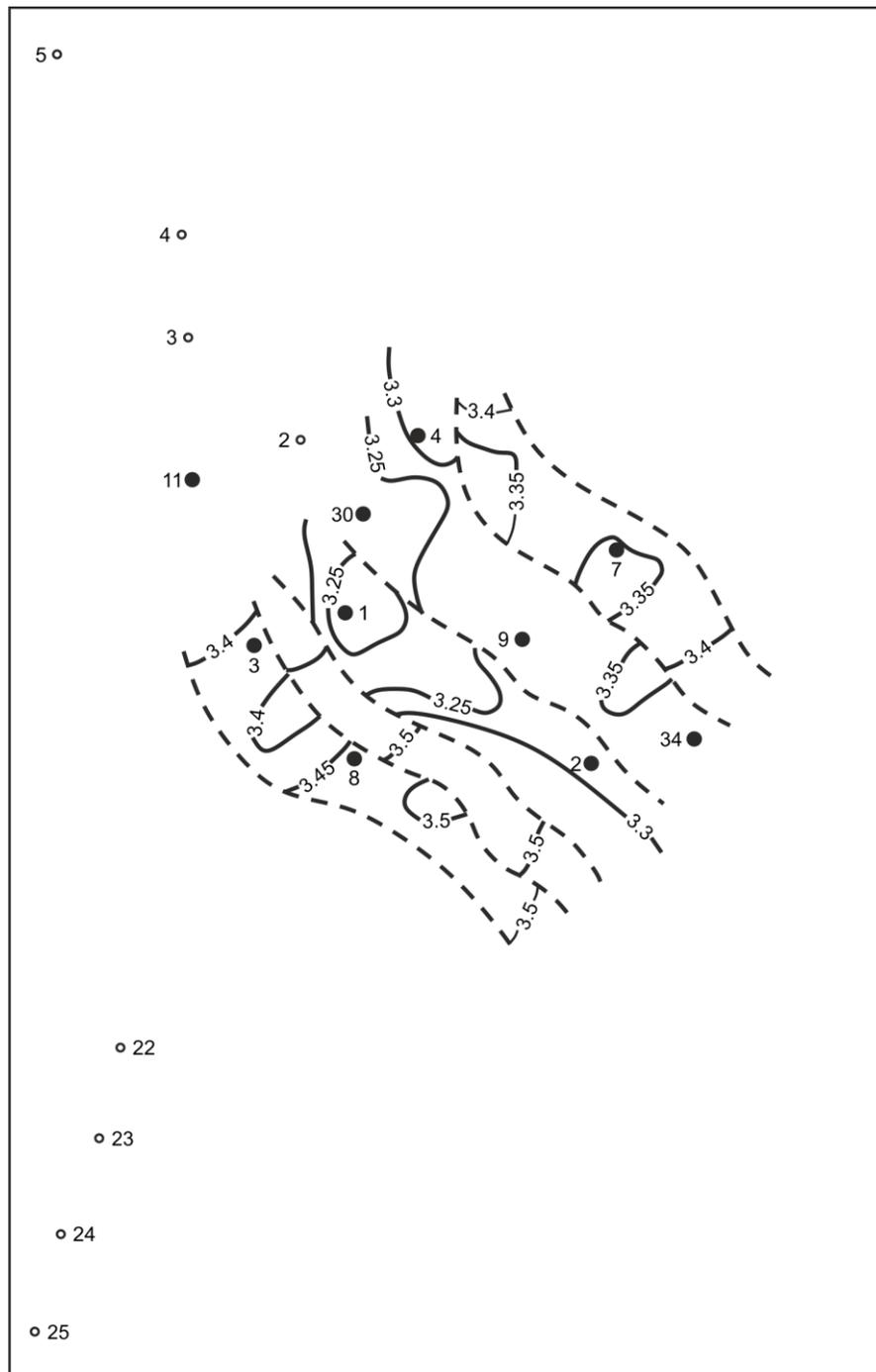


Рисунок 52. Структурная карта по отражающему горизонту PD_3^{sr} Западно-Степной площади [75]: 1—линии разрывных нарушений; 2—скважины разведочного бурения; 3—изогипсы отражающего горизонта PD_3^{sr} (км); 4—геохимические скважины. Масштаб 1:25 000.

Глубина залегания отражающего горизонта PD_3^{sr} составляет 3,25–3,5 км. Разрывные нарушения просматриваются вплоть до меловых и более молодых отложений.

В результате разведочного бурения на исследуемой площади открыто многопластовое Западно-Степное месторождение. Притоки УВ получены из тульских, бобриковских, кизеловско-черепецких, ардаатовских, воробьевских, мосоловских, морсовских, бийских отложений.

Нефтегазоносность бийских отложений установлена только в скважине № 2 (3678–3681 м). В скважинах 1, 4, 11 по данным ГИС выделены водоносные коллектора с эффективной толщиной 1,5–21 м и пористостью до 11 %. В скважине № 3 они были испытаны совместно с морсовскими песчаниками (интервал 3928–3990 м). Притоки УВ из морсовских отложений получены в скважинах № 1, 5 Западно-Степных. В скважине № 4 получен приток пластовой воды с пленкой нефти. Коллекторы морсовского горизонта поровые с пористостью по данным ГИС от 5,5 до 9 %.

Отложения воробьевского горизонта относятся к числу основных продуктивных горизонтов Западно-Степного месторождения. Коллекторами здесь являются песчаники кварцевые, мелкозернистые, хорошо отсортированные. В ардаатовском горизонте, как и в воробьевских отложениях, коллекторами являются кварцевые песчаники. Продуктивными они оказались в скважине № 1 Западно-Степной. Приток газа из кыновско-пашийских песчаников, пористостью 1,6–8 % получен в скважине № 7. Коллекторы бобриковского горизонта представлены кварцевыми песчаниками пористостью от 8,6 до 15,8 %. В разрезах скважин в составе бобриковского горизонта насчитывается от одного до четырех песчаных пластов толщиной от 1 до 10 м (скважина № 4). Продуктивность тульского горизонта, где коллекторами являются выщелоченные и трещиноватые известняки, подтвердилась в скважинах 5, 8, 9, где по данным ГИС выделяется от 1 до 3 коллекторских пропластков. Закономерности в их распределении по разрезу и площади не установлено. Не исключено, что эти скважины вскрыли изолированные резервуары, связанные с локальными зонами выщелачивания.

Месторождение относится к тектонически-экранированному типу. Резервуары месторождения изучены бурением крайне неравномерно, что особенно за-

метно при наличии на площади резервуаров разных типов, залегающих на различных стратиграфических уровнях.

Лабораторные эксперименты на Западно-Степном месторождении были проведены по образцам керна, отобранного в интервале глубин 50–100 м из девяти малоглубинных скважин. Скважины пробурены по двум профилям, пересекающим площадь работ в северо-западном и юго-западном направлениях (см. рисунок 52). По результатам спектрального анализа в исследуемых образцах установлено наличие следующих элементов: Mn, Zn, Ti, Sn, Cr, Pb, Cu, Ni. Причем Mn, Zn, Ti преобладают в анионной форме, а Sn, Cr, Pb, Cu, Ni присутствуют почти в равной степени в составе катионов и анионов.

Для каждого элемента определены значения исходной концентрации $C_{исх}$, рассчитаны значения относительных параметров ΔU_a и ΔU_k , их суммы $\Delta U = \Delta U_a + \Delta U_k$ и исследовано изменение значений указанных параметров по профилям. При этом установлено, что вне залежи поведение значений относительных параметров не подчиняется какой-либо закономерности, тогда как над залежью их значения возрастают и достигают максимума над продуктивной скважиной № 1. Причем описанное поведение значений относительных параметров зафиксировано только для Cu, Zn, Sn, Pb, Cr, в чем можно убедиться ниже, рассмотрев распределение по профилям значений $C_{исх}$ и $\Delta U = \Delta U_a + \Delta U_k$ для Sn, Cr, Pb, Cu, как наиболее типичных для изучаемых отложений (Рисунок 53).

В ходе проведения лабораторных экспериментов установлено, что образцы керна обогащаются ионами элементов-индикаторов в приэлектродных участках геоэлектрохимической установки лишь над зоной влияния УВ, что нетрудно заметить, анализируя графики фактического материала (см. рисунок 53). Такое явление часто встречается при геохимических поисках и, по-видимому, объясняется наложением на процессы, связанные с влиянием мигрирующих из залежи УВ, других факторов, которые ослабляют контрастность их проявления, а в отдельных случаях и полностью затушевывает их [145].

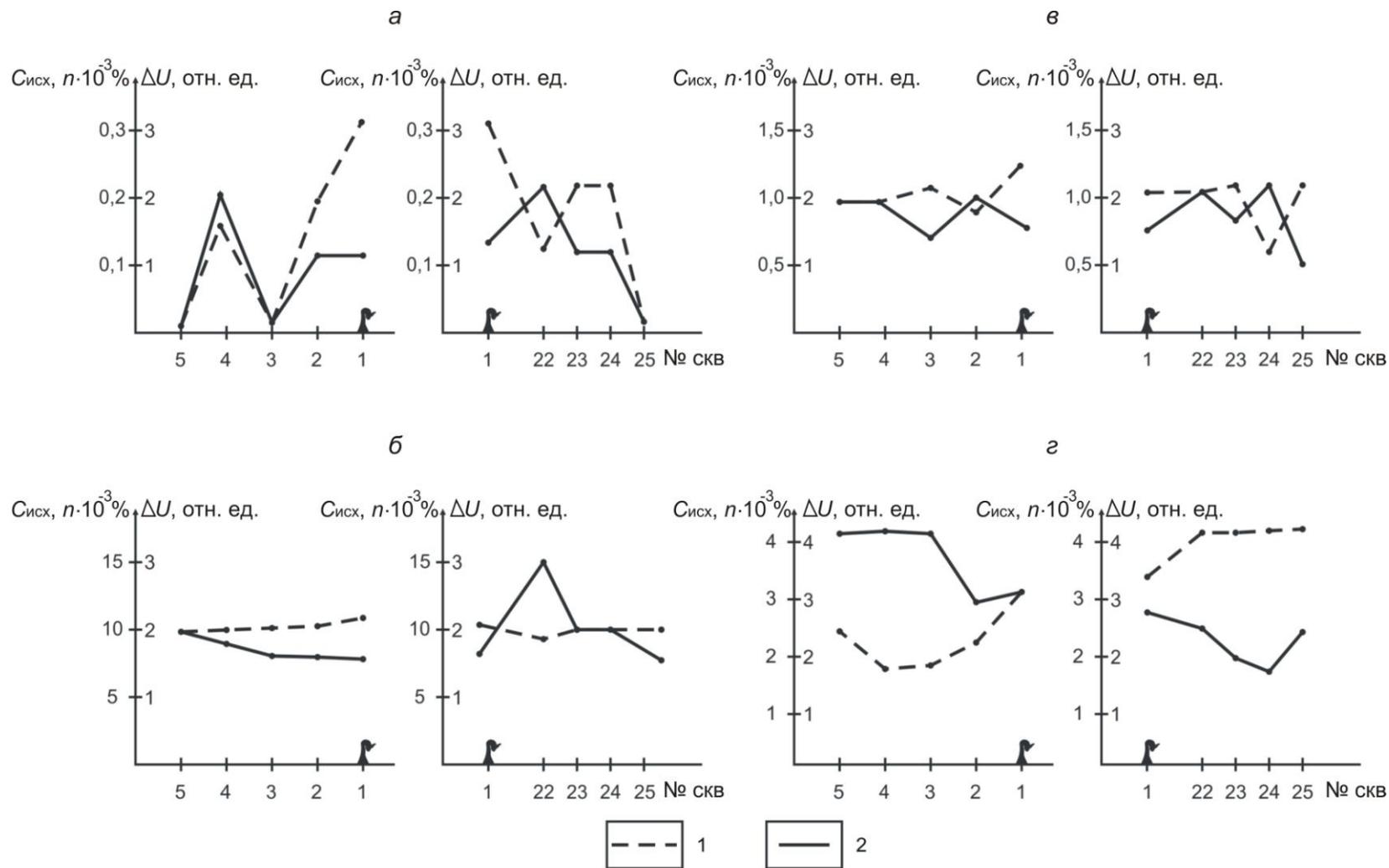


Рисунок 53. Графики распределения значений исходной концентрации $C_{исх}$ и относительного параметра ΔU в образцах керна Западно-Степной площади: *а*–Sn; *б*–Cr; *в*–Pb; *г*–Cu. Условные обозначения: 1–график значений относительного параметра ΔU ; 2–график значений исходной концентрации $C_{исх}$.

В скважинах, расположенных вне структуры, значения относительных параметров ΔU либо колеблются в области единицы, либо вообще равны нулю. То есть, в первом случае значения суммарной концентрации слабозакрепленных форм на аноде и катоде равна значениям $C_{исх}$, а во втором на этих участках микроэлементы вовсе не обнаружены или значения их концентрации ниже предела обнаружения спектральным анализом. В нашем случае наблюдается увеличение значений концентрации по отношению к исходных Sn – в 2 раза; Pb и Cu – в 1,5; Cr – в 1,2 раза. Важным является даже не факт повышения значений концентрации микроэлементов по сравнению с исходными, а, скорее, изменение значений относительных параметров вдоль профилей в сравнении с соответствующими исходными графиками концентрации. Так, для Pb, Sn, Cu, Cr наблюдается заметное уменьшение значений $C_{исх}$ с минимумом над первой скважиной (см. рисунок 53), также установлено увеличение значений параметра ΔU этих элементов-индикаторов при приближении к контуру нефтегазоносности. Данный факт объясняется увеличением значений валовой концентрации за счет микроэлементов в подвижной форме, что подтверждается на графиках распределения по профилям значений параметра $\Delta U_{ср} = \overline{\Delta U}_a + \overline{\Delta U}_k$ (Рисунок 54).

Из графика видно, что увеличение значений относительных параметров в зоне нефтеносности достигает 20–30 %. Таким образом, в отличие от литогеохимического, способ геоэлектрохимического анализа элементного состава горных пород над исследуемым месторождением точнее определяет зону скопления УВ повышением значений концентрации микроэлементов над ней.

В процессе обработки фактического материала и геологической интерпретации полученных данных была изучена корреляционная связь полученных значений геоэлектрохимических аномалий с глубинами залегания основных продуктивных горизонтов и их толщинами. В качестве «инструмента» была использована процедура однофакторного дисперсионного анализа [76], позволяющего по значениям критерия Фишера оценить влияние того или иного параметра на результаты лабораторных экспериментов (см. 1.3.2).

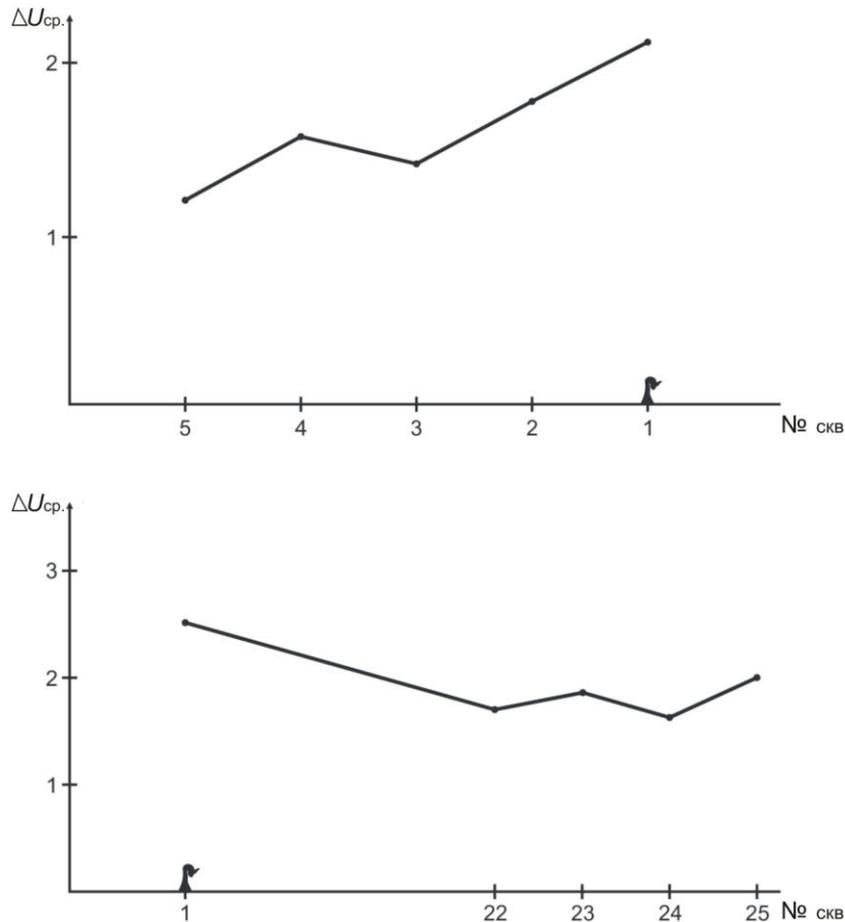


Рисунок 54. Графики распределения значений суммарного относительного параметра $\Delta U_{ср.}$ на аноде и катоде геоэлектрохимического устройства в образцах керна Западно-Степной площади.

В ходе расчетов сопоставляемыми переменными были средние значения и дисперсии концентрации следующих элементов-индикаторов: Mn, Zn, Ti, Sn, Cr, Pb, Cu, Ni и глубины до подошвы карбонатного девона (п $D_3^{карс}$), кровли воробьевских отложений среднего девона (D_2^{vb}) и подошвы морсовских отложений среднего девона (п D_2^{nr}), а также толщины отложений между подошвами карбонатного девона и алексинских отложений: п $D_3^{карс}$ — п C_1^{al} . Последний интервал включает кроме продуктивных отложений карбонатного девона, отложения фаменского яруса (п D_3^{fm}), перекрывающие продуктивный пласт. В ходе расчетов анализировалась также связь средних значений и дисперсий концентрации элементов-индикаторов с толщиной интервалов: D_2^{vb} - п $D_3^{карс}$, в пределах которого находится продуктивный ардатовский горизонт и п D_2^{nr} - D_2^{vb} , в пределах которого бурением вскрыты морсовский и воробьевский нефтеносные горизонты (Таблица 10).

Таблица 10 - Результаты расчетов критерия Фишера и коэффициента корреляции (Западно-Степная площадь)

SRA	Толщина						Глубина					
	$\mu D_2^{mr} - \mu D_2^{vb}$		$\mu D_2^{vb} - \mu D_3^{карб}$		$\mu D_3^{карб} - \mu C_1^{al}$		μD_2^{mr}		μD_2^{vb}		$\mu D_3^{карб}$	
	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>
Mn	0,46	0,36	2,68	-0,69	1,25	-0,54	2,16	-0,65	2,22	-0,65	1,37	-0,56
Pb	0,6	-0,41	4,38	0,77	3,96	-0,75	6,43	0,83	6,25	0,82	10,83	0,88
Sn	0,13	0,2	0,21	-0,26	1,92	0,63	0,6	-0,41	0,37	-0,33	0,77	-0,45
Cr	0,021	-0,07	4,73	0,73	113,3	0,99	15,22	0,91	7,01	0,34	13,53	0,9
Ni	0,02	0,08	1,68	-0,6	6,59	-0,33	3,43	-0,73	2,5	-0,67	4,87	-0,79
Cu	2,44	0,67	0,011	-0,07	0,77	0,45	0,08	0,16	0,001	0,02	0,1	0,18
Zn	0,17	0,23	0,25	0,28	0,47	0,37	0,65	0,42	0,38	0,34	0,7	0,43
Ti	0,27	0,29	2,43	-0,67	2,21	-0,65	2,15	-0,65	2,05	-0,64	1,31	-0,55
SPK	Толщина						Глубина					
	$\mu D_2^{mr} - \mu D_2^{vb}$		$\mu D_2^{vb} - \mu D_3^{карб}$		$\mu D_3^{карб} - \mu C_1^{al}$		μD_2^{mr}		μD_2^{vb}		$\mu D_3^{карб}$	
	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>
Mn	3,59	0,74	0,37	-0,33	0,02	0,08	0,03	-0,1	0,18	-0,24	0,01	-0,05
Pb	1,54	0,58	0,01	0,05	0,88	0,48	0,32	0,31	0,09	0,17	0,5	0,38
Sn	0,06	-0,14	9,10	-2,10	0,02	-0,09	0,004	-0,004	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$-5,7 \cdot 10^{-3}$	0,001	-0,01
Cr	0,95	0,18	0,74	0,44	3,99	0,76	2,16	0,65	1,29	0,55	3,22	0,72
Ni	1,06	0,51	0,14	0,21	1,56	0,58	0,68	0,43	0,27	0,29	0,63	0,42
Cu	0,26	0,28	0,3	0,3	1,98	0,63	1,08	0,52	0,6	0,41	1,69	0,6
Zn	0,58	0,4	0,02	0,09	0,46	0,36	0,22	0,26	0,08	0,16	0,27	0,29
Ti	1,1	0,56	0,61	-0,41	0,03	-0,09	0,16	-0,22	0,32	-0,31	0,04	-0,11

Таблица 10 – продолжение.

<i>DSPA</i>	Толщина						Глубина					
	$\pi D_2^{mr} - \pi D_2^{vb}$		$\pi D_2^{vb} - \pi D_3^{карб}$		$\pi D_3^{карб} - \pi C_1^{al}$		πD_2^{mr}		πD_2^{vb}		$\pi D_3^{карб}$	
	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>
Mn	3,4	0,73	23,85	-0,94	3,1	-0,71	7,44	-0,84	12,88	-0,9	4,78	-0,78
Pb	1,74	0,61	29,75	-0,95	7,06	-0,84	26,8	-0,95	48,6	-0,97	37,9	-0,96
Sn	0,02	-0,09	0,23	-0,27	1,42	-0,57	0,43	-0,36	0,3	-0,3	0,44	-0,36
Cr	3,68	-0,74	0,08	0,16	0,41	-0,35	0,04	-0,12	0,004	0,04	0,12	-0,19
Ni	0,07	0,15	0,23	-0,27	1,75	-0,61	0,53	-0,39	0,34	-0,32	0,59	-0,41
Cu	0,02	-0,09	0,12	-0,19	0,45	-0,36	0,38	-0,34	0,27	-0,29	0,76	-0,45
Zn	1,1	-0,52	0,01	-0,05	0,59	-0,41	0,3	-0,3	0,09	-0,17	0,53	-0,39
Ti	0,23	-0,27	0,19	-0,24	1,33	-0,55	0,76	-0,45	0,43	-0,35	1,27	-0,55
<i>DSPA</i>	Толщина						Глубина					
	$\pi D_2^{mr} - \pi D_2^{vb}$		$\pi D_2^{vb} - \pi D_3^{карб}$		$\pi D_3^{карб} - \pi C_1^{al}$		πD_2^{mr}		πD_2^{vb}		$\pi D_3^{карб}$	
	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>
Mn	2,7	0,69	389,5	-0,99	6,25	-0,82	23,21	-0,94	73,18	-0,98	14,23	-0,91
Pb	1,37	-0,59	0,01	-0,05	0,64	-0,42	0,32	-0,31	0,09	-0,17	0,53	-0,39
Sn	3,67	0,74	11,05	-0,89	3,06	-0,71	4,67	-0,78	7,53	-0,85	3,48	-0,73
Cr	0,48	-0,37	0,11	-0,19	1,62	-0,59	0,61	-0,41	0,29	-0,3	0,96	-0,49
Ni	0,04	-0,12	0,18	-0,24	1,35	-0,56	0,48	-0,37	0,32	-0,31	0,68	-0,43
Cu	0,017	-0,15	0,21	-0,26	0,84	-0,47	0,69	-0,43	0,45	-0,36	1,21	-0,54
Zn	0,48	-0,37	0,18	-0,24	1,28	-0,55	0,85	-0,47	0,42	-0,35	1,31	-0,55
Ti	0,31	-0,31	0,04	-0,11	0,88	-0,48	0,3	-0,3	0,14	-0,21	0,55	-0,39

Таблица 10 –окончание

SRV	Толщина						Глубина					
	$\pi D_2^{mr} - \pi D_2^{vb}$		$\pi D_2^{vb} - \pi D_3^{карб}$		$\pi D_3^{карб} - \pi C_1^{al}$		πD_2^{mr}		πD_2^{vb}		$\pi D_3^{карб}$	
	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>
Mn	3,7	0,74	15,36	-0,91	1,97	-0,63	5,44	-0,81	9,4	0,87	3,89	-0,75
Pb	0,68	0,43	11,86	-0,89	1,35	-0,87	25,96	-0,95	20,92	-0,94	57,08	-0,97
Sn	0,51	0,38	1,29	-0,55	1,59	0,59	1,01	-0,5	1,14	-0,53	0,8	-0,46
Cr	1,2	-0,53	0,02	-0,08	1,05	-0,51	0,38	-0,33	0,12	-0,2	0,64	-0,42
Ni	0,01	-0,06	1,96	0,63	5,32	0,8	2,84	0,7	2,07	0,64	1,98	0,63
Cu	0,13	-0,21	0,05	-0,12	0,49	0,37	0,28	-0,29	0,16	-0,22	0,59	-0,41
Zn	0,78	-0,45	0,08	-0,16	0,96	-0,49	0,57	-0,4	0,24	-0,27	0,91	-0,48
Ti	0,4	-0,34	0,12	-0,19	1,34	-0,55	0,63	-0,42	0,32	-0,31	1,06	-0,51
DSV	Толщина						Глубина					
	$\pi D_2^{mr} - \pi D_2^{vb}$		$\pi D_2^{vb} - \pi D_3^{карб}$		$\pi D_3^{карб} - \pi C_1^{al}$		πD_2^{mr}		πD_2^{vb}		$\pi D_3^{карб}$	
	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>q</i>	<i>r</i>
Mn	2,12	0,64	1,45	-0,57	0,1	-0,18	0,61	-0,41	0,97	-0,49	14,23	-0,33
Pb	0,002	-0,03	1,42	0,57	3,33	0,73	3,3	0,72	2,27	0,66	0,37	0,8
Sn	0,08	-0,16	0,02	-0,08	0,49	-0,37	0,06	-0,14	0,03	-0,1	5,24	-0,14
Cr	0,01	-0,06	2,17	0,65	19,2	0,93	6,52	0,83	3,49	0,73	0,06	0,86
Ni	1,68	0,56	1,09	-0,52	0,49	-0,38	0,88	-0,48	1,21	-0,54	8,79	-0,55
Cu	1,23	0,54	0,08	0,16	1,86	0,62	0,67	0,43	0,25	0,28	11,66	0,49
Zn	0,34	-0,32	0,1	0,18	0,31	0,31	0,4	0,34	0,196	0,25	0,95	0,36
Ti	0,79	0,46	1,43	-0,57	0,56	-0,4	0,78	-0,45	0,99	-0,5	0,4	-0,34

Примечание: *SRA* – переменная, содержащая средние по скважинам значения элементов, извлеченных на аноде; *SRK* – то же на катоде; *DSPA* – переменная, содержащая дисперсии распределения элементов по скважинам, извлеченных на аноде; *DSPK* – то же на катоде; *SRV* и *DSV* – переменные, содержащие соответственно средние и дисперсии элементов, извлеченных и на аноде, и на катоде; *q* – рассчитанные значения критерия Фишера; *r* – коэффициент корреляции.

Рассчитанные значения критерия Фишера q (при $\alpha = 0,01$) сравнивались с критическим значением квантиля распределения Фишера – $F = 11,26$.

Поскольку сравниваются данные о концентрации микроэлементов с данными о геометрии продуктивных горизонтов, то вычисленные значения критерия Фишера – q , превышающие критическое F , указывают на отсутствие зависимости между сравниваемыми величинами. В противном случае для анализа применялся коэффициент корреляции.

Из анализа табличных данных видно, что распределение Cu, Zn, Ti не зависит от геометрии продуктивных горизонтов. При извлечении микроэлементов с анода нет зависимости от геометрии границ и толщин для распределения Sn, V, Cu, Zn, Ti. При извлечении с катода не наблюдается аналогичной зависимости для Pb, Ni, Cu, Zn, Ti. Кроме вышеуказанных, с данными о геометрии продуктивных горизонтов сопоставлялись переменные, включающие средние значения и дисперсии распределения по скважинам микроэлементов, извлеченных с анода и катода в сумме. При этом не обнаружено зависимости для Sn, Cu, Zn, Ti.

В ходе расчета выявлено шесть микроэлементов: Pb, Sn, Ni, Cu, Zn, Ti распределение которых не зависит от толщин и глубин залегания нефтеносных горизонтов либо вообще, либо при извлечении элемента только с одного из электродов. Следовательно, повышается вероятность того, что распределение этих микроэлементов связано с нефтегазоносностью.

Mn и Cr, по-видимому, менее пригодны для этих целей. Например, распределение Mn, извлекаемого с анода, практически не зависит от геометрии продуктивных горизонтов по своим средним значениям, однако довольно сильно зависит по дисперсиям. Распределение Cr, извлекаемого с катода, не зависит от глубин залегания геологических границ и толщин по дисперсиям, но есть некоторая зависимость по средним значениям, что никоим образом не влияет на его распределение по профилю.

Таким образом, в ходе расчета установлено:

– распределение значений концентрации Cu, Zn, Ti не зависит от геометрии продуктивных горизонтов;

- распределение значений концентрации Sn, извлеченного с анода, и Pb, Ni, извлеченных с катода, не зависит от геометрии продуктивных горизонтов;
- не обнаружена зависимость значений концентрации Sn от геометрии продуктивных горизонтов при извлечении с катода и анода в сумме.

Согласно полученным результатам, элементы-индикаторы Pb, Sn, Ni, Cu, Zn, Ti рекомендуется использовать для поиска структур, перспективных на УВ.

Проведение лабораторных экспериментов в зоне гипергенеза обусловлено низкой эффективностью нефтегазопроисковой литогеохимической съемки, что связано с исследованием валового содержания элементов в перекрывающих отложениях. Данный подход не всегда правомерен из-за низкой контрастности выявленных аномалий или их практического отсутствия. Для подтверждения сказанного обратимся к результатам литогеохимической съемки на Петропавловской площади Дальнего Саратовского Заволжья (Таблица 11).

Таблица 11 - Результаты определения значений концентрации элементов-индикаторов по данным литогеохимической съемки на Петропавловской площади

Участок исследования	Значение концентрации элементов ($C \cdot 10^{-3} \%$)														
	Mn	Ni	V	Ti	Cu	Ga	Pb	Sn	Mo	Zn	La	B	Sr	Co	Cr
В контуре структуры	53	8	10	25	3	0,5	0,7	0,1	0,2	7	0,2	21	20	1	8
За контуром структуры	60	7	10	270	2,9	0,6	0,8	0,1	0,3	6,5	0,2	20	20	1	9

Из анализа табличных данных виден мозаичный характер в распределении значений концентрации микроэлементов по площади, что объясняется, по-видимому, наложением гипергенных УВ, если таковые имеются [164].

Кроме того, опыт применения литогеохимических работ в различных районах и геологических условиях, выполненных по поверхностным отложениям (почвам) выявил определенные затруднения в интерпретации полученных данных. Главная трудность заключается в разбраковке поверхностных аномалий и, в частности, в определении их связей с глубинными объектами. Общеизвестен факт возникновения ореолов эпигенетических микроэлементов, образующихся под воздействием мигрирующих из мест своего скопления УВ в вышележащие горизонты [74, 112, 148 и др.]. Если это так, то след мигрирующих УВ можно обнару-

жить при последовательном изучении в пределах аномальной зоны распределения микроэлементов на нескольких уровнях.

В тектоническом отношении Петропавловская площадь располагается на юго-востоке Восточно-Европейской платформы в пределах северо-западной части внутренней бортовой зоны Прикаспийской впадины. По данным [235], Петропавловская структура представляет собой антиклиналь, размером $2,3 \times 17,8$ км, вытянутую в субширотном направлении и осложненную двумя вершинами (Рисунок 55).

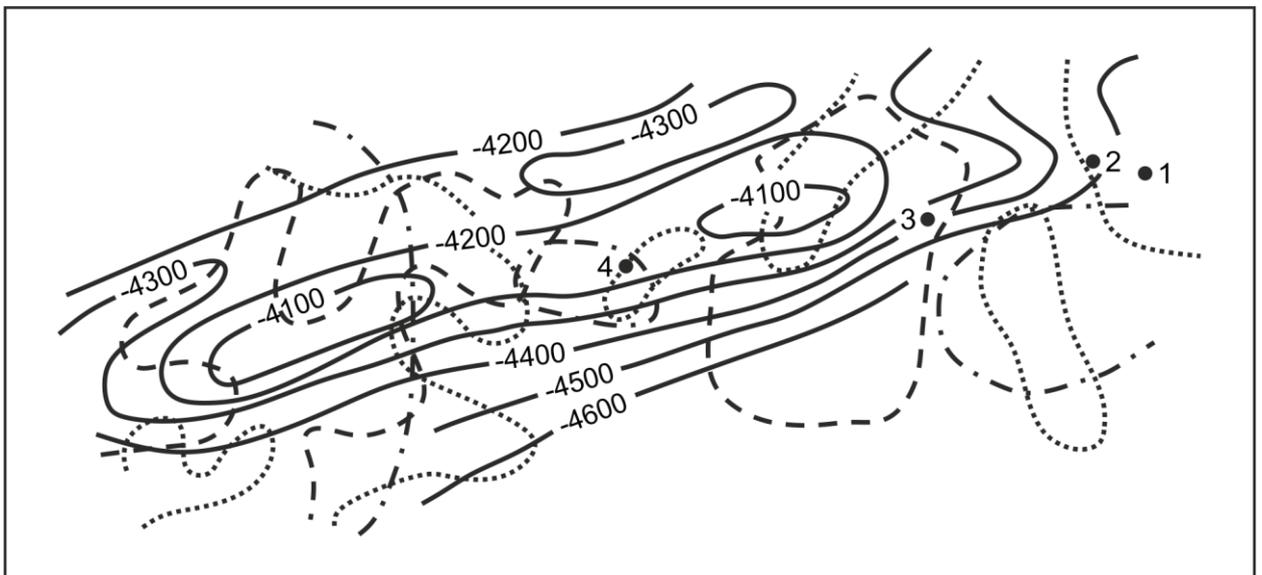


Рисунок 55. Схема распределения геолого-геофизических данных на Петропавловской площади [235]: 1—изогипсы отражающего горизонта по подошве карбонатных отложений верхнего девона; 2—зоны максимальной газонасыщенности суммы тяжелых углеводородов в приповерхностных отложениях; 3—зоны максимального содержания мельниковита в приповерхностных отложениях; 4—зоны минимального содержания марганца в приповерхностных отложениях; 5—геохимические скважины. Масштаб 1:100 000.

Глубокое бурение на площади отсутствует. По отражающему горизонту P_3 (подошва верхнедевонских карбонатных отложений) амплитуда складки составляет 210 м. В разрезе осадочного чехла здесь по данным сейсморазведки выделяются три литолого-стратиграфических комплекса: подсолевой, солевой и надсолевой. К ним преимущественно относятся карбонатные отложения девонского, каменноугольного и раннепермского возраста. Вскрытая бурением на соседних

площадях толщина подсолевого комплекса составляет более 2000 м. Солевой комплекс представлен каменной солью с прослоями доломитов и ангидритами кунгурского яруса нижней перми. Толщина комплекса резко изменяется от сотен метров на севере до нескольких десятков на юге. Надсолевой комплекс сложен терригенными породами пермского, юрского, мелового и неоген-четвертичного возраста. Толщина комплекса увеличивается в южном направлении.

На Петропавловской площади проведен комплекс нефтегазопоисковых геохимических работ [235]. По их результатам выделяются аномалии повышенной концентрации тяжелых УВ, участки повышенного содержания мельниковита и зоны минимальной концентрации марганца (см. рисунок 55).

В ходе интерпретации результатов геохимической съемки встал вопрос о генезисе обнаруженных аномалий. Для ответа на вопрос проведены лабораторные эксперименты по образцам керна, отобранным через 10 м из четырех малоуглубинных скважин в интервале глубин 0–160 м [164]. Результаты экспериментов представлены ниже (Рисунок 56).

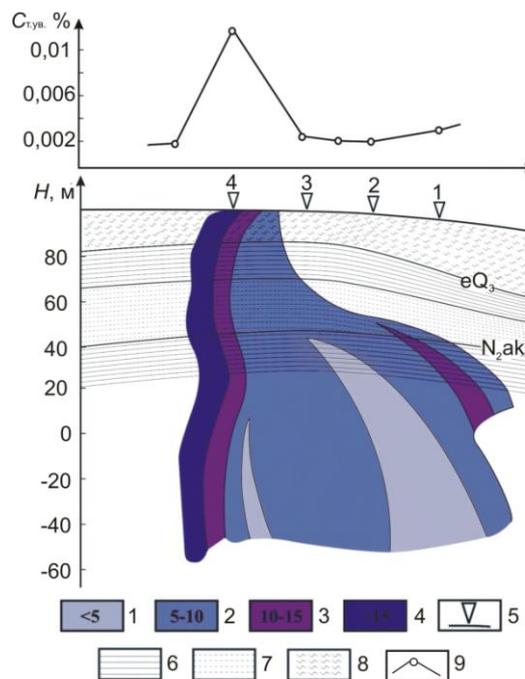


Рисунок 56. Результаты лабораторных экспериментов по образцам керна Петропавловской площади: 9– распределение суммы тяжелых углеводородов в приповерхностных отложениях [235]. Прочие усл. обозн. см. рисунок 20.

Из рисунка видно, что ореолы Mn в подвижной форме имеют сложную структуру. На глубинах 140–160 м распространение ореола ограничено расположением скважин, и его размеры резко уменьшаются в интервале 0–60 м. При этом аномалия повышенных значений концентрации Mn раскрывается западнее скважины № 4, что говорит, по-видимому, о глубинной природе поверхностных аномалий УВ. В связи с этим наиболее перспективной в нефтегазопроисковом отношении следует считать западную часть Петропавловской площади [174].

Таким образом, приведенный материал прямо и непосредственно указывает на наличие следа УВ, мигрирующих из глубины к земной поверхности. Данные следы хорошо коррелируются на глубине, местами образуя отдельные, не дошедшие до поверхности аномалии подвижных форм нахождения Mn. Полученные материалы свидетельствуют о высокой эффективности способа геоэлектрохимического анализа элементного состава в ходе изучения зоны гипергенеза.

Полученные материалы позволяют дать достаточно обоснованную интерпретацию выделенных ранее аномалий как углеводородного, так и неуглеводородного характера.

4.2. Связь распределения поверхностных геоэлектрохимических аномалий с глубинами залегания и поперечными размерами изучаемых структур

Завершающим этапом нефтегазопроисковых работ является проведение лабораторных экспериментов по образцам поверхностных отложений, отобранным над месторождениями УВ с глубины 0,4–0,5 м.

Рассмотрим результаты, полученные на Королевском месторождении нефти, расположенном на юго-востоке Прикаспийской впадины в пределах Каратон-Тенгизской зоны (КТЗ) поднятий. Определяющую роль в выборе данного месторождения для проверки разработанного способа геоэлектрохимического анализа элементного состава перекрывающих отложений сыграла типичность геологических условий формирования месторождения и его высокая геолого-геофизическая изученность.

Геологическому строению и истории развития Прикаспийской впадины посвящено значительное количество работ [91, 131, 184 и др.]. В юго-восточном сегменте Прикаспийской впадины и КТЗ выделяются поднятия, сформировавшиеся в конце среднего девона, представленные рифогенными постройками: Каратонское, Пустынное, Тенгизское, Королевское и др. [95]. Рифогенные отложения перекрыты плотными глинистыми известняками раннепермского возраста, которые образуют своего рода «запирающий слой», надежно запечатывая потенциальные резервуары.

По данным [226], Королевское рифогенное поднятие выделяется по горизонту Π_1 (оконтуривает ее изогипсой — 4800 м), амплитуда в критическом северном направлении составляет 800 м (Рисунок 57) и представляет собой брахиантиклиналь размером $4,5 \times 8,5$ км. На площади пробурены восемь скважин. Из скважин № 8, 9, 10 получены промышленные притоки нефти.

Породы терригенного комплекса палеозойского возраста на площади бурением не вскрыты, а по данным сейсморазведки залегают относительно спокойно. Обращает на себя внимание различная литологическая характеристика артинских пород, слагающих «запирающий слой». Данные отложения в скважине № 9 сложены типичными для Королевской площади слабопроницаемыми глинистыми известняками. Артинские породы, вскрытые скважиной № 10, по возрасту и по наличию в них доломитов должны были относиться к «запирающему слою», однако ввиду отсутствия глинистости они фактически наращивают этаж нефтегазоносности. Породы «запирающего слоя» постепенно выклиниваются по направлению к своду структуры.

Рифогенные образования морфологически хорошо выражены в рельефе отражающей границы Π_1 , приуроченной к базальному ангидриту артинского возраста. Амплитуда рифогенных построек достигает 600–1000 м.

Отложения надсолевого пермско-триасового комплекса залегают в дислоцированной форме в межкупольных мульдах.

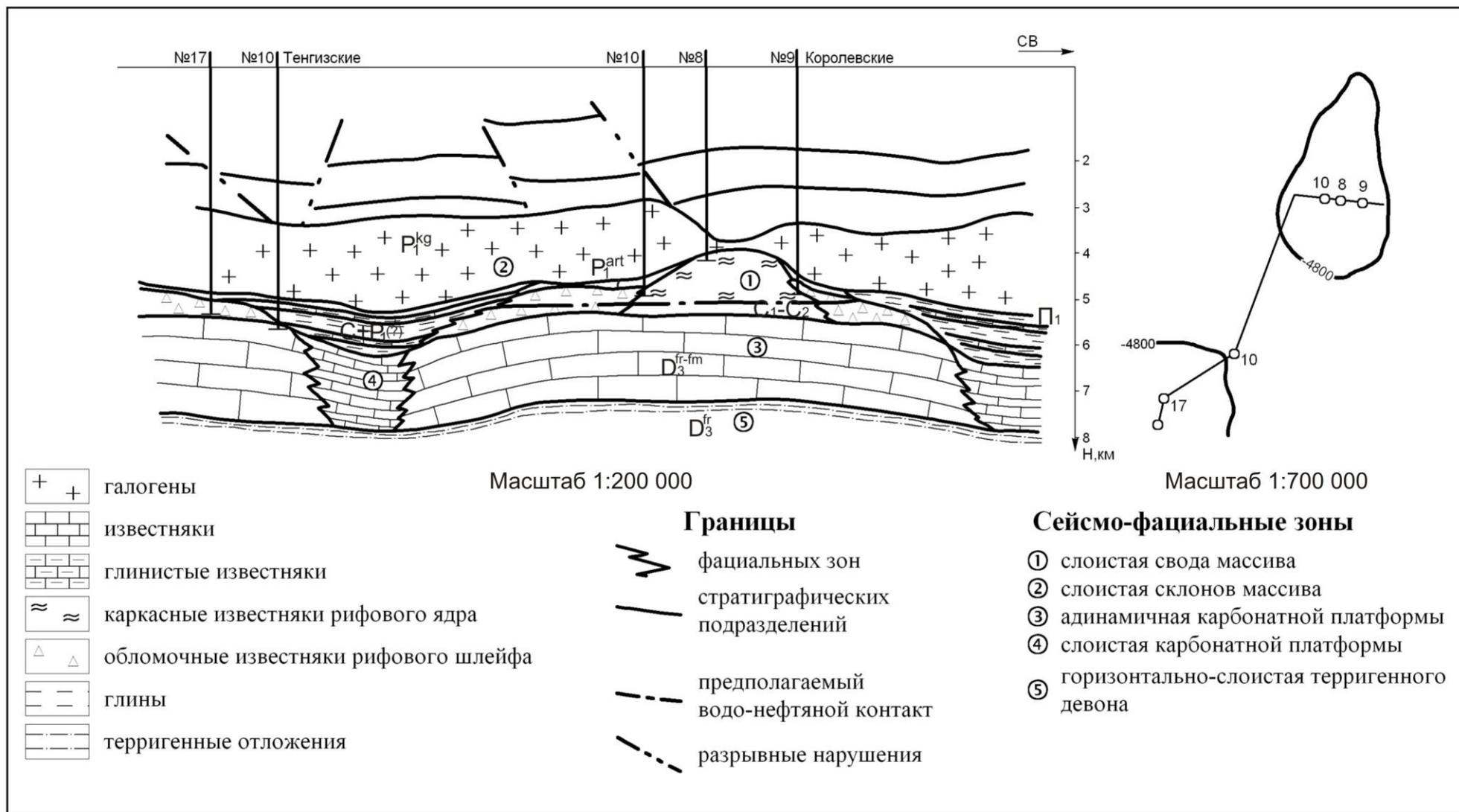


Рисунок 57. Литофациальная модель Королевского поднятия [226].

Породы юрского, мелового и палеогенового возраста залегают более спокойно, влияние соляно-купольной тектоники проявляется, главным образом, в наличии линейных дизъюнктивных нарушений типа сбросов над гребнями вытянутых крыльев соляных куполов. В разрезе этого комплекса преобладают терригенные отложения, лишь в средней части волжского яруса и неокме присутствуют карбонаты.

Лабораторные эксперименты выполнены по шести профилям, пересекающим структуру в широтном направлении. На анализ отбирались образцы из поверхностного слоя с глубины 0,4–0,5 м. Непосредственно в контуре нефтегазоносности месторождения располагалось семь геохимических пикетов (11, 12, 13, 17, 18, 19, 21).

Остальные 17 пикетов вынесены за контур нефтегазоносности [95]. По результатам эксперимента были построены схемы распределения концентрации микроэлементов до ($C_{исх.}$) и после электрообработки образцов, как их суммарного содержания ($C_{ток}$) на электродах (Рисунки 58–65). Верификация результатов проводилась путем сопоставления схем распределения значений концентрации микроэлементов, построенных по исходным данным (данные литогеохимических работ) со схемами, построенными после пропускания тока. Обращает на себя внимание перераспределение значений концентрации относительно контура нефтеносности месторождения после электрообработки образцов.

Например, на схеме распределения значений исходной концентрации Ti (см. рисунок 58) наблюдается довольно спокойное распределение по площади. Видно лишь плавное изменение значений концентрации от периферии к центру залежи от $80 \cdot 10^{-3} \%$ до $200 \cdot 10^{-3} \%$. В восточной части исследуемой площади выявлено некоторое увеличение значений концентрации Ti до $200 \cdot 10^{-3} \%$.

Совершенно иная картина распределения значений концентрации Ti наблюдается на схеме после пропускания электрического тока (см. рисунок 59). В целом, значения $C_{ток} Ti$ изменяются от $140 \cdot 10^{-3} \%$ геоэлектрохимический пикет (ПК) 1 до $400 \cdot 10^{-3} \%$ (ПК 12). Центральной части залежи УВ соответствует зона повышенных значений $C_{ток} Ti$, ооконтуренная изолинией $300 \cdot 10^{-3} \%$.

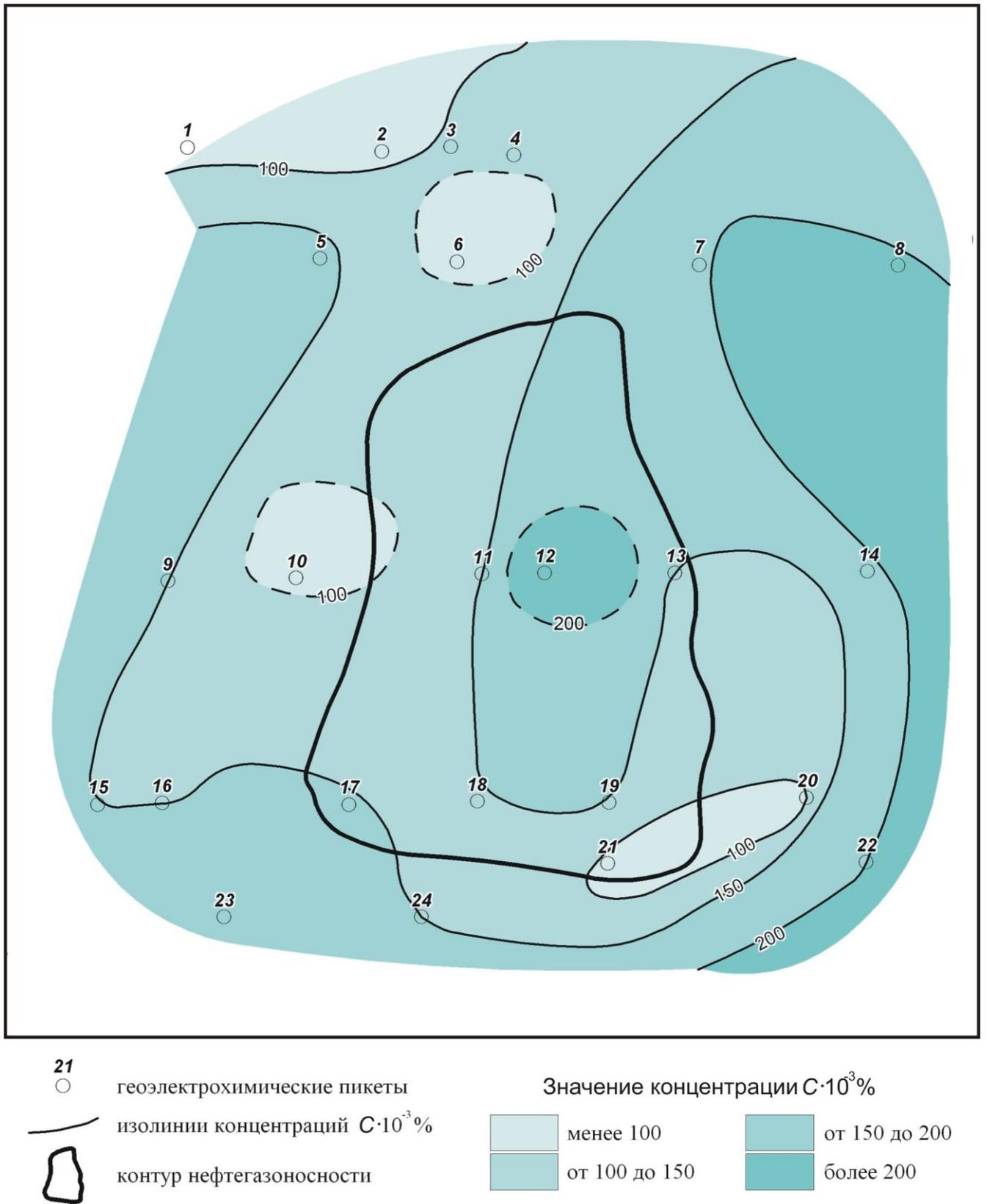


Рисунок 58. Распределение значений исходной концентрации T_i по данным литогеохимических работ по образцам поверхностных отложений на примере Королёвской площади. Масштаб 1:250 000.

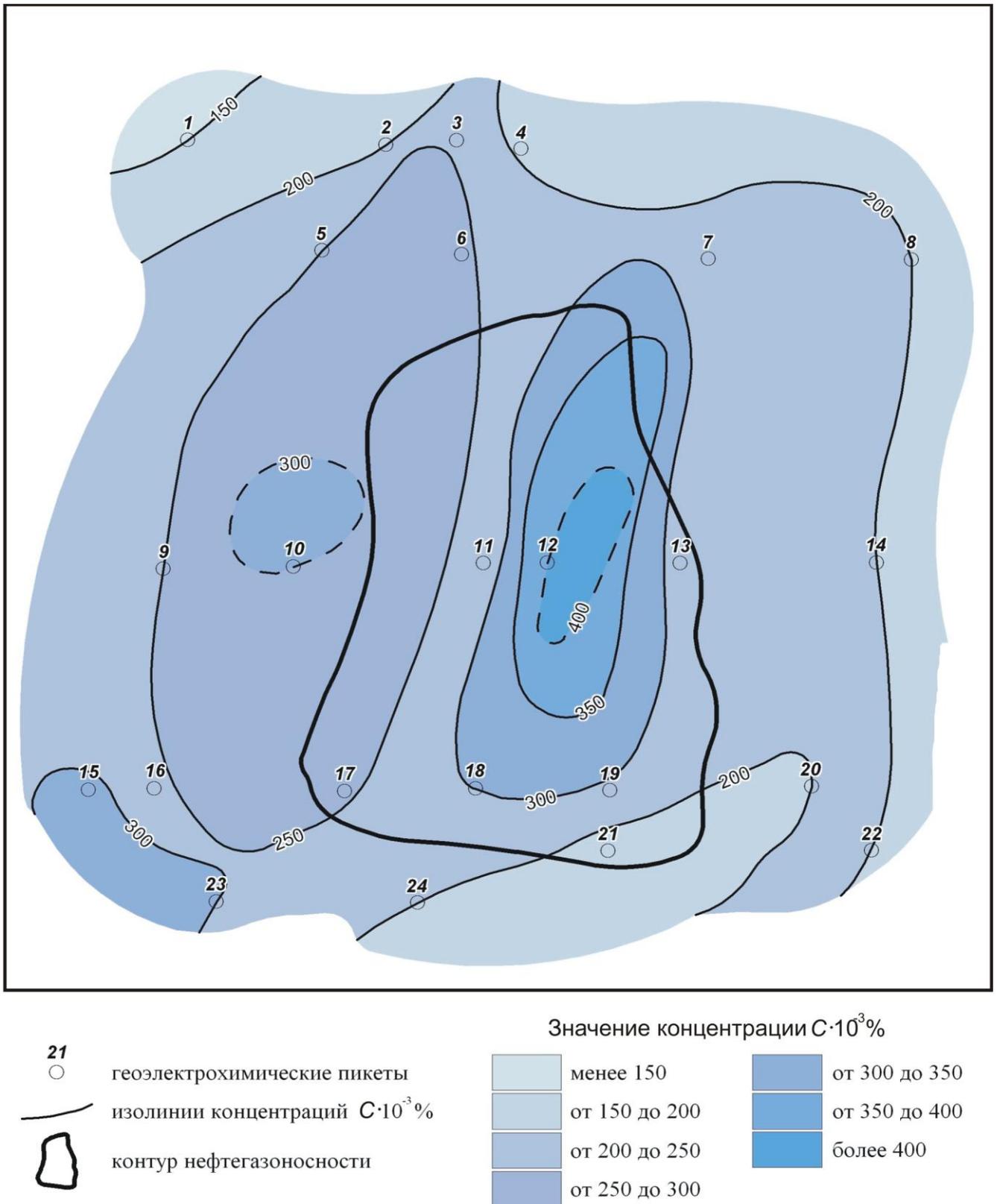


Рисунок 59. Распределение значений концентрации Ti после пропускания электрического тока по результатам анализа элементного состава образцов поверхностных отложений на примере Королевской площади. Масштаб 1:250 000.

На схеме распределения значений исходной концентрации Pb (см. рисунок 60) наблюдается незначительное «сползание» к югу от центра структуры максимального содержания этого элемента $0,75 \cdot 10^{-3}$ %. В пределах центральной части Королевской структуры значительных аномалий $C_{исх. Pb}$ не наблюдается.

После пропускания тока в распределении $C_{ток Pb}$ можно выделить замкнутые аномалии значений концентрации Pb в юго-западной части структуры (см. рисунок 61). Значения концентрации в этом случае превышают значения концентрации до пропускания тока на тех же пикетах и равны $1,0-1,7 \cdot 10^{-3}$ %. Интересен факт увеличения значений концентрации на юго-западе исследуемой площади. Здесь по изолинии $1,0 \cdot 10^{-3}$ % намечается зона повышенных значений концентрации (ПК 15).

На схеме значений исходной концентрации Ni (см. рисунок 62) выявлена аномалия в $6-10 \cdot 10^{-3}$ %, несколько смещенная к северо-востоку от центра залежи. В юго-западной части структуры наблюдается недооконтуренный с востока участок повышенных значений концентрации (ПК 14, ПК 22). Аномалии значений концентрации Ni, выявленные на исходной схеме, заметнее проявляются на схеме распределения значений концентрации Ni после пропускания тока (см. рисунок 63). Центральной части структуры соответствуют замкнутые аномалии значений $10-12 \cdot 10^{-3}$ %. Изолиния значений $C_{ток Ni}$ $8-10 \cdot 10^{-3}$ % раскрывается в юго-восточном направлении. В юго-западной части Королевской структуры отмечается зона повышенных значений $C_{ток Ni}$ $8-12 \cdot 10^{-3}$ % (ПК 15, ПК 16).

В распределении значений исходной концентрации меди (см. рисунок 64) в пределах исследуемой структуры аномалий не наблюдается. Как краевая, так и центральная части структуры характеризуются значениями $C_{исх. Cu}$ $2-4 \cdot 10^{-3}$ %. После пропускания тока по площади наблюдается аномальная зона повышенных $C_{ток Cu}$ меди, оконтуренная изолинией $6 \cdot 10^{-3}$ % (см. рисунок 65).

Выявленная тенденция в распределении значений концентрации Ti, Pb, Ni, Cu до и после пропускания тока находит подтверждение в распределении значений суммарной концентрации по этим элементам.

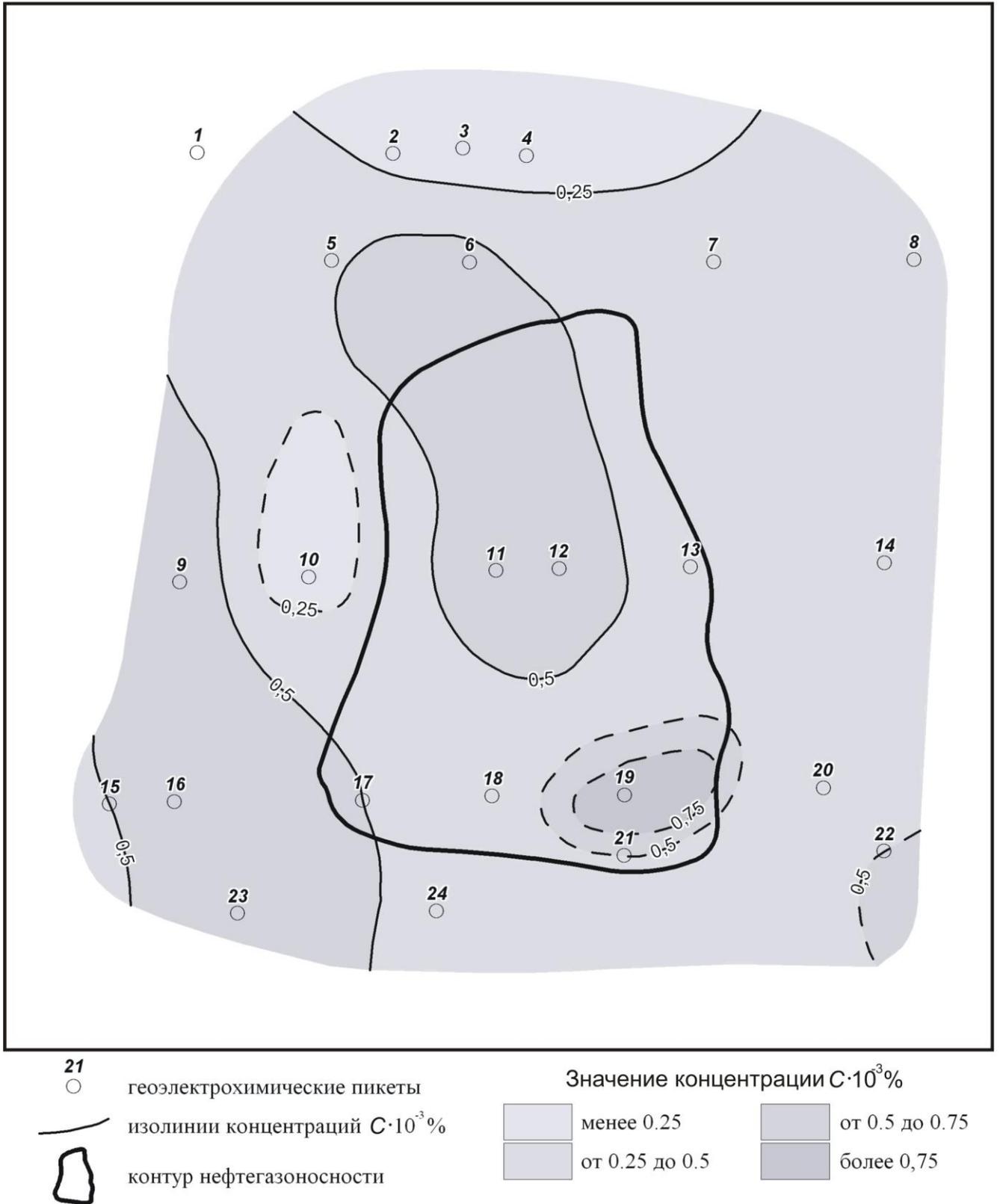


Рисунок 60. Распределение значений исходной концентрации Pb по данным литогеохимических работ по образцам поверхностных отложений на примере Королевской площади. Масштаб 1:250 000.

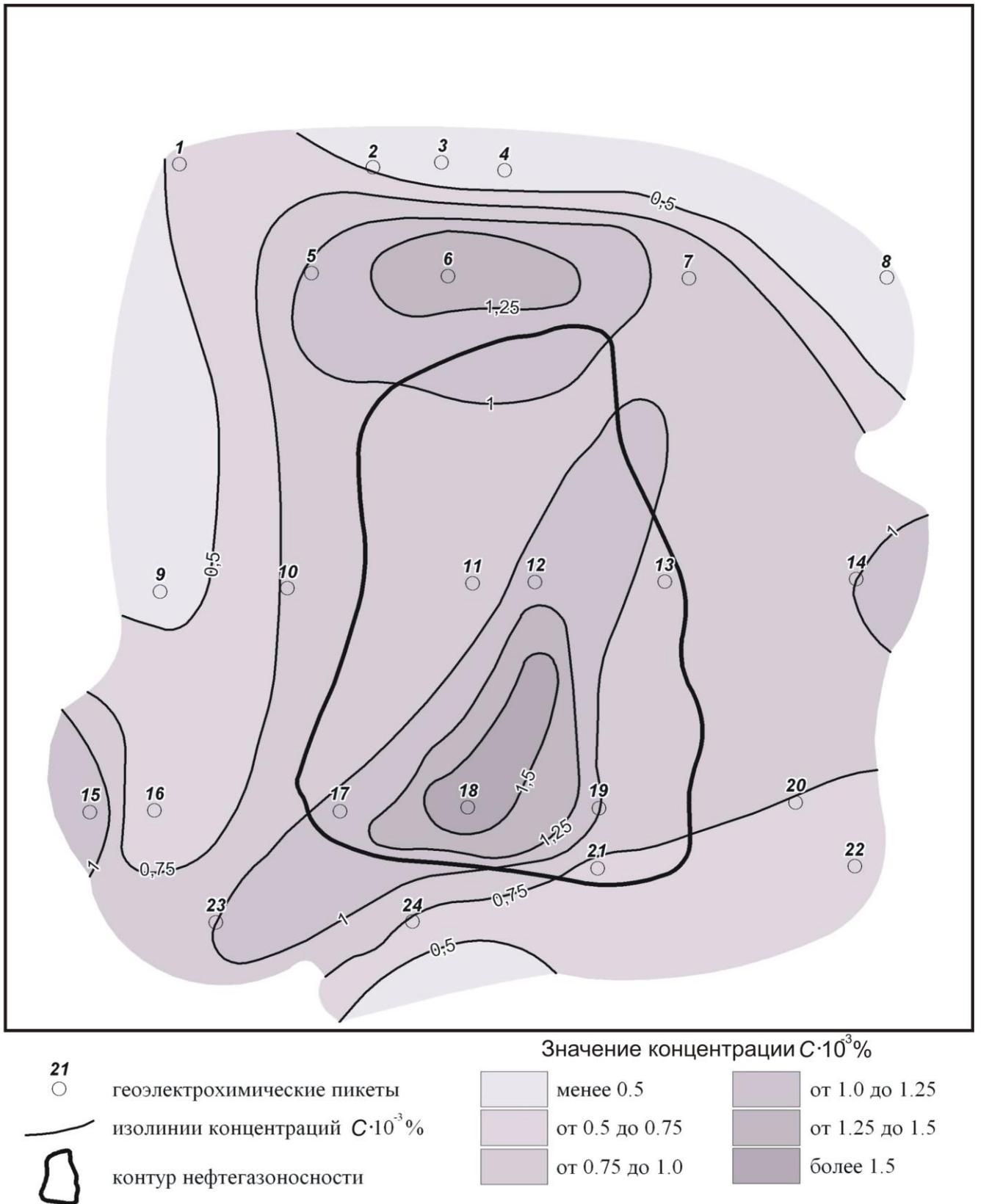


Рисунок 61. Распределение значений концентрации Pb после пропускания электрического тока по результатам анализа элементного состава образцов поверхностных отложений на примере Королевской площади. Масштаб 1:250 000.

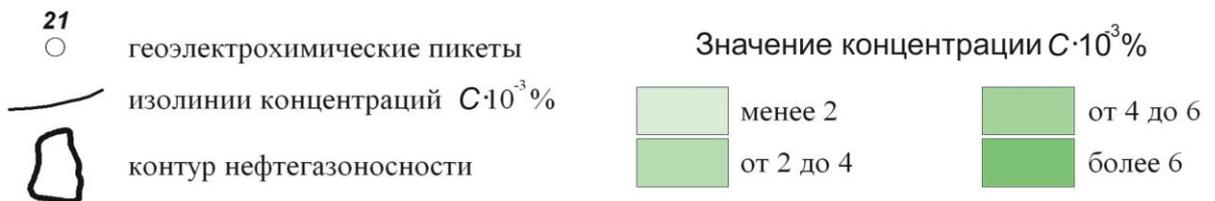
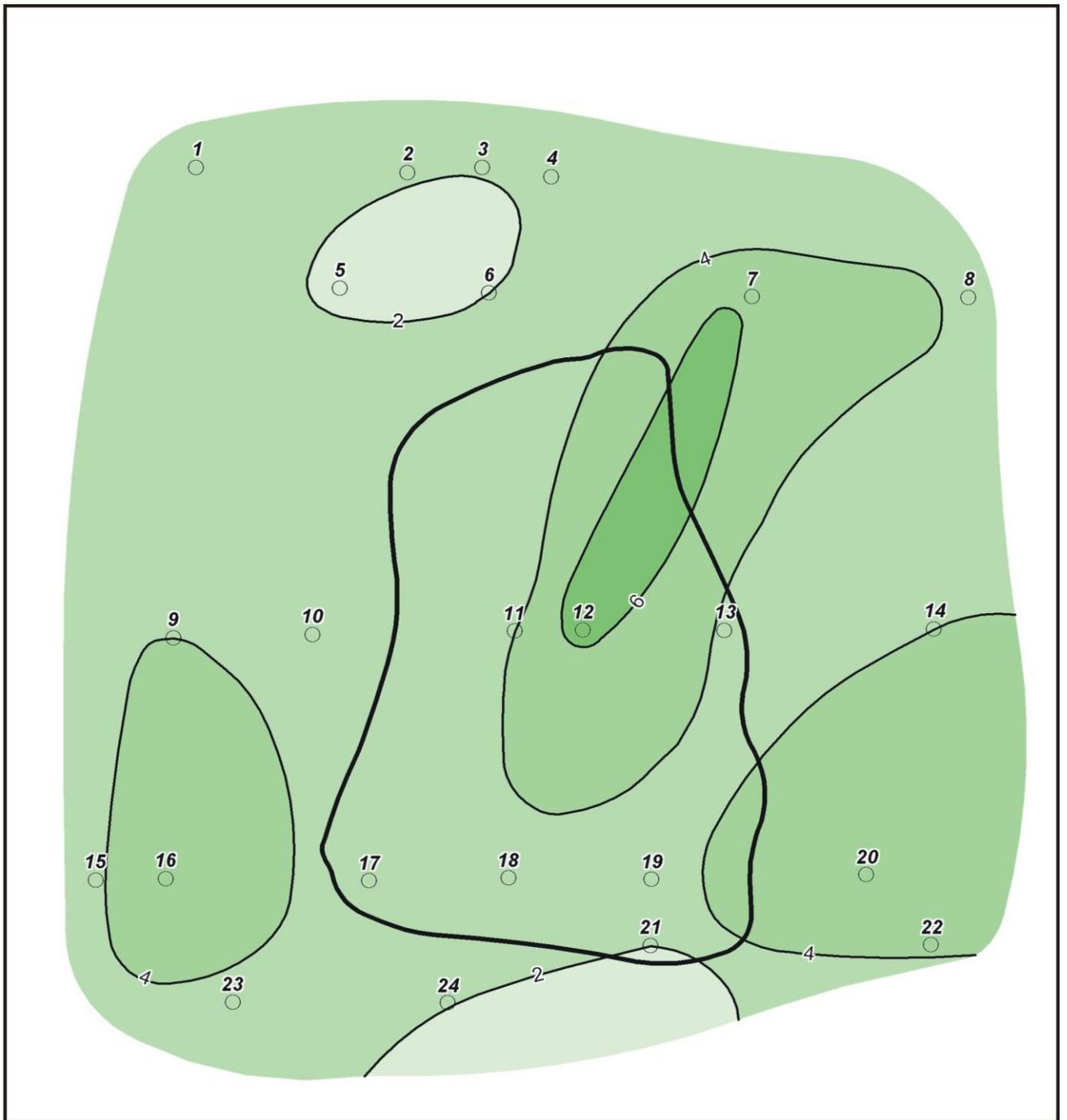


Рисунок 62. Распределение значений исходной концентрации Ni по данным литогеохимических работ по образцам поверхностных отложений на примере Королевской площади.
Масштаб 1:250 000.

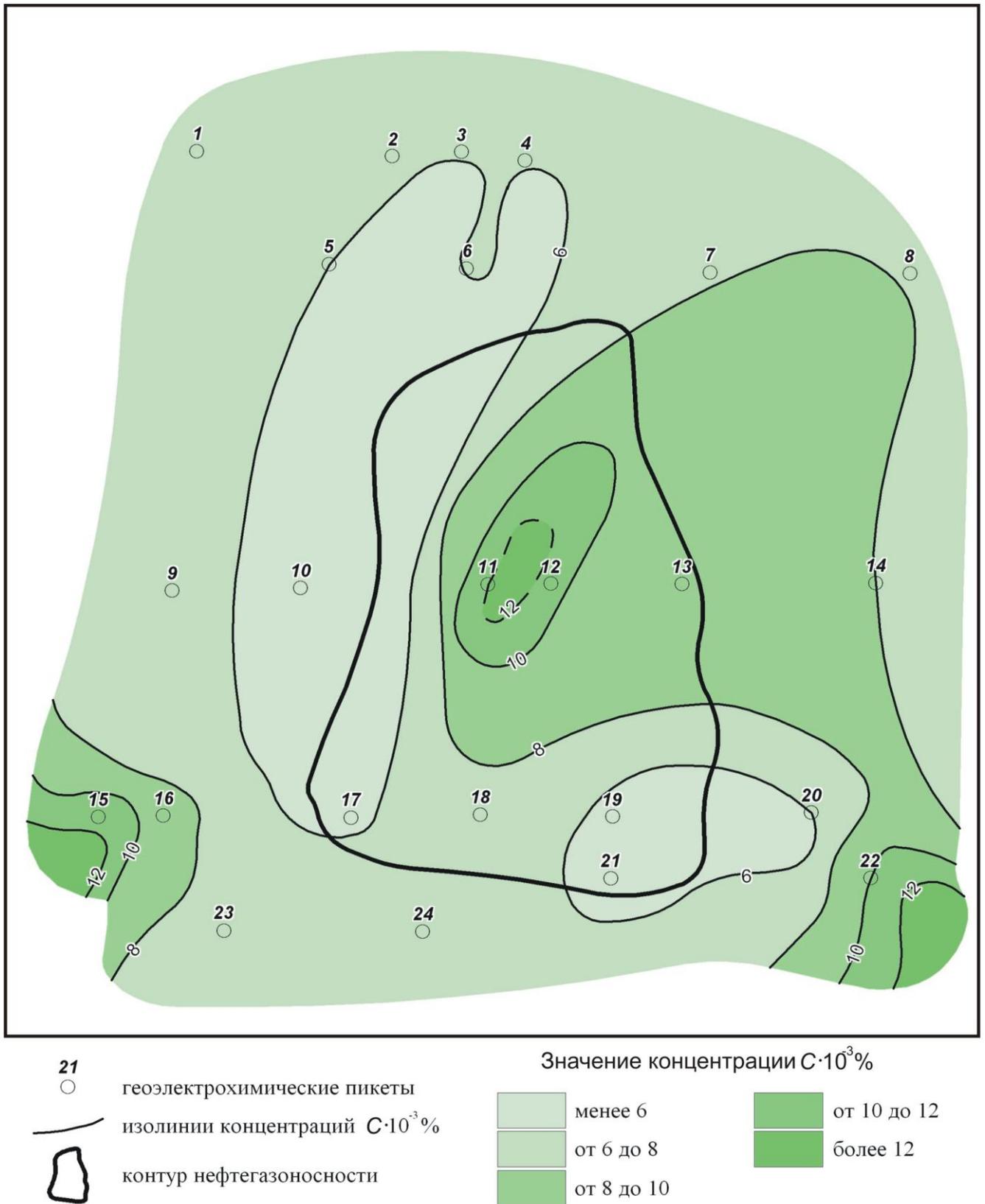


Рисунок 63. Распределение значений концентрации Ni после пропускания электрического тока по результатам анализа элементного состава образцов поверхностных отложений на примере Королевской площади. Масштаб 1:250 000.

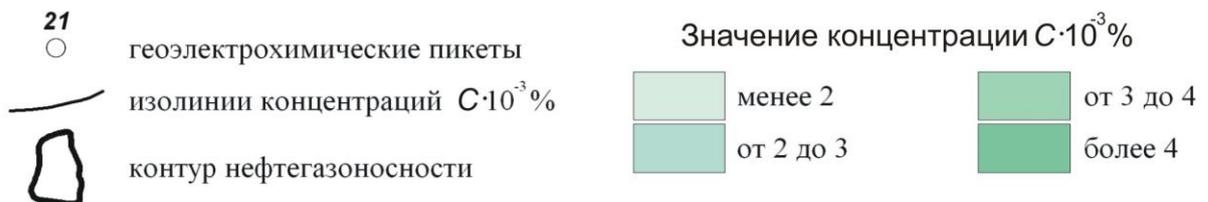
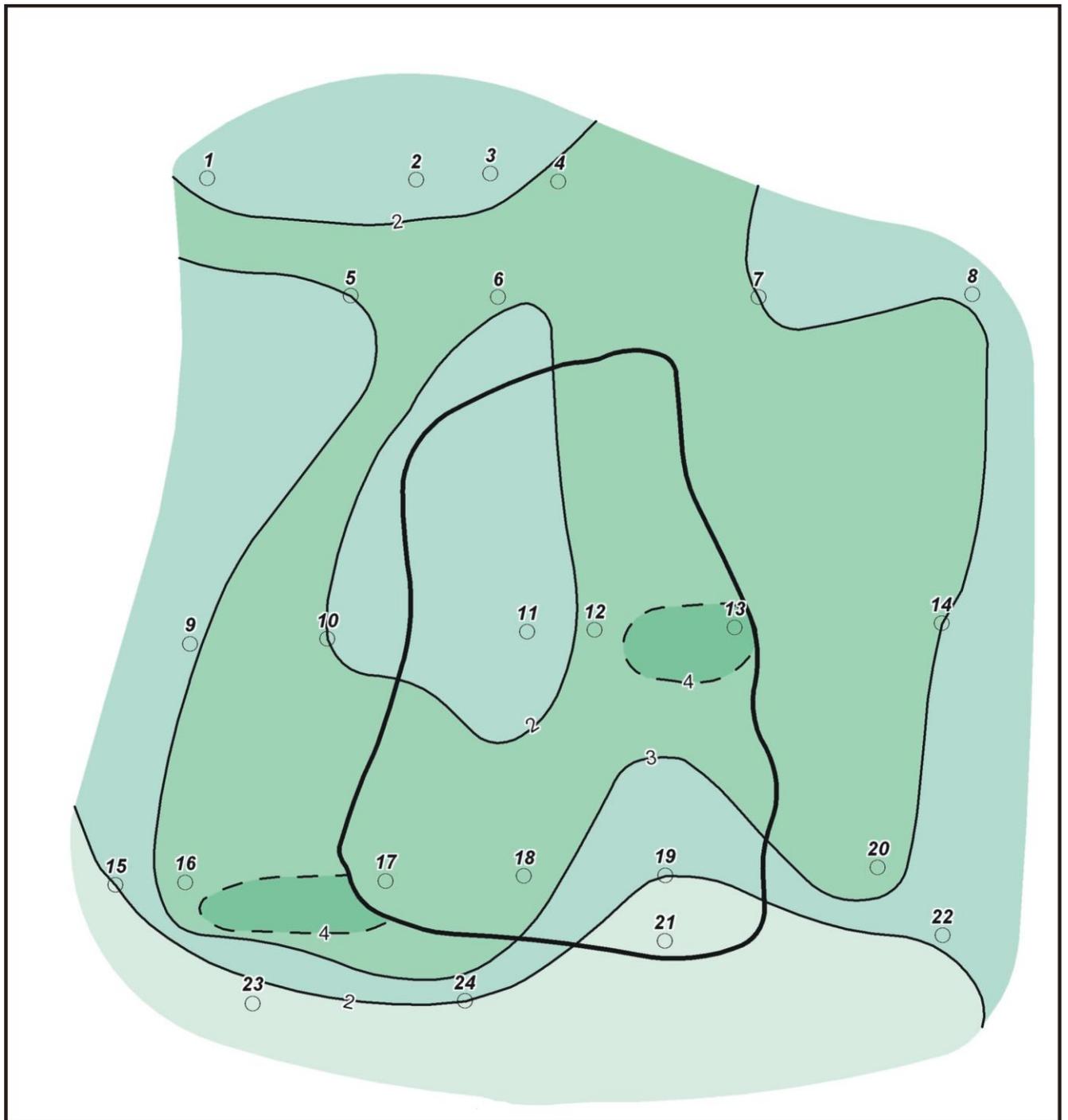


Рисунок 64. Распределение значений исходной концентрации C_i по данным литогеохимических работ по образцам поверхностных отложений на примере Королевской площади. Масштаб 1:250 000.

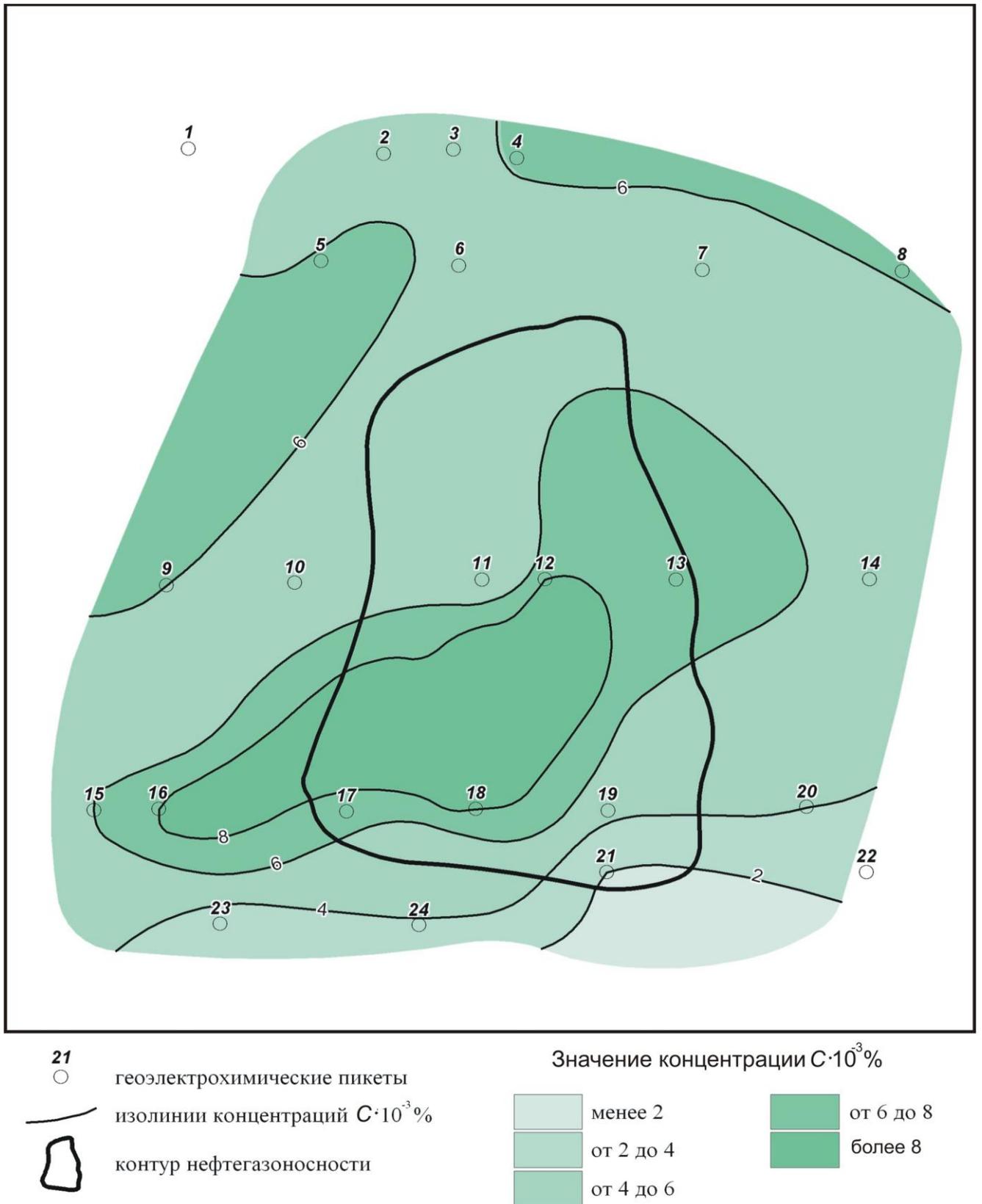


Рисунок 65. Распределение значений концентрации C_{Si} после пропускания электрического тока по результатам анализа элементного состава образцов поверхностных отложений на примере Королевской площади. Масштаб 1:250 000.

В пределах исследуемой территории наблюдается плавное нарастание значений суммарной концентрации $C_{исх\ сум}$ от $100 \cdot 10^{-3} \%$ на северо-западе структуры до $200 \cdot 10^{-3} \%$ – на юго-востоке и в центре месторождения (Рисунок 66). После пропускания тока наблюдается значительное изменение в распределении значений суммарной концентрации элементов $C_{ток\ сум}$ (Рисунок 67). Например, в пределах контура нефтегазоносности отмечается замкнутая аномалия повышенных значений суммарной концентрации, оконтуренная изолинией $C_{ток} 400 \cdot 10^{-3} \%$ и выше (ПК 12). Кроме того, аномальные зоны значений суммарной концентрации отмечаются на юго-западе (ПК 15) и западе исследуемой площади (ПК 10).

Интересным является распределение на исследуемой площади значений концентрации стронция. В отличие от распределения Ti, Pb, Ni, Cu наибольшие значения $C_{исх. Sr}$ в $100 \cdot 10^{-3} \%$ обнаруживаются по краям контура нефтегазоносности на пикетах 5, 6, 7, 8, 10, 13, 14, 19, 23, 24 (Рисунок 68). Аномальная зона пониженных значений $C_{исх. Sr}$ оконтуривается изолинией $60 \cdot 10^{-3} \%$ (ПК 16) и несколько смещена в юго-западном направлении от центра структуры.

Особенности распределения концентрации Sr на Королевской площади более ярко проявляются после пропускания тока. Аномалия пониженных значений $C_{ток}$ стронция в центральной части структуры составляет $30 \cdot 10^{-3} \%$ (ПК 12). Наиболее интенсивные аномалии повышенных значений $C_{ток}$ стронция приурочены к краевым частям площади (Рисунок 69), где достигают $200\text{--}300 \cdot 10^{-3} \%$ (ПК 4, 5, 6, 8, 10, 13, 19, 21) и встречаются на северо-западе и востоке месторождения.

Отмеченному выше распределению концентрации Sr по площади исследований имеются следующие объяснения. Известно [65], что Sr является индикатором солености древних водоемов, поэтому вариации в содержании этого микроэлемента отражают изменение физико-химических условий осадочного бассейна. В нашем случае повышенное содержание Sr совпадает в плане с увеличенными толщинами пород галогенного комплекса кунгура. Факт различного распределения значений концентрации микроэлементов в центральной части Королевской площади побудил построить схему распределения отношений значений концентрации Ti/Sr после пропускания тока (Рисунок 70).

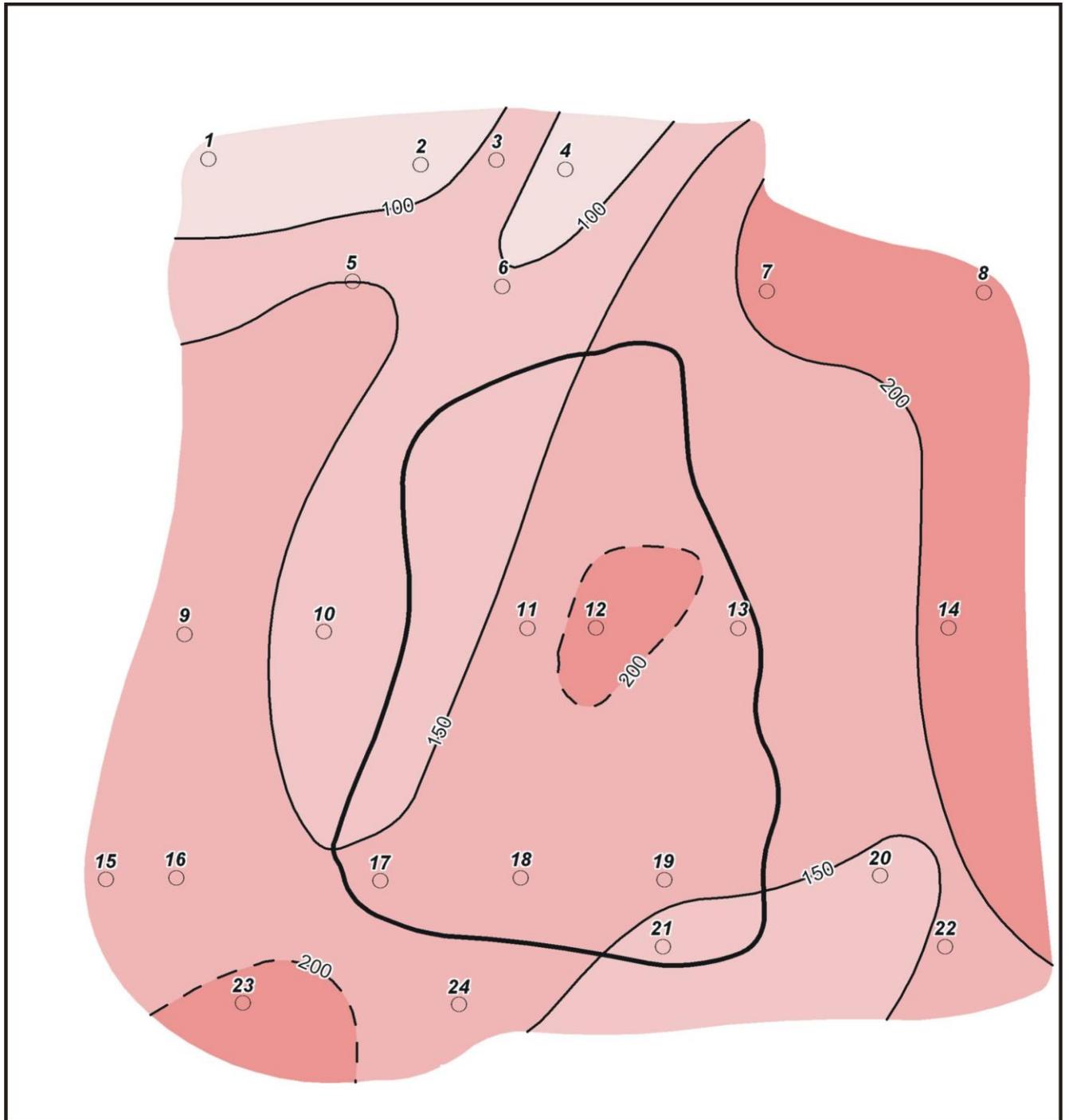


Рисунок 66. Распределение значений исходной суммарной концентрации элементов-индикаторов по данным литогеохимических работ по образцам поверхностных отложений на примере Королёвской площади. Масштаб 1:250 000.

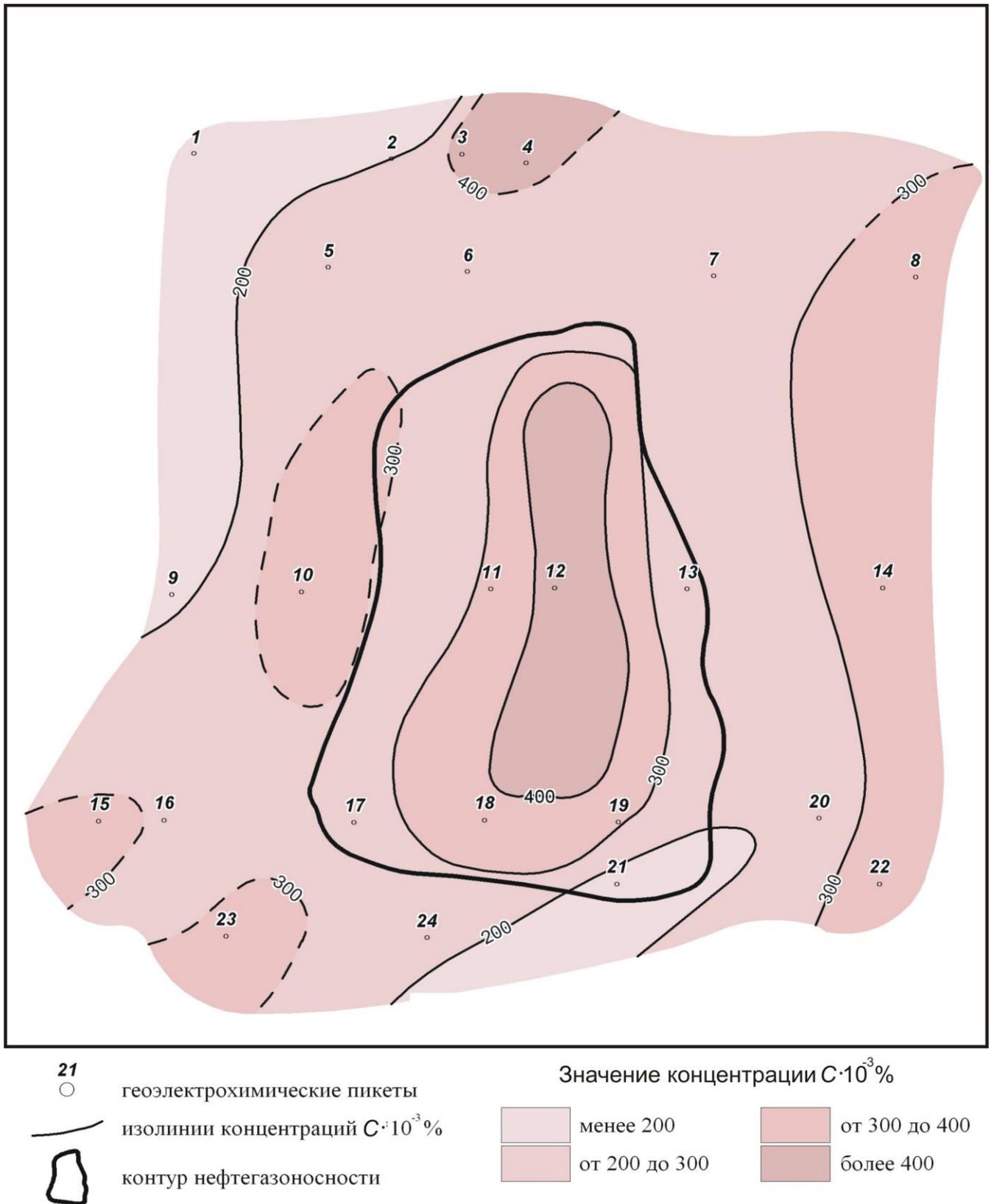


Рисунок 67. Распределение значений суммарной концентрации элементов-индикаторов после пропускания электрического тока по результатам анализа элементного состава образцов поверхностных отложений на примере Королевской площади. Масштаб 1:250 000.

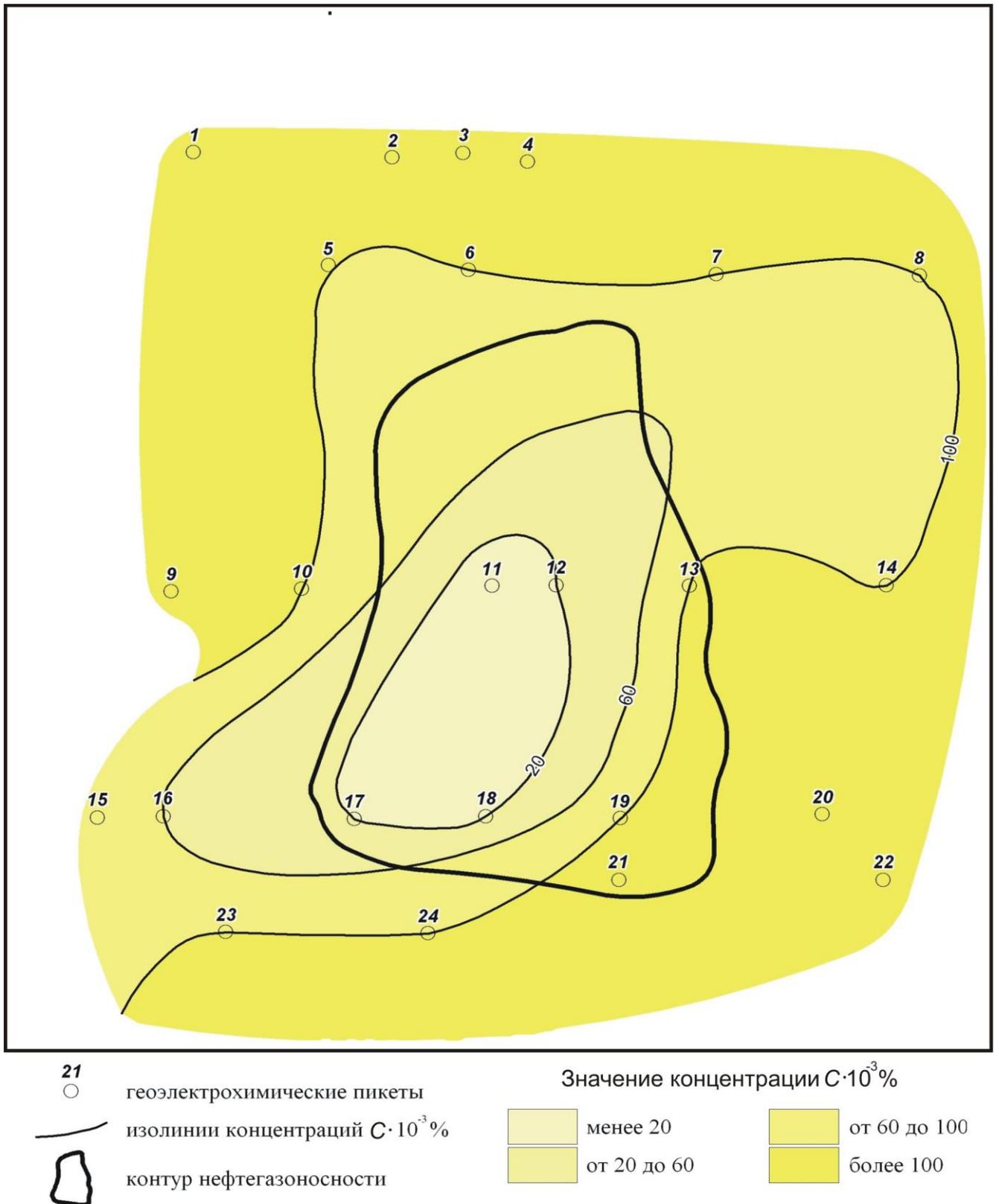


Рисунок 68. Распределение значений исходной концентрации Sr по данным литогеохимических работ по образцам поверхностных отложений на примере Королевской площади.
Масштаб 1:250 000.

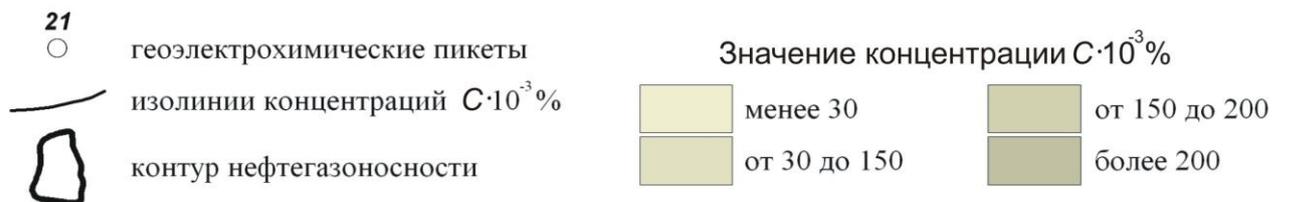
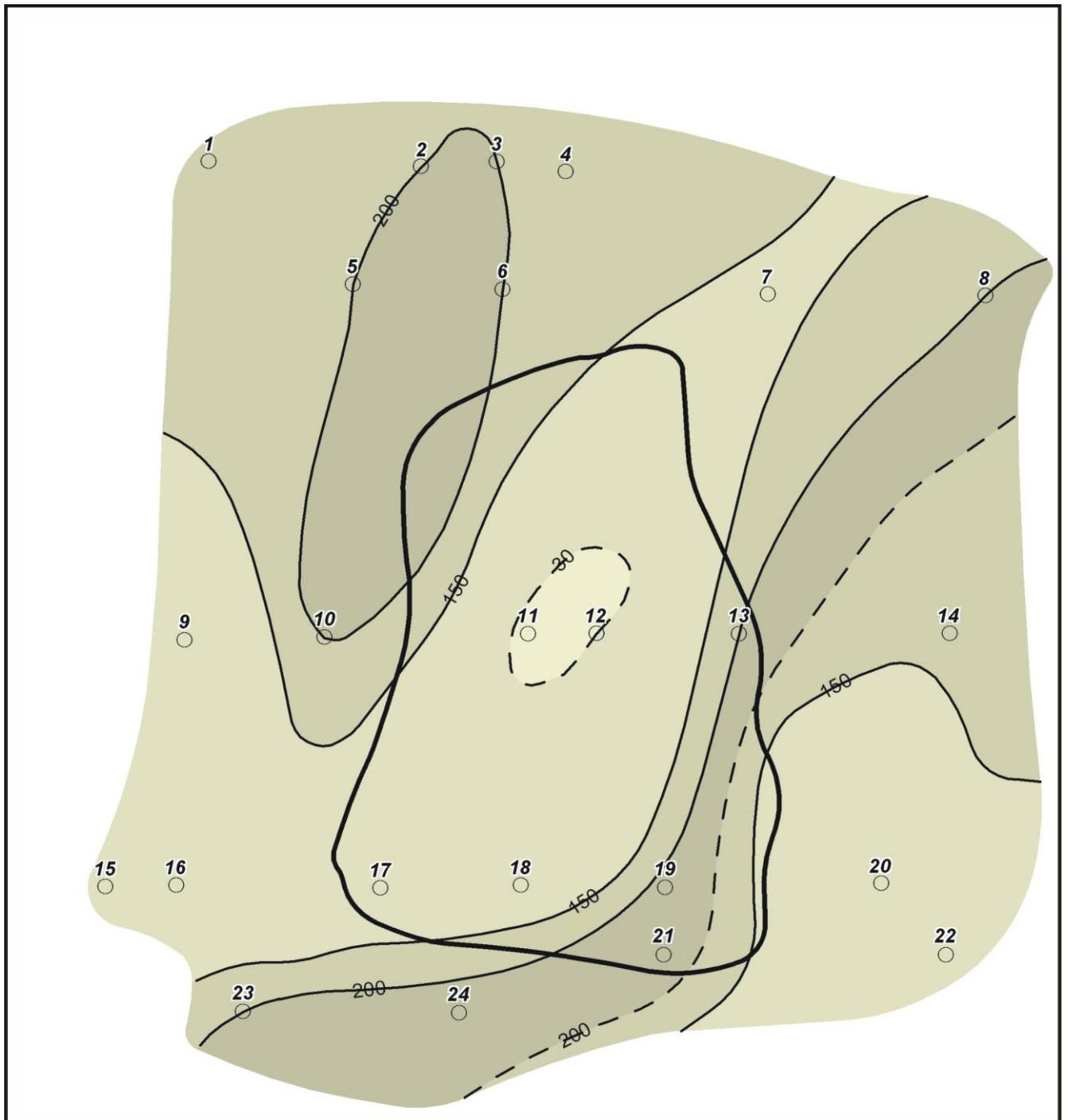
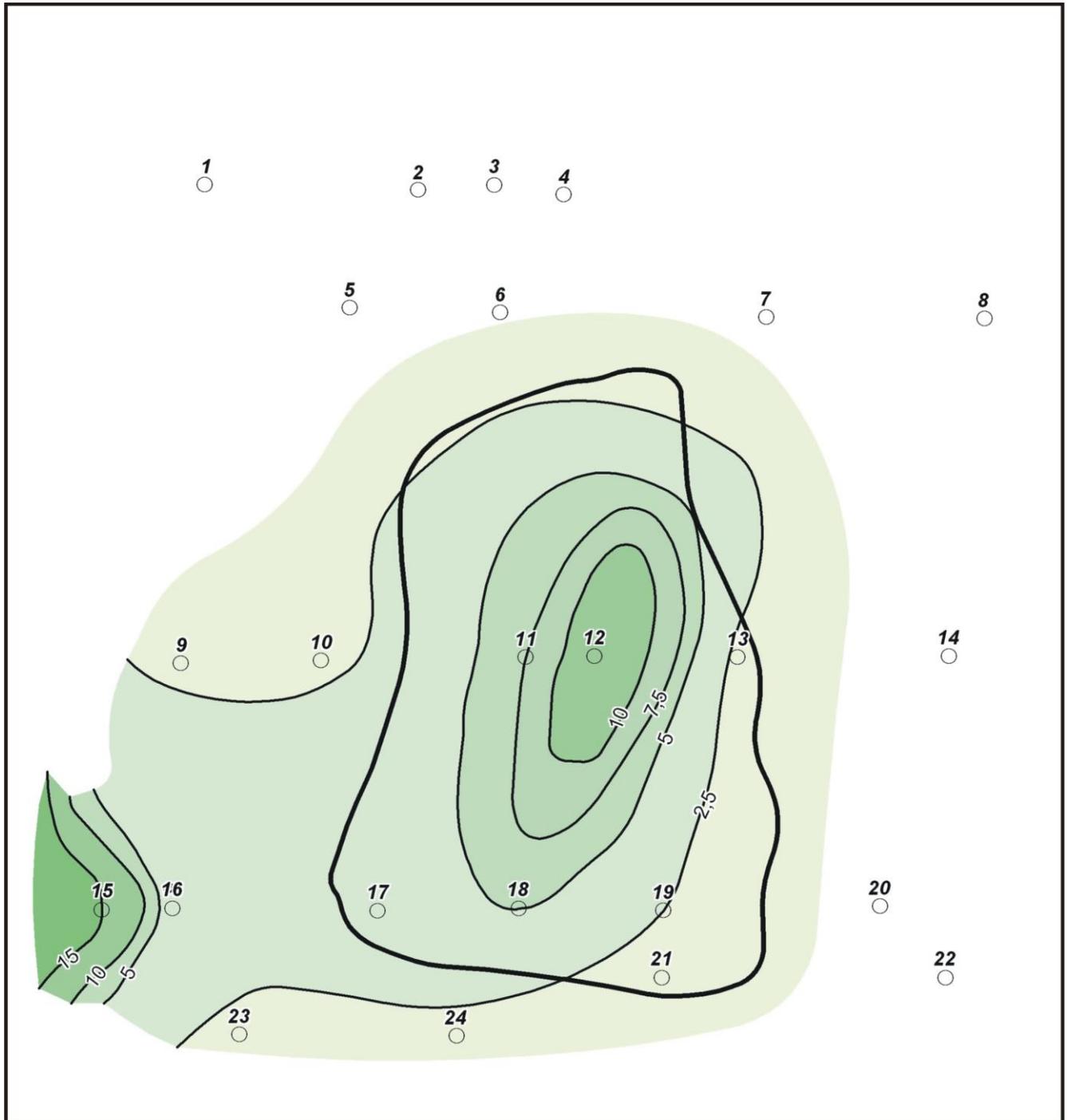


Рисунок 69. Распределение значений концентрации Sr после пропускания электрического тока по результатам анализа элементного состава образцов поверхностных отложений на примере Королевской площади. Масштаб 1:250 000.



- 21
○ геoeлектрохимические пикеты
- изолинии Ti/Sr, отн. ед.
- контур нефтегазоносности

Значение отношения концентраций Ti/Sr, отн. ед.

менее 2,5	от 7,5 до 10
от 2,5 до 5	от 10 до 15
от 5 до 7,5	более 15

Рисунок 70. Распределение отношения значений концентрации Ti / Sr после пропускания электрического тока по результатам анализа элементного состава образцов поверхностных отложений на примере Королевской площади. Масштаб 1:250 000.

На рисунке видно, что центральной части структуры соответствует зона повышенных значений отношения, оконтуренная изолинией 5 отн. ед. Данная аномалия по изолинии 2,5 отн. ед. раскрывается в юго-западном направлении (ПК 9, 10). В этом же направлении четко выделяется аномальная зона повышенных значений отношения Ti/Sr (ПК 15, 16), что позволяет считать данный участок перспективным в нефтегазоносном отношении.

Геологическая интерпретация схем распределения микроэлементов, находящихся в рассеянном состоянии в осадочных породах, затруднительна из-за многообразия контролирующих их факторов. Помимо рассмотренных в 4.1.1. физико-химических факторов, влияющих на образование наложенных ореолов микроэлементов, в работе [84] установлены закономерности между средними концентрациями тяжелых металлов в породах и полеотектоническими условиями их формирования. Так, зонам палеопрогибов соответствуют повышенные значения средней концентрации, а зонам палеоподнятий – пониженные. Поэтому необходимой стала оценка влияния геометрического фактора (глубины залегания, толщины) на распределение значений концентрации элементов-индикаторов по площади. С этой целью был проведен корреляционный анализ результатов лабораторных экспериментов и данных сейсморазведки. Анализировались графики зависимостей значений как отдельной концентрации микроэлементов (Ni, Cu, Ti, Pb, Sr), определенных до и после пропускания электрического тока, так и их суммы ($C_{\text{сум.}}$) от глубины залегания поверхности соли (Рисунок 71), подошвы соли (Рисунок 72), подошвы фланговой запирающей толщи (Рисунок 73) и толщины фланговой запирающей толщи (Рисунок 74).

Из графиков видно, что корреляционная связь между концентрациями элементов-индикаторов до и после электрообработки образцов $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{ток}}$ и геометрическими параметрами перекрывающих отложений (глубиной залегания и толщиной) отсутствует. Коэффициент корреляции не превышает 0,1. Поэтому выявить зависимость в распределении концентрации на площади от глубин залегания не представляется возможным [95].

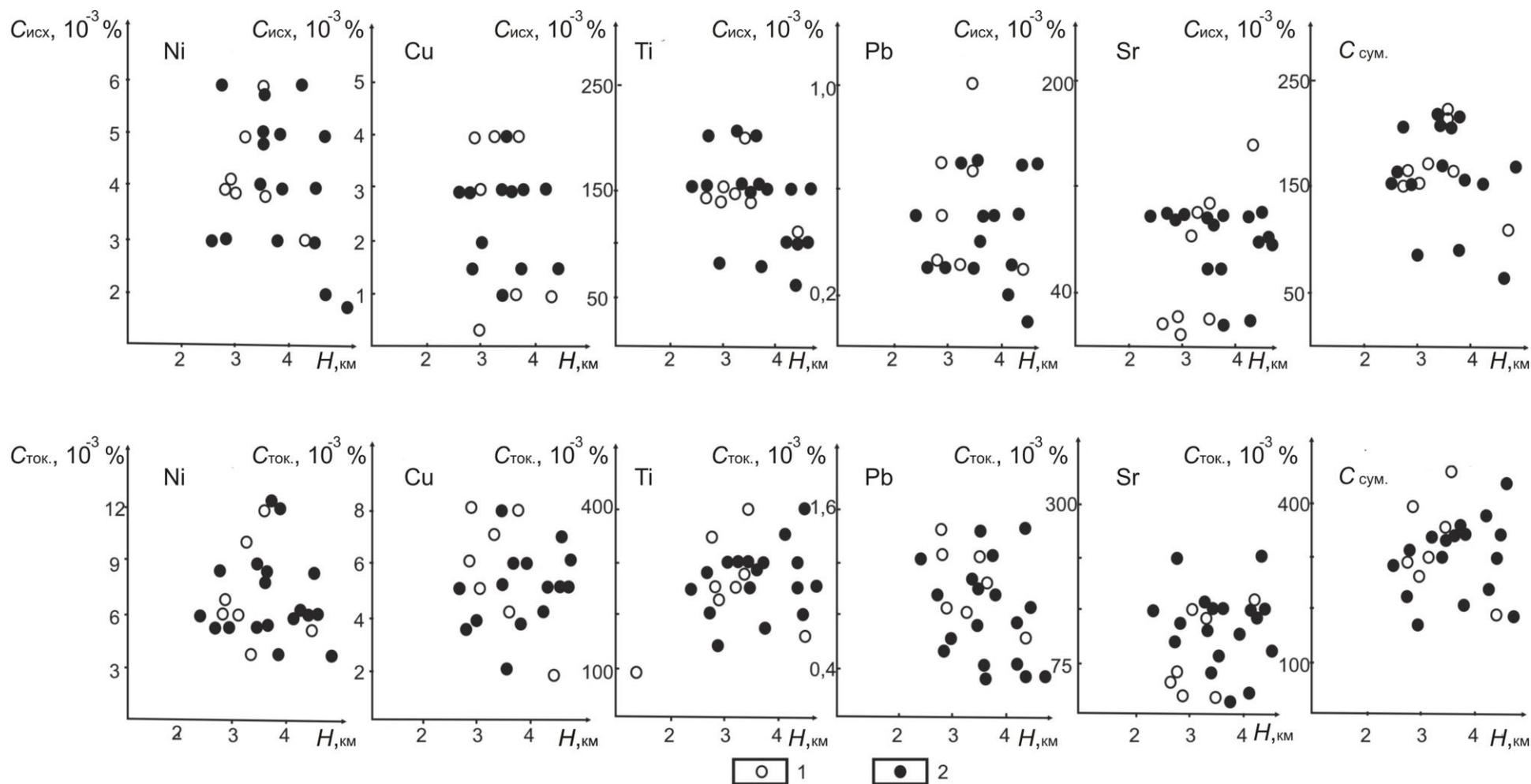


Рисунок 71. Зависимость значений концентрации микроэлементов до и после пропускания электрического тока от глубины залегания поверхности соли: 1 – пикеты, расположенные над месторождением; 2 – то же за контуром.

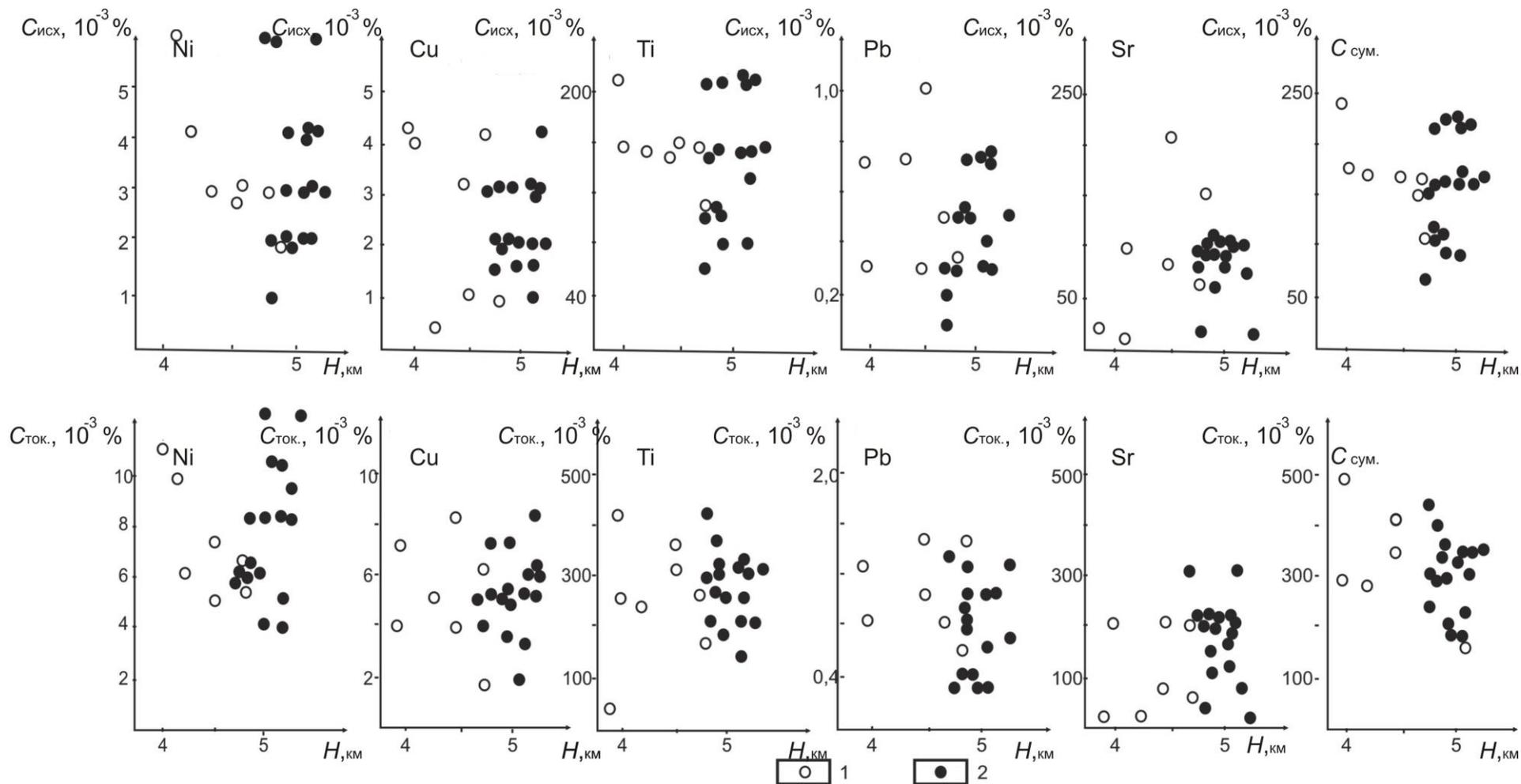


Рисунок 72. Зависимость значений концентрации микроэлементов до и после пропускания электрического тока от глубины залегания подошвы соли. Усл. обозн. см. рисунок 71.

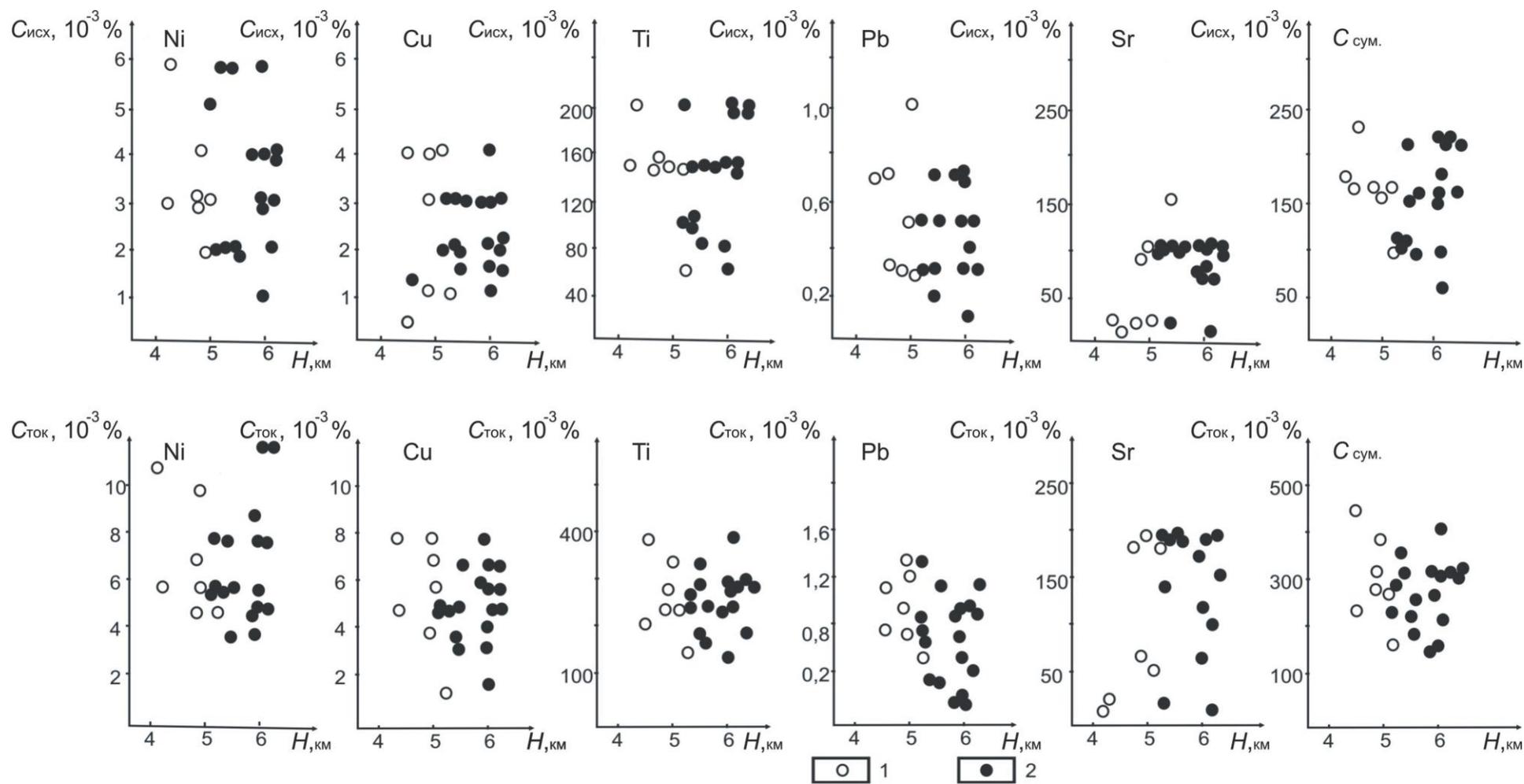


Рисунок 73. Зависимость значений концентрации микроэлементов до и после пропускания электрического тока от глубины залегания подошвы фланговой запирающей толщи. Усл. обозн. см. рисунок 71.

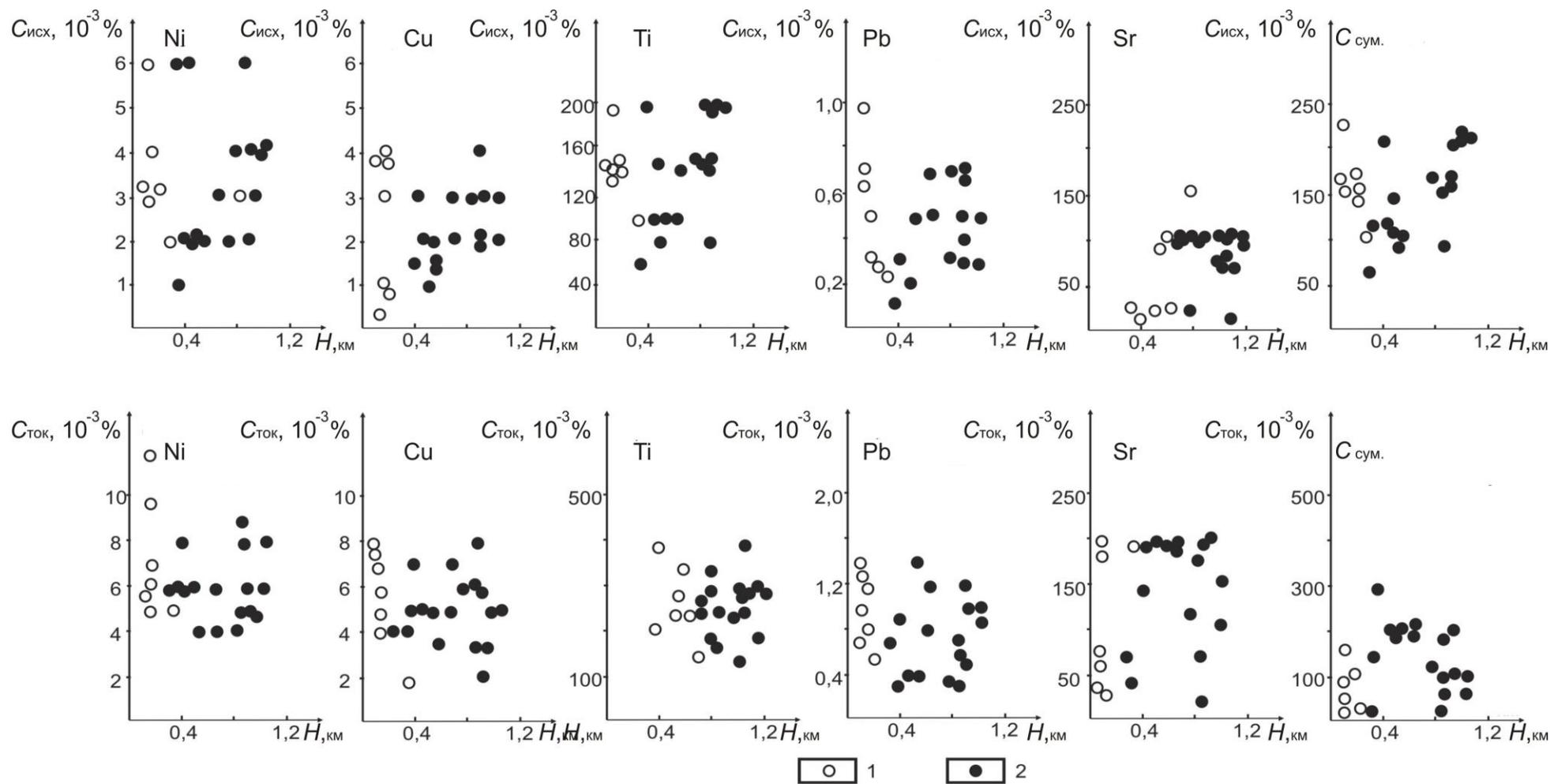


Рисунок 74. Зависимость значений концентрации микроэлементов до и после пропускания электрического тока от толщины фланговой запирающей толщ. Усл. обозн. см. рисунок 71.

Тем не менее, обращает на себя внимание распределение микроэлементов в точках, расположенных внутри контура нефтегазоносности, в зависимости от глубины залегания подошвы запирающей толщи (см. рисунок 73) и толщины флангового запирающего слоя (см. рисунок 74). Из графиков видно, что все точки, соответствующие пикетам над месторождением, собираются в единую группу, для которой характерно резкое увеличение концентрации при уменьшении толщины запирающего слоя. Проведенная условно линия как бы разделяет поле значений концентрации на две части – левую, характеризующую продуктивную часть изучаемого геологического объекта и правую, где отсутствуют УВ.

Таким образом, получено косвенное доказательство влияния мигрирующих из залежи УВ на значения концентрации подвижных форм микроэлементов, а построенные зависимости являются эталонными при оценке нефтегазоносности локальных объектов.

Далее рассмотрим результаты лабораторных экспериментов на Жирновском месторождении, на котором выполнен отбор образцов по 20 геоэлектрхимическим пикетам (ПК) субширотного профиля.

Изучаемая территория расположена в пределах юго-восточного склона Воронежской антеклизы. В тектоническом отношении она относится к району Доно-Медведицких дислокаций [26]. Здесь, по данным [237], выделяются две структуры: западная — Терсинская депрессия и восточная — Жирновско-Иловлинский вал (Рисунок 75).

Кристаллический фундамент залегает на отметках -2900 м на западе и -3800 м на востоке. Консолидированное основание разбито на блоки. Наиболее крупными разломами являются: Западно-Жирновский, разделяющий Терсинскую депрессию и Жирновско-Иловлинский вал; Лемешкинский, ограничивающий Лемешкинское и Меловаткинское локальные поднятия с запада; Синегорский, пересекающий Жирновско-Иловлинский вал и др. [237]. Жирновское нефтегазовое месторождение приурочено к одноименному поднятию, которое представляет собой брахиантиклиналь, размером $9,5 \times 3$ км по верхнебашкирским отложениям. По длинной оси она вытянута в меридианальном направлении.

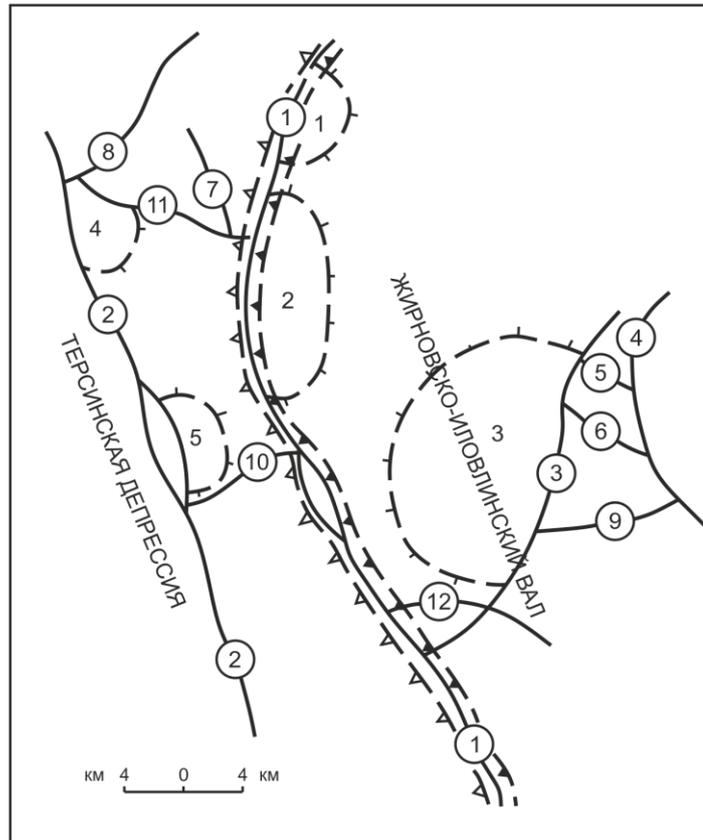


Рисунок 75. Тектоническая схема района Доно-Медведицких дислокаций [237]: 1–границы валов; 2–границы депрессий; 3–локальные поднятия: 1.–Бахметьевское; 2.–Жирновское; 3.–Линевское; 4.–Лемешкинское; 5.–Меловатское. 4–Разломы: 1–Западно-Жирновский; 2–Лемешкинский; 3–Синегорский; 4–Восточный; 5–Алешкинский; 6–Вершининский; 7–Сазоновский; 8–Ново-Кубанский; 9–Карамышинский; 10–Колпак; 11–Морозовский.

Амплитуда поднятия по отношению к Бахметьевскому своду составляет 30 м. В геологическом строении принимают участие четвертичные, среднеюрские, каменноугольные и девонские отложения.

На месторождении выделено 20 продуктивных пластов, содержащих 28 залежей, из них три газовые, пять – нефтяные, десять – газонефтяные, девять – нефтяные с газовыми «шапками» и одна – газоконденсатная в интервале глубин 398–2315 м [26]. Большая часть залежей располагается в однородных породах, образующих непрерывный горизонт, экранированный песчано-глинистыми породами или монолитными известняками. Основной тип залежей – пластовые, сводовые.

В ходе экспериментов значения концентрации Mn, Pb, Sn, Cr, Ni, V, Mo, Cu, Ti, Co, Ba и др. определялись в образцах горных пород до и после пропускания электрического тока [217].

По результатам однофакторного дисперсионного анализа для дальнейшей интерпретации были отобраны Mn, Ni, V, на извлечение которых постоянный электрический ток оказывает статистически значимое влияние. Для этих элементов-индикаторов рассмотрим изменение по профилю значений относительного параметра $\Delta U = \Delta U_a + \Delta U_k$ (Рисунок 76).

Согласно графику значения параметра ΔU для всех рассматриваемых микроэлементов превышают, в целом 2 отн. ед. за исключением V (ПК 6) и Mn (ПК 9), где этот параметр незначительно превышает 1 отн. ед.

Другой отличительной особенностью распределения значений относительного параметра является достижение ΔU для V 3 отн. ед. в центральной части месторождения. Для Ni и Mn ΔU колеблется около 2 единиц, лишь на пикете 14 ΔU для Mn достигает 3 отн. ед. (см. рисунок 76).

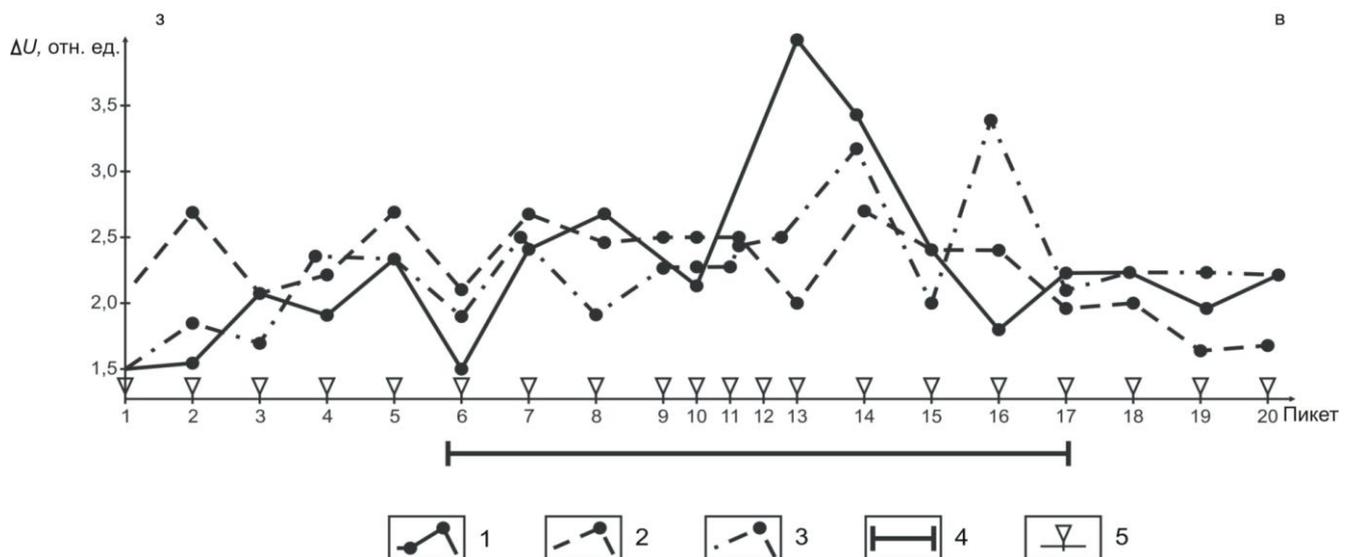


Рисунок 76. Распределение значений относительного параметра ΔU в поверхностных отложениях по субширотному профилю Жирновского месторождения: 1—V; 2—Ni; 3—Mn; 4—граница разработки месторождения; 5—геоэлектрохимические пикеты.

Изменение значений суммарной концентрации Mn, Ni, V по профилю после электрообработки характеризуется величинами от $80 \cdot 10^{-3}\%$ на ПК 12 до $220 \cdot 10^{-3}\%$ на ПК 7 (Рисунок 77).

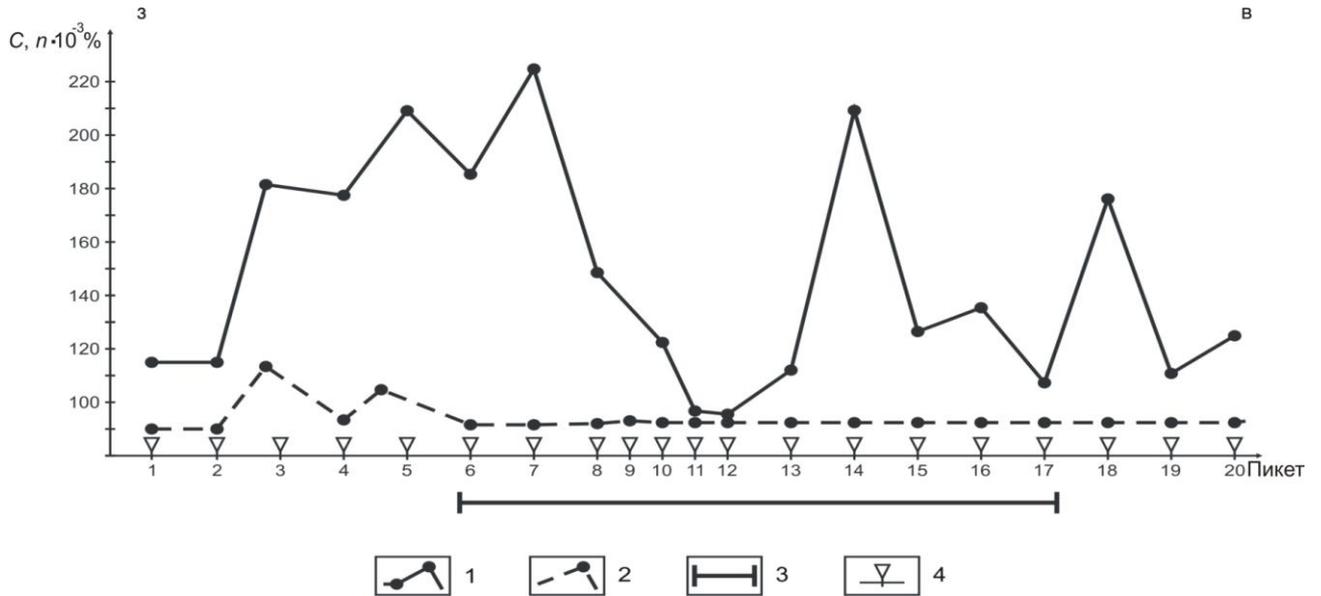


Рисунок 77. Распределение значений суммарной концентрации микроэлементов в поверхностных отложениях по субширотному профилю Жирновского месторождения: 1—после пропуска электрического тока; 2—исходной суммарной концентрации; 3—граница разработки месторождения; 4—геоэлектрохимические пикеты.

При этом левой краевой части месторождения соответствует рост значений концентрации от $170 \cdot 10^{-3} \%$ до $250 \cdot 10^{-3} \%$. На ПК 15, 16, 17 заметно снижение концентрации до $120\text{--}130 \cdot 10^{-3} \%$. Центральная часть графика (ПК 9, 10, 11, 12, 13) характеризуется минимальными значениями $80 \cdot 10^{-3} \%$ (см. рисунок 77).

Совместный анализ распределения значений исходной концентрации элементов-индикаторов ($C_{\text{исх.}}$) и их значений после пропуска электрического тока ($C_{\text{ток}}$) показывает, что значения $C_{\text{исх.}}$ меньше (не превышают $110 \cdot 10^{-3} \%$) значений $C_{\text{ток}}$, достигающих в контуре месторождения $210 \cdot 10^{-3} \%$. При этом плановое положение зоны повышенных значений $C_{\text{исх.}}$ приходится на краевые участки месторождения. К сожалению, эрозионное (во время паводка) воздействие р. Медведица на поверхностный слой в районе центральных пикетов профиля не позволяет установить точную форму аномалии $C_{\text{ток}}$, где фиксируются лишь пониженные значения $C_{\text{ток}}$ до $80 \cdot 10^{-3} \%$ над сводовой частью структуры.

Результаты эксперимента косвенно подтверждают вертикальную миграцию УВ из залежей к земной поверхности. На это указывает совпадение контуров зон с аномально высокими значениями концентрации микроэлементов в поверхностном слое над залежами с границами месторождения [217]. Отмеченные данные согла-

суются с геологическим строением многопластового Жирновского месторождения и с теоретическими представлениями о возможном механизме формирования ореолов рассеяния над ним [118].

Далее рассмотрим результаты лабораторных экспериментов на Таловском месторождении газа. Месторождение расположено в северной части Прикаспийской впадины, приурочено к одноименной солянокупольной структуре и представляет собой брахиантиклинальную складку неправильной формы, ориентированную в северо-западном направлении. Размеры складки по отложениям верхневожского яруса $4,8 \times 2,9$ км. По данным бурения и сейсморазведки в геологическом строении Таловского месторождения принимают участие отложения пермской, триасовой, юрской, меловой, неогеновой и четвертичной систем [26, 227, 241]. Подошва соли моноклинально погружается в юго-восточном направлении от -5800 до -6300 м, поверхность соли – от -1200 до -4800 м.

Промышленная газоносность Таловского месторождения установлена в верхневожских отложениях верхней юры на глубинах $880-950$ м. Продуктивный горизонт представлен песчаниками темно-серыми, разнотернистыми, слабосцементированными. Мощность песчаников $11,8-18,4$ м, эффективная мощность $4,9-10,4$ м, эффективные пористость – 26% . Газовая залежь пластовая, сводовая оконтуривается краевыми водами. Этаж газоносности – 59 м, газовойодной контакт проводится по абсолютной отметке $-879,1$ м. В настоящее время эксплуатация месторождения прекращена.

Лабораторные эксперименты на Таловском месторождении выполнены по семи профилям, пересекающим структуру в субмеридианальном направлении (Рисунок 78). В контуре газоносности отработано 20 геоэлектрхимических пикетов, 29 пунктов отбора проб были вынесены за контур газоносности.

Выше (см. таблицу 6) были приведены данные по распределению значений средней концентрации некоторых элементов в поверхностных отложениях изучаемого месторождения. Анализ табличных данных позволяет выявить закономерность в распределении значений концентрации элементов-индикаторов по площади [63]. Так, значения средней концентрации в образцах, отобранных за контуром, пре-

вышают их значения в образцах, отобранных в контуре месторождения. Однако коэффициент контрастности, равный отношению значений средней концентрации микроэлементов в образцах, отобранных в контуре газоносности ($C_{в\text{ конт}}$) и за контуром ($C_{за\text{ конт}}$), характеризуется низкими значениями, не превышающими в целом, за исключением Mn и Pb, средние квадратические ошибки [63]. Кажущаяся явной закономерность, не подтверждается при распределении по площади значений суммы исходной концентрации всех элементов (Рисунок 79).

Из карты видно, что превышение значений концентрации микроэлементов в контуре газоносности достигается лишь за счет пикетов, расположенных в узкой центральной полосе, на большей же площади значения концентрации не превышают среднего уровня. Это позволяет констатировать отсутствие совпадения в распределении значений исходной концентрации элементов-индикаторов с контуром газоносности.

По результатам лабораторных экспериментов построены карты распределения значений относительного параметра ΔU на катоде и аноде для следующих элементов-индикаторов: Mn (Рисунки 80, 81); Ni (Рисунки 82, 83); V (Рисунки 84, 85); Ti (Рисунки 86, 87); Cu (Рисунки 88, 89); суммы указанных элементов (Рисунки 90, 91).

Общей закономерностью в распределении значений параметра ΔU является превышение значений на аноде. Это особенно заметно на карте ΔU меди. Здесь оказалось не возможным построить карту ΔU на катоде (см. рисунок 88). Более четкие и контрастные аномалии ΔU на аноде объясняются, по-видимому, увеличением концентрации этого металла в прианодном пространстве за счет взаимодействия Cu с веществом, входящим в породу, повышения ее степени окисления с образованием комплексных соединений (анионов), имеющих суммарный отрицательный заряд [178].

Однако информация с прикатодных участков установок также важна при интерпретации, так как является составной частью единого информационного потока геоэлектрохимических данных.

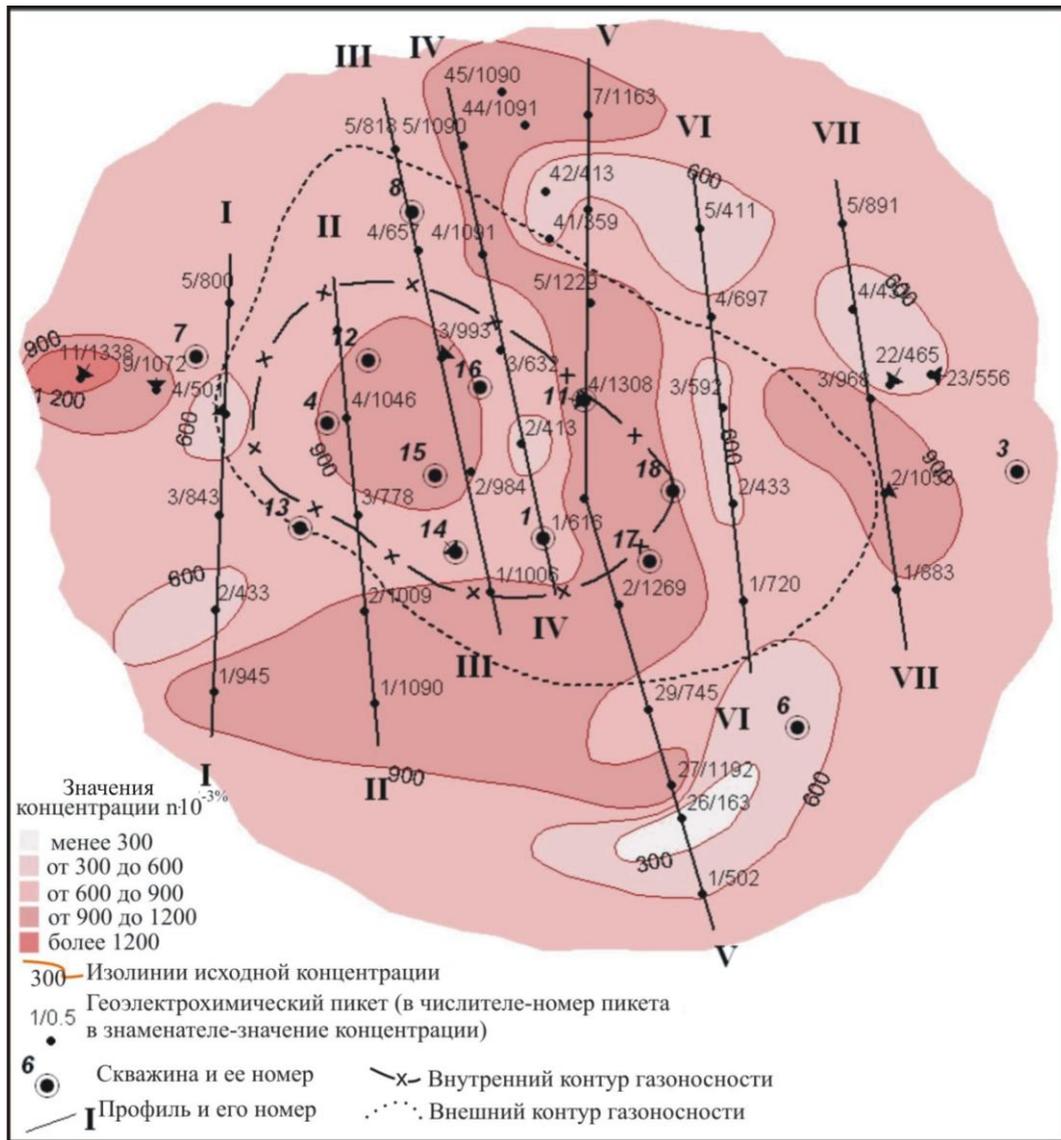


Рисунок 79. Распределение значений суммарной исходной концентрации элементов-индикаторов по результатам литогеохимических работ по образцам горных пород на примере Таловской площади. Масштаб 1:50 000.

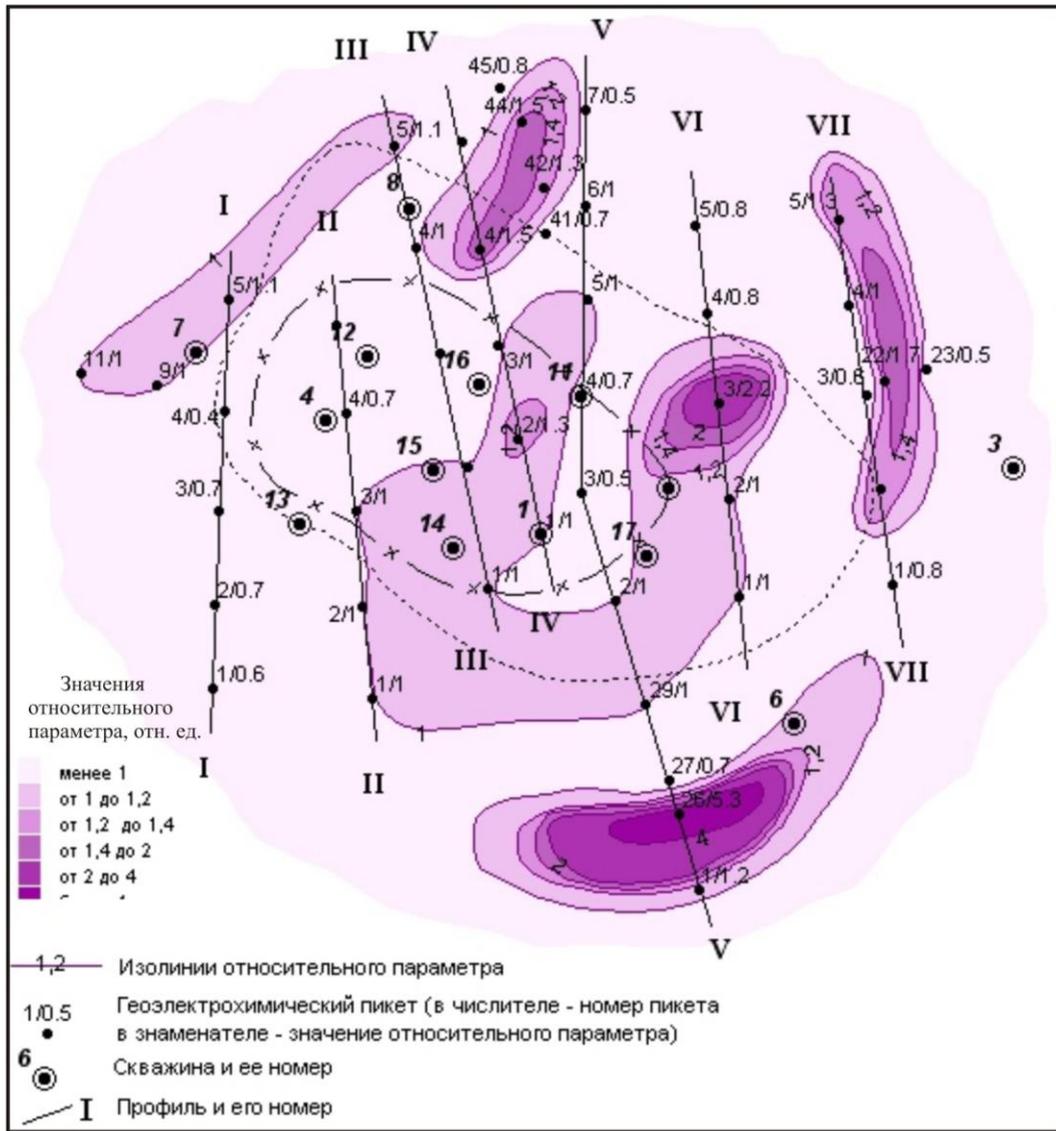


Рисунок 80. Распределение значений относительного параметра M_n на катоде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Таловской площади. Масштаб 1:50 000.

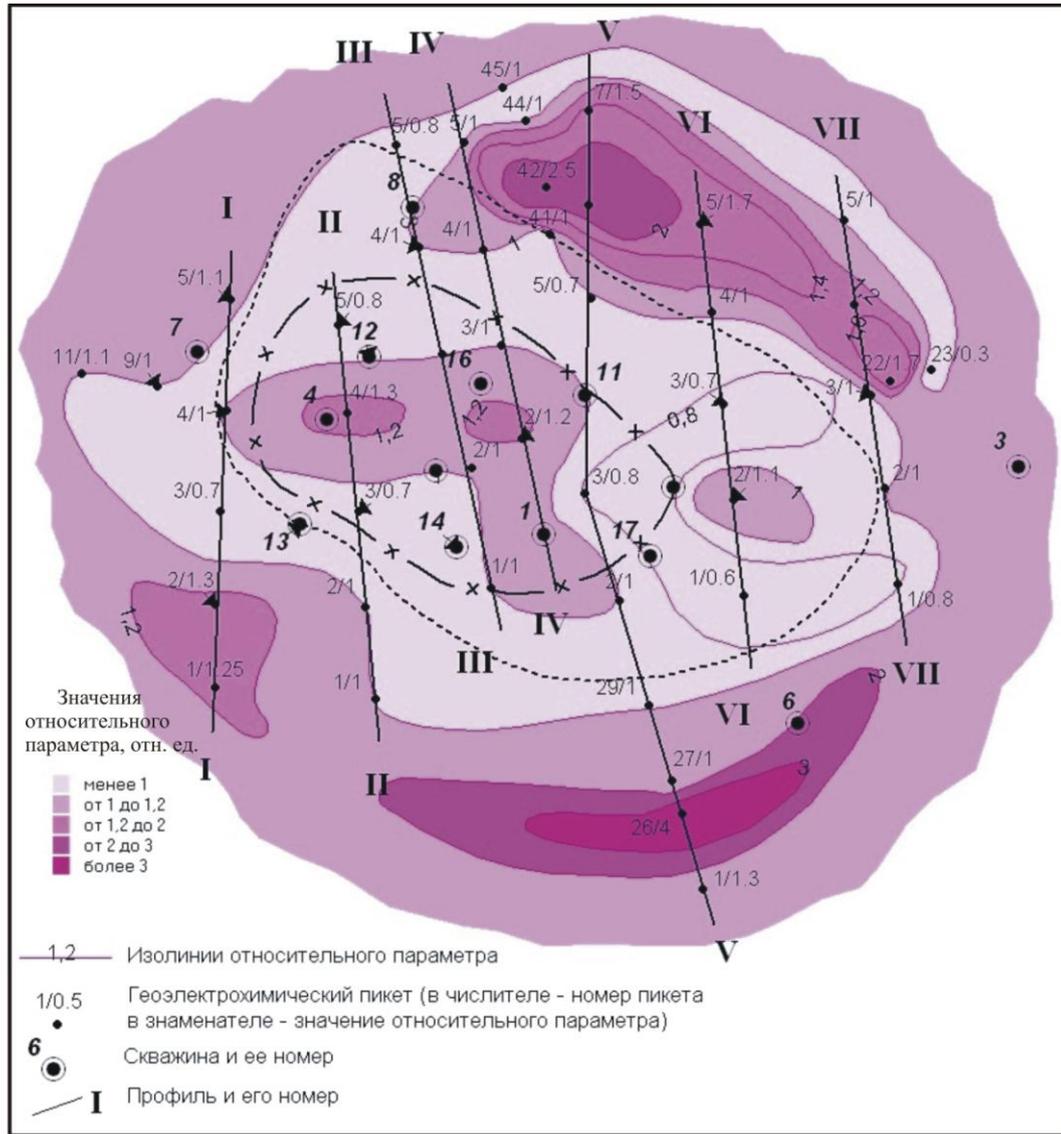


Рисунок 81. Распределение значений относительного параметра Mn на аноде геоэлектрoхимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Таловской площади. Масштаб 1: 50 000.

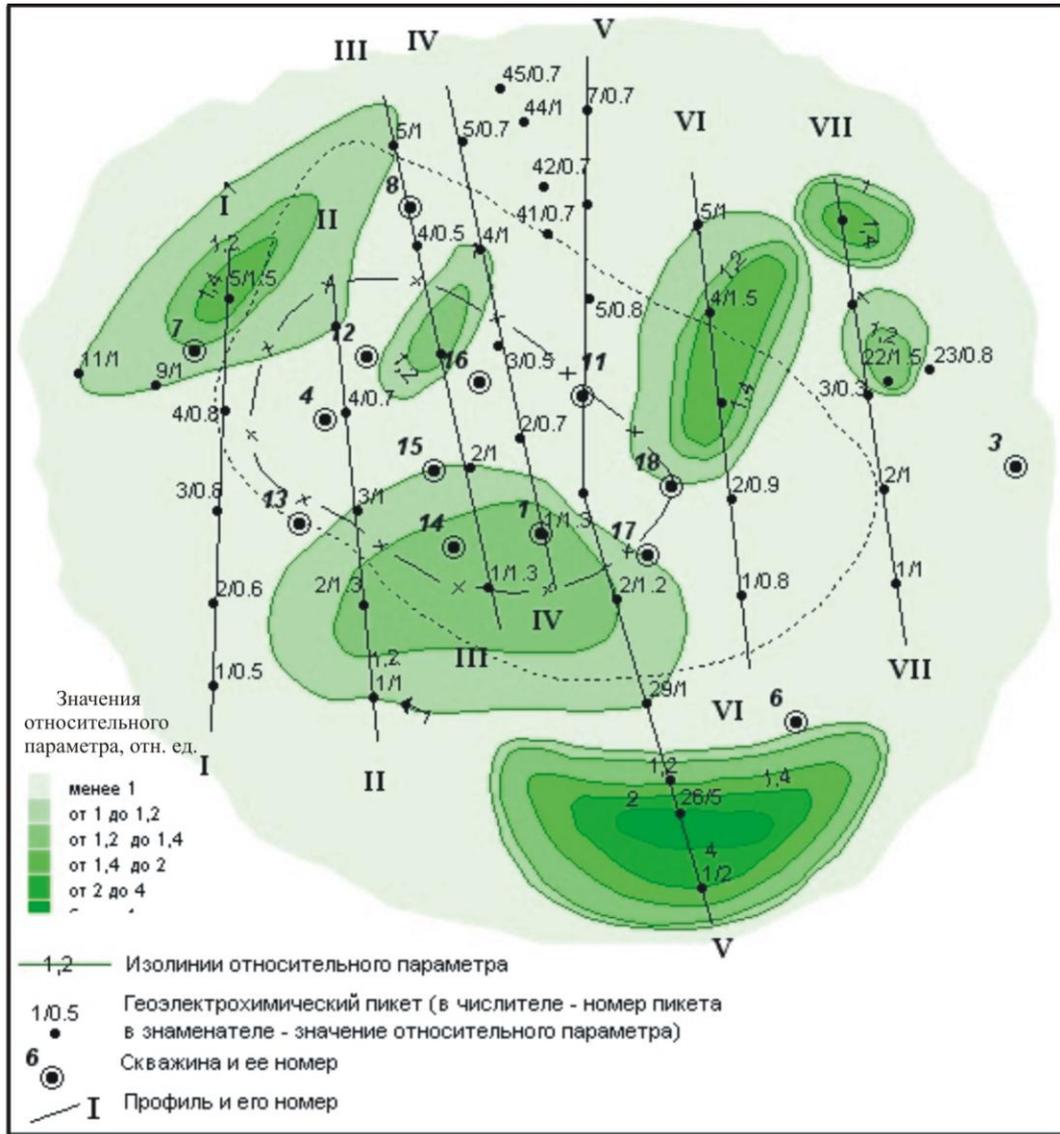


Рисунок 82. Распределение значений относительного параметра N_i на катоде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Таловской площади. Масштаб 1:50 000.

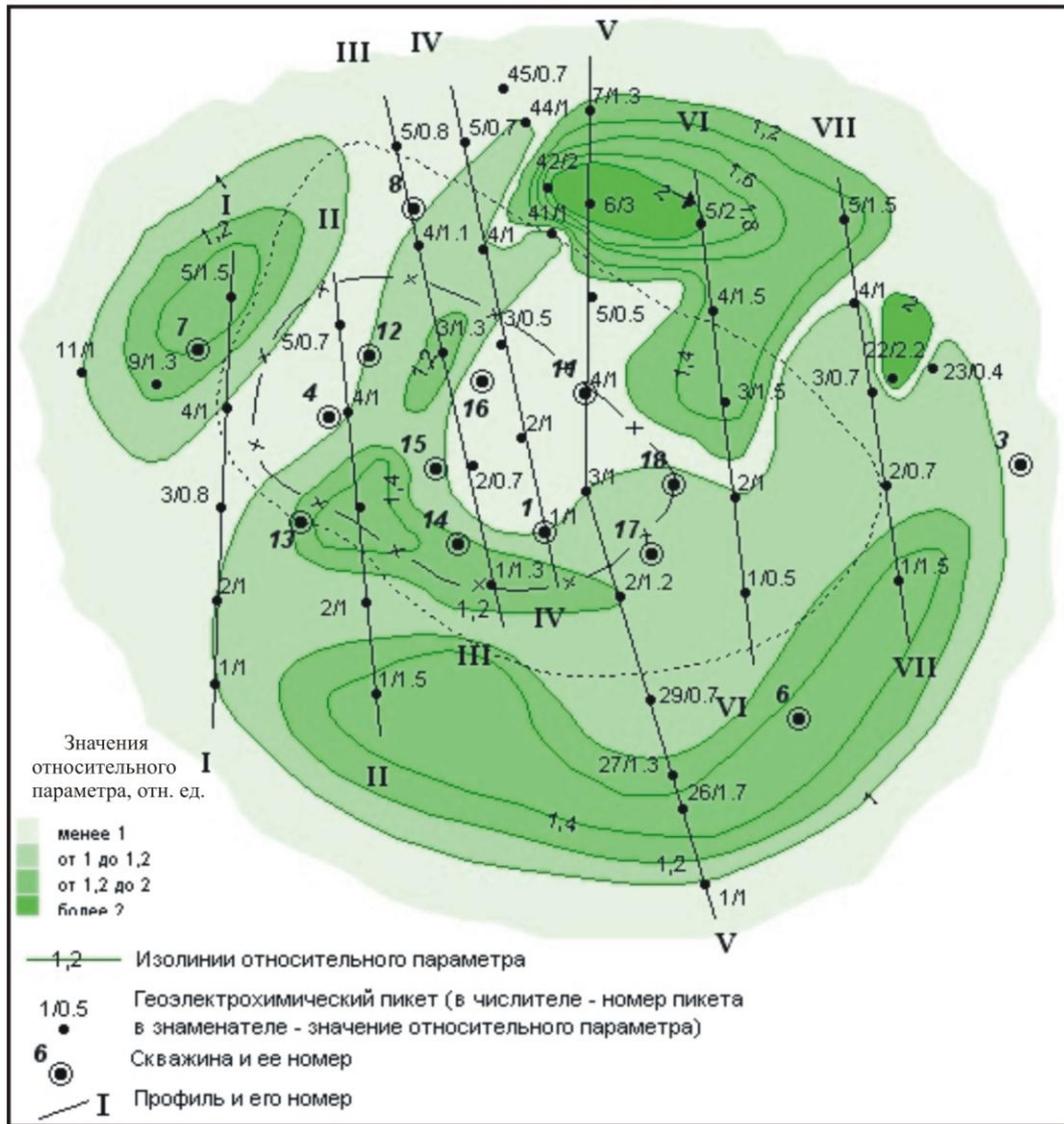


Рисунок 83. Распределение значений относительного параметра N_i на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Таловской площади. Масштаб 1:50 000.

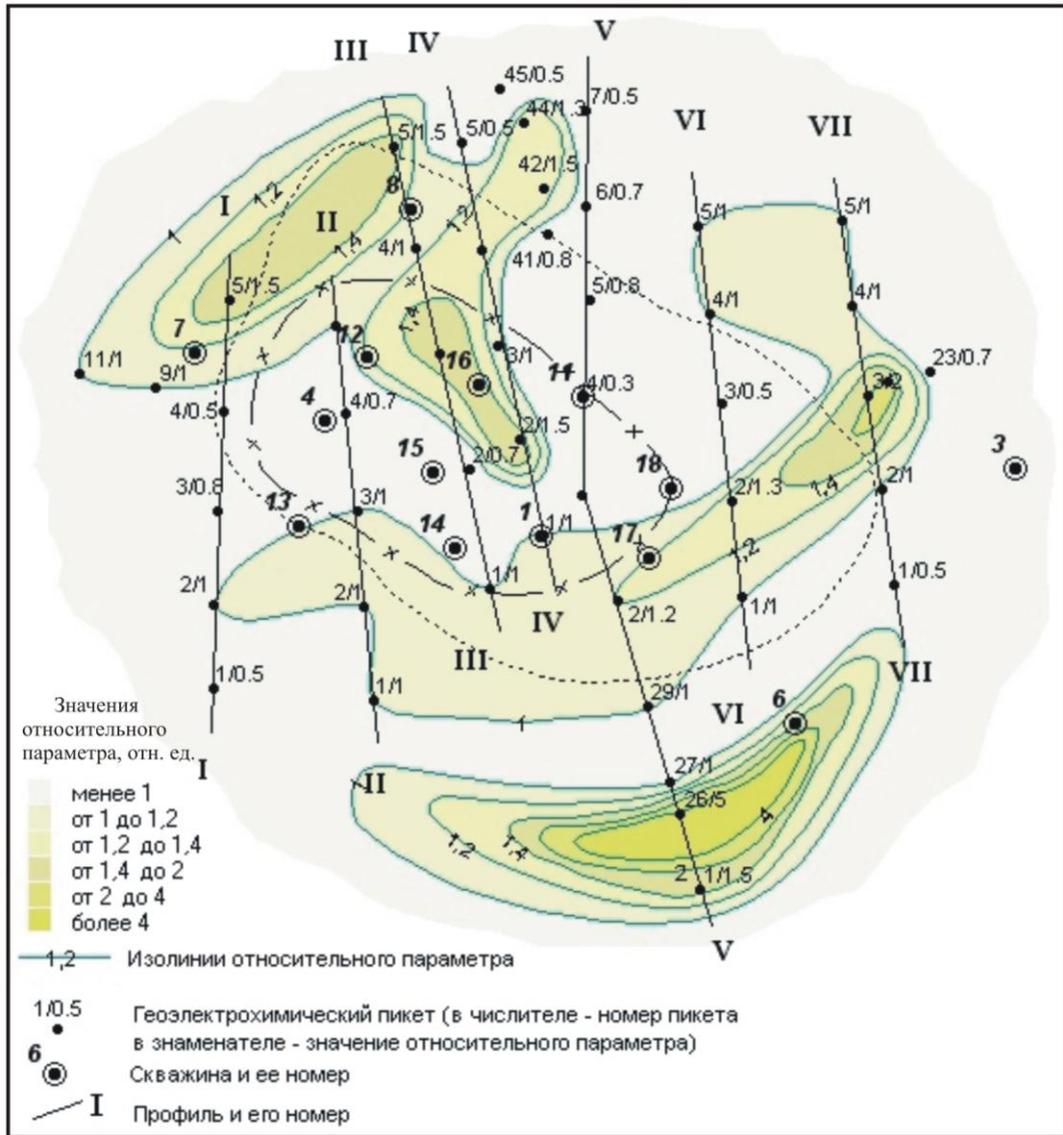


Рисунок 84. Распределение значений относительного параметра V на катоде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Таловской площади. Масштаб 1:50 000.

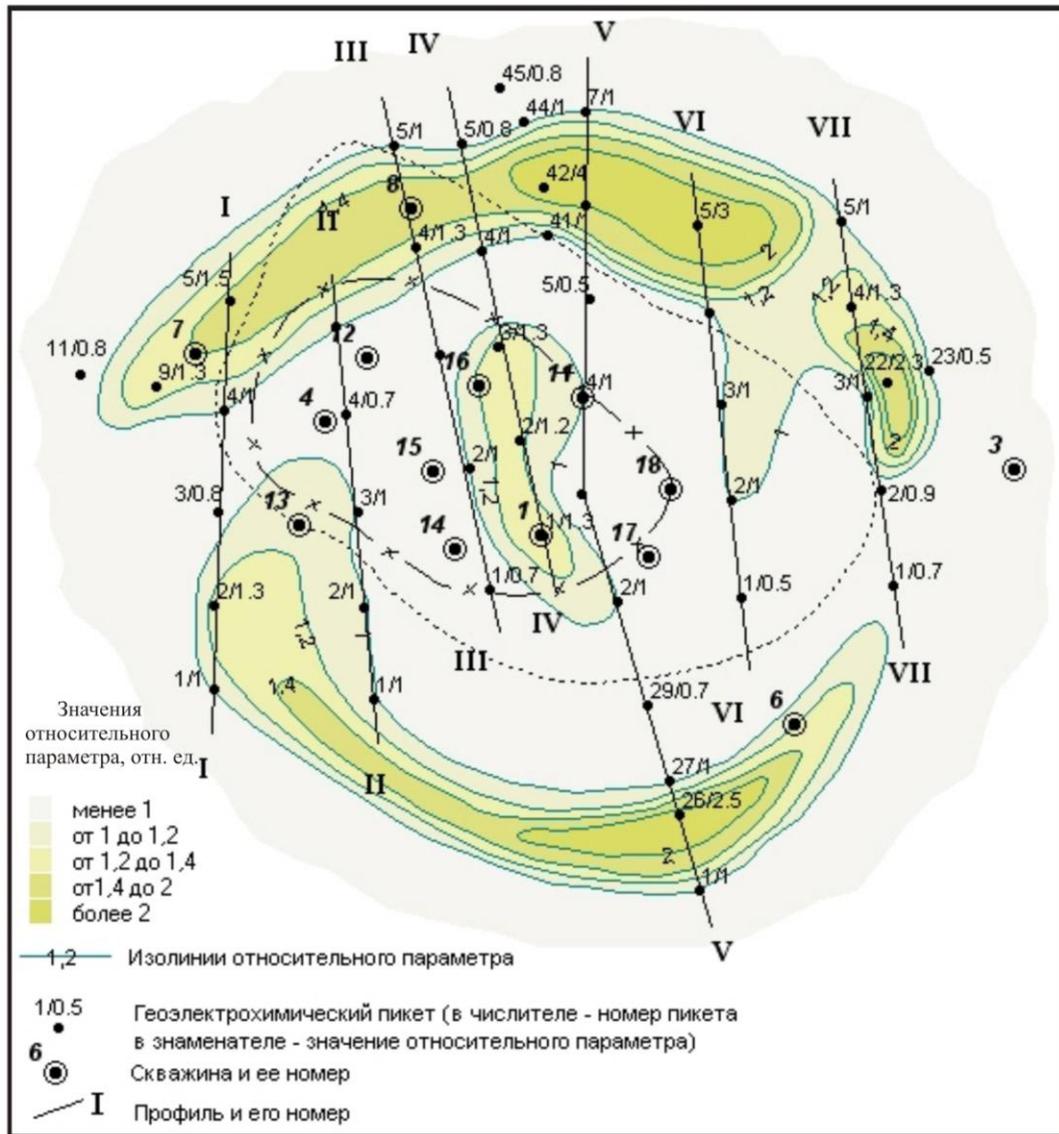


Рисунок 85. Распределение значений относительного параметра V на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Таловской площади. Масштаб 1:50 000.

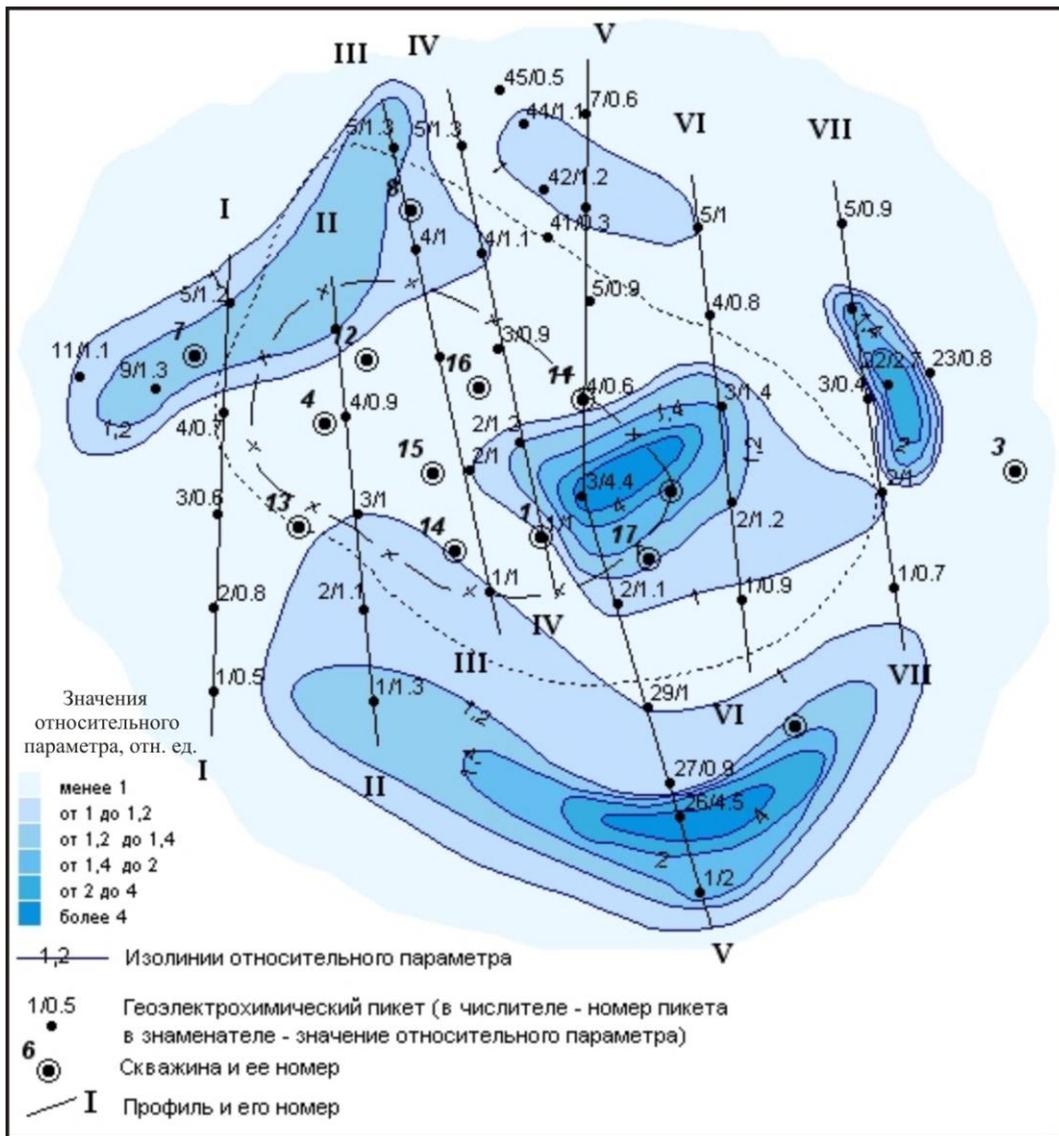


Рисунок 86. Распределение значений относительного параметра T_1 на катоде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Таловской площади. Масштаб 1:50 000.

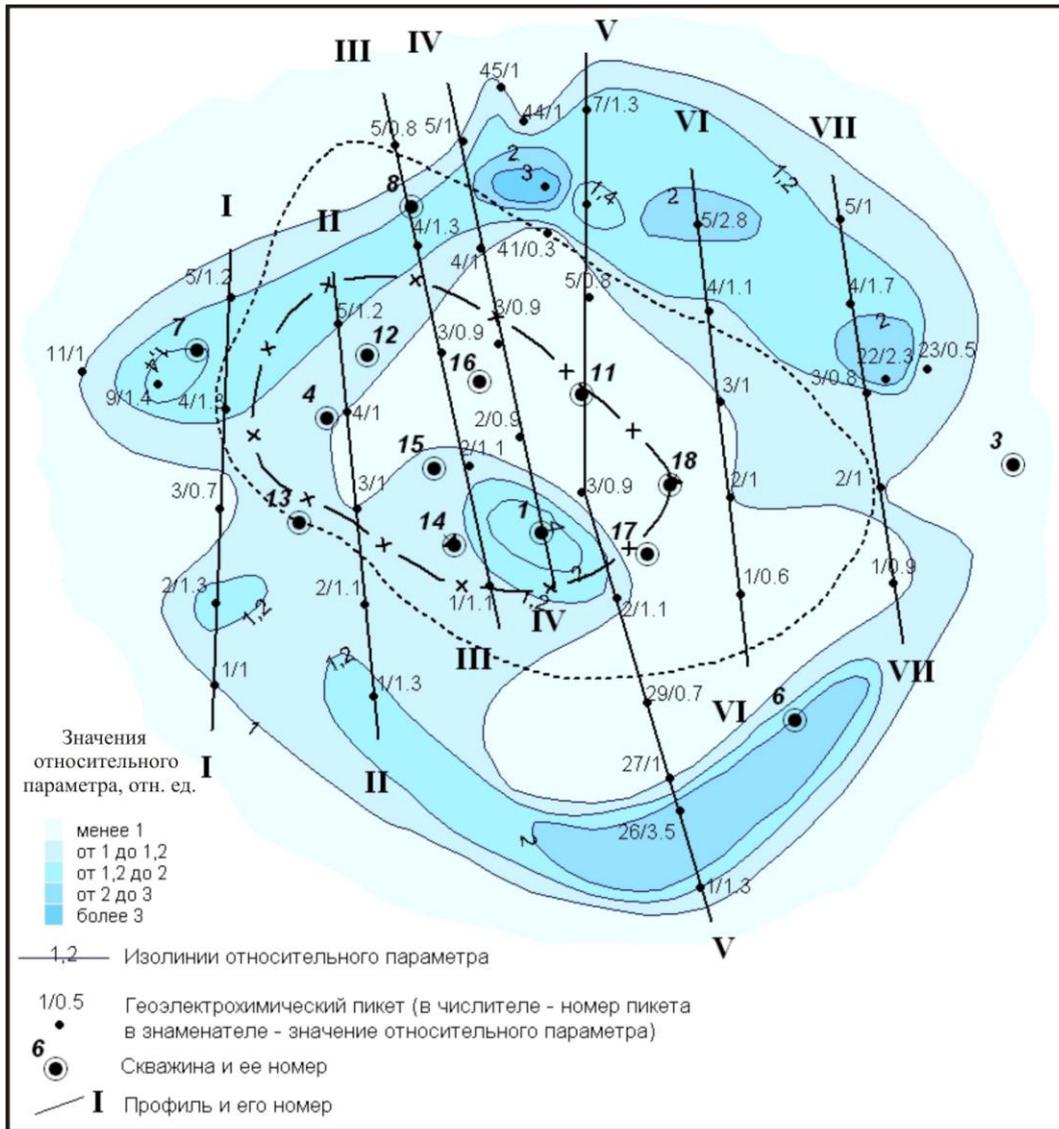


Рисунок 87. Распределение значений относительного параметра T_1 на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Таловской площади. Масштаб 1: 50 000.

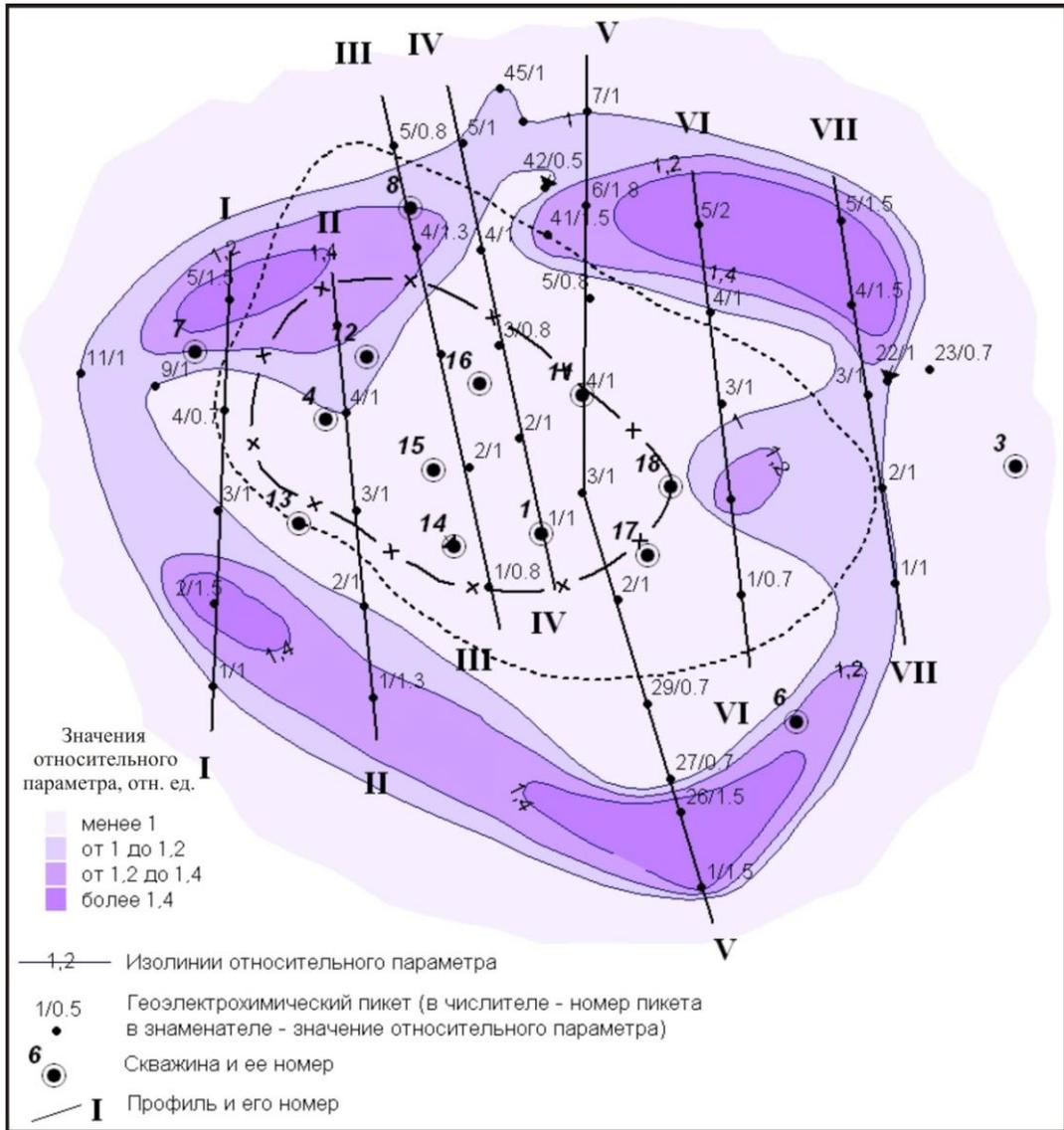


Рисунок 89. Распределение значений относительного параметра S_i на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Таловской площади. Масштаб 1:50 000.

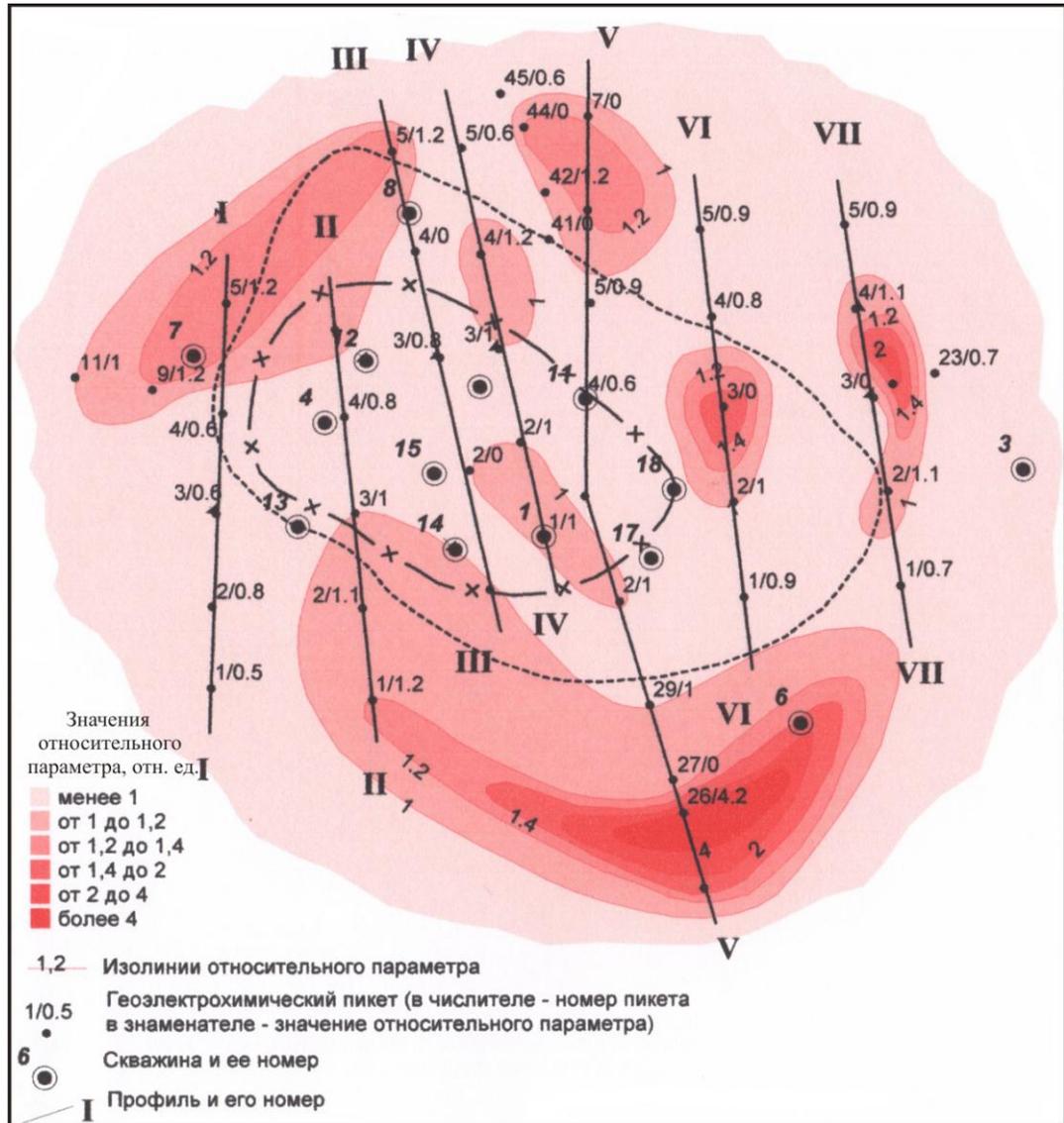


Рисунок 90. Распределение значений относительного параметра суммы концентрации элементов-индикаторов на катоде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Таловской площади.

Масштаб 1:50 000.

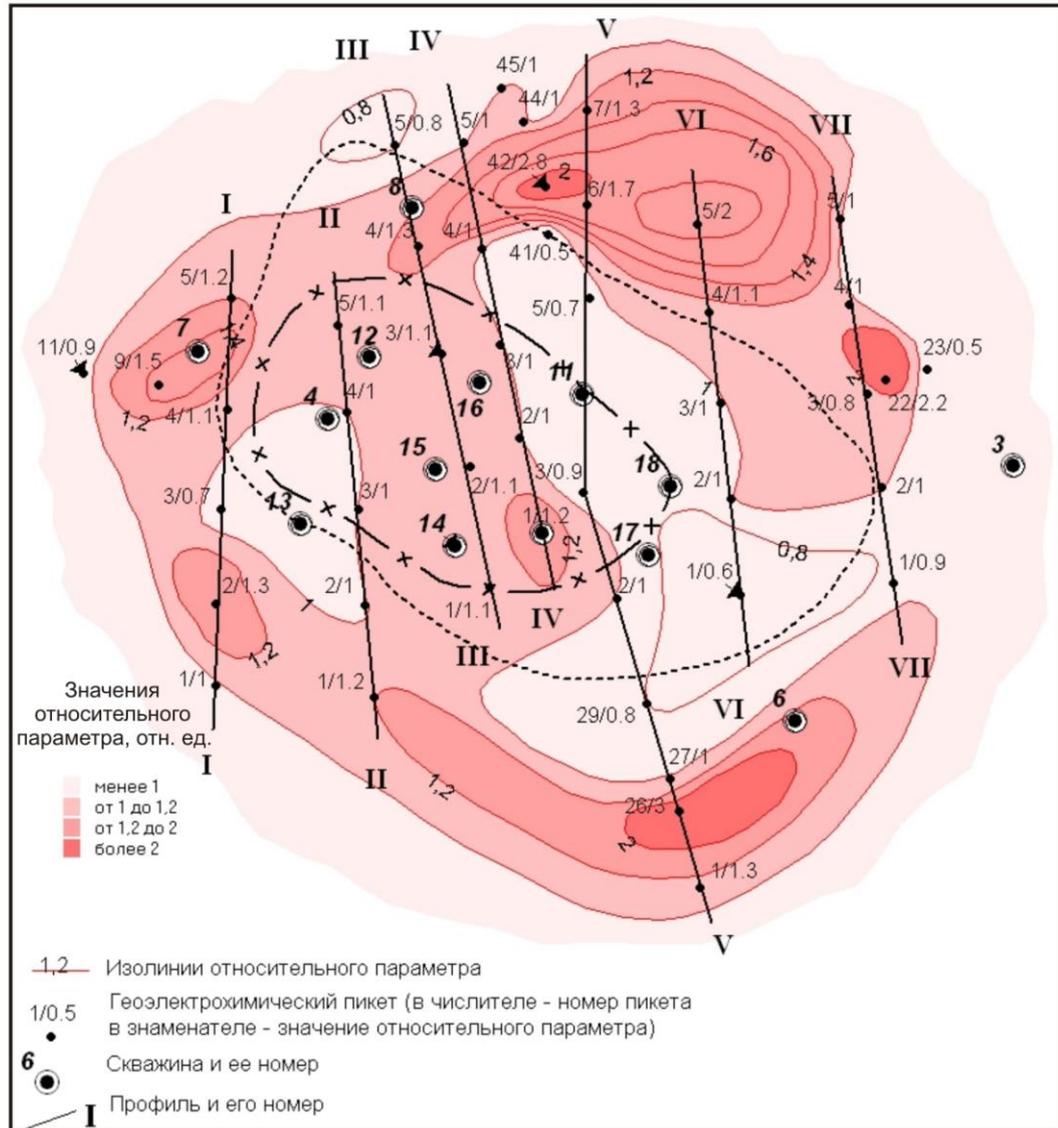


Рисунок 91. Распределение значений относительного параметра суммы концентрации элементов-индикаторов на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Таловской площади. Масштаб 1:50 000.

С целью учета концентрационных изменений на катоде и аноде построены карты распределения по площади значений комплексного параметра K_{Π} (Рисунок 92). В связи с тем, что карты распределения ΔU элементов-индикаторов подобны и не имеют принципиальных отличий, остановимся более подробно на описании карт ΔU суммы всех элементов-индикаторов на катоде (см. рисунок 90) и аноде (см. рисунок 91), а также карты комплексного параметра K_{Π} (см. рисунок 92).

В целом значения ΔU на площади исследований изменяются в пределах от 0,5–0,7 до 3–4 отн. ед. Причем минимальные значения характерны для центральной части месторождения и для некоторых пикетов, расположенных за пределами

залежи. Максимальные значения ΔU группируются в аномалии, которые как бы опоясывают по периферии внешний контур газоносности. Исходя из полученных результатов, видно, что какого-либо совпадения распределения значений исходной концентрации с контуром газоносности не наблюдается.

На карте распределения значений K_{Π} с севера и юга исследуемой площади оконтуривают газовую залежь (см. рисунок 92). Значения K_{Π} изменяются в широком диапазоне – от 1,6 на западе до 3 отн. ед. на севере и востоке площади. Южная часть месторождения окаймляется аномалией в 3 и более отн. ед. Отдельные небольшие значения K_{Π} до 1,2 отн. ед. в центре месторождения приходятся в основном на внутренний контур залежи.

Результаты экспериментов легли в основу геоэлектрохимической прогнозно-поисковой модели (ГППМ) Таловского месторождения (Рисунок 93). Здесь отмечаются зоны максимальных значений ΔU и K_{Π} – на пикетах 2 и 9 профиля V (см. рисунок 93, а). Выявленная закономерность в распределении значений ΔU для Mn, Ni, V, Ti, Cu, суммы их концентрации, а также значений K_{Π} однозначно, на взгляд соискателя, подтверждает эффект кольцевого окаймления месторождения, контролирующего зону пониженных механических напряжений, по которым происходит миграция УВ и, как следствие, образование неуглеводородных аномалий [95].

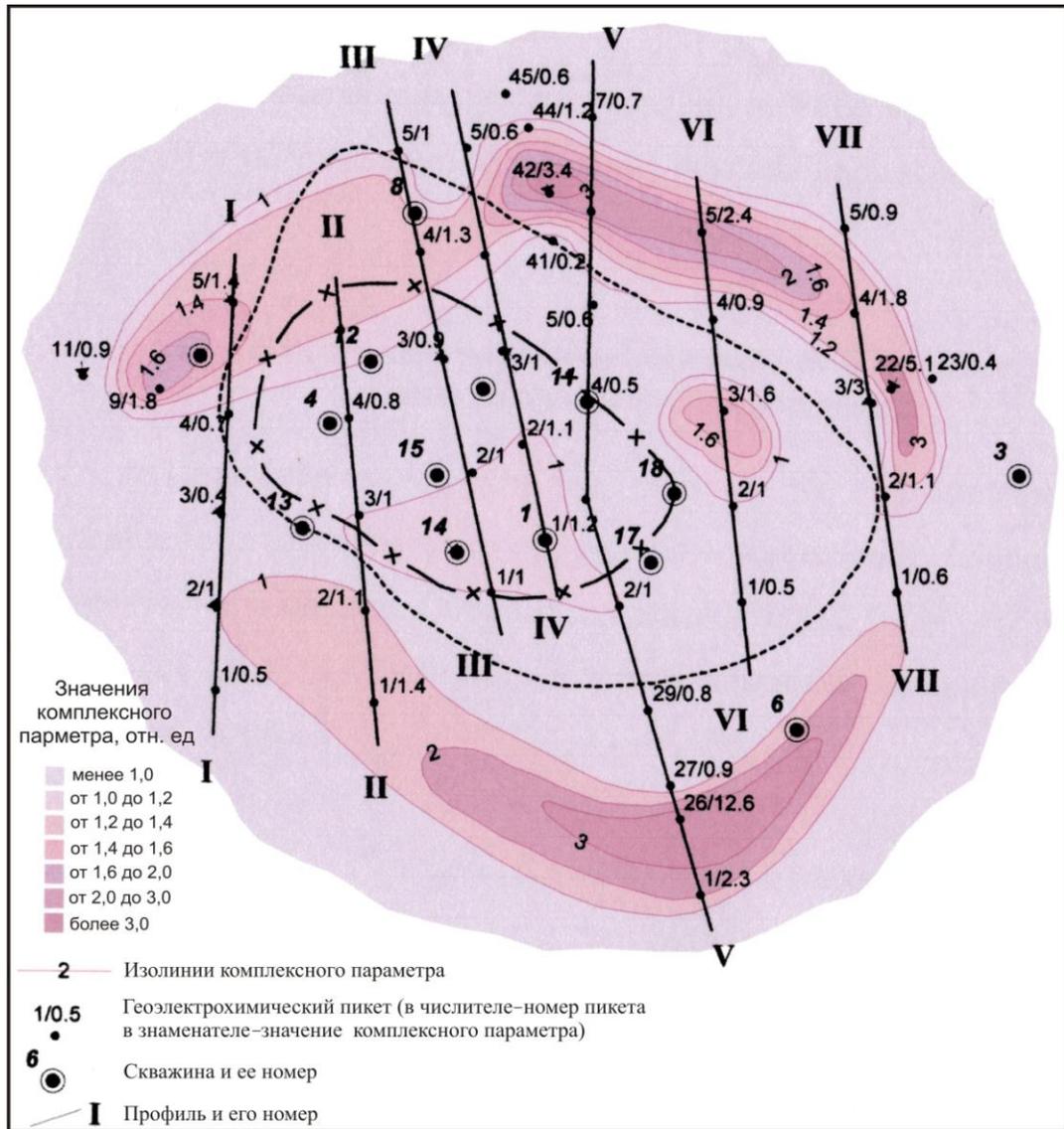


Рисунок 92. Распределение значений комплексного параметра по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Таловской площади. Масштаб 1:50 000.

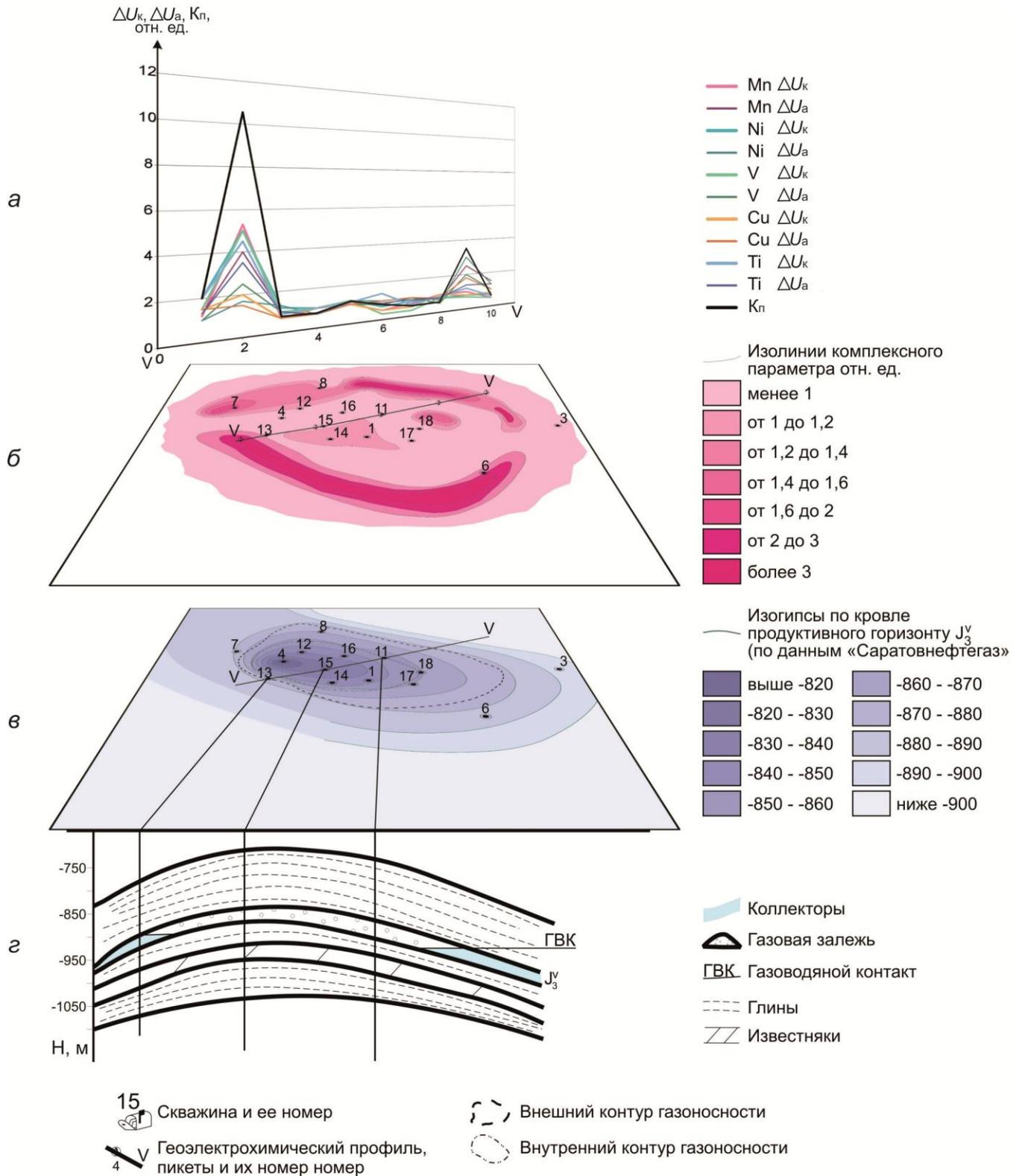


Рисунок 93. ГППМ Таловского газового месторождения: а–графики распределения значений относительных и комплексного параметров; б–карта значений комплексного параметра; в–структурная карта по продуктивному горизонту J_3^y ; г–геологический разрез по линии V–V.

Важно, что интенсивность аномалий неуглеводородного характера возрастает по мере приближения к продуктивным горизонтам, где сильнее развиты эпигенетические изменения горных пород, произошедшие под действием УВ. Некоторые из них имеют ограниченное распространение и не выходят на поверхность, что затрудняет их обнаружение.

Это явление удалось отследить в ходе экспериментов на Михалковском месторождении, которое в тектоническом отношении расположено в пределах Языковско-Октябрьского выступа кристаллического фундамента и приурочено к зоне Саратовских дислокаций.

Михалковская структура имеет вид антиклинальной складки, представленной двумя изолированными сводами – западным и восточным. Размеры сводов по подошве отражающего саргаевского горизонта pD_3^{sr} составляют соответственно 3×2 км (амплитуда 40м) и $2 \times 1,5$ км (амплитуда 30м). Площадь западного свода $5,6$ км², восточного — $2,8$ км² [248]. Структурная карта месторождения (Рисунок 94) построена по отражающему горизонту pD_3^{sr} [242].

Здесь в тульских отложениях открыты две газовые залежи. Верхняя залежь приурочена к основному песчаному пласту, коллекторские свойства которого в восточном направлении ухудшаются. Нижняя залежь связана с песчаной линзой и может иметь рукавообразный вид. В бобриковских песчаниках (толщина 12 м в скважине № 12) выявлена газовая ловушка литологического типа на глубине 1004 м, которая в скважинах № 14, 15, 16 практически отсутствует. Нефтяная залежь, открытая в кыновско-пашийских отложениях на глубине 1594 м, связана с верхним песчаным пластом, толщина которого весьма непостоянна (скв. 12 и 14).

Первоначально на Михалковском месторождении проведены лабораторные эксперименты по методике, описанной в разделе 1.3.1. Для анализа были отобраны образцы из поверхностного слоя на ряде геоэлектрохимических пикетов, которые располагались как в контуре нефтегазоносности месторождения, например пикеты 12, 14, 19, 21, так и вне контура (пикеты 17, 18 и др.) (см. рисунок 94).

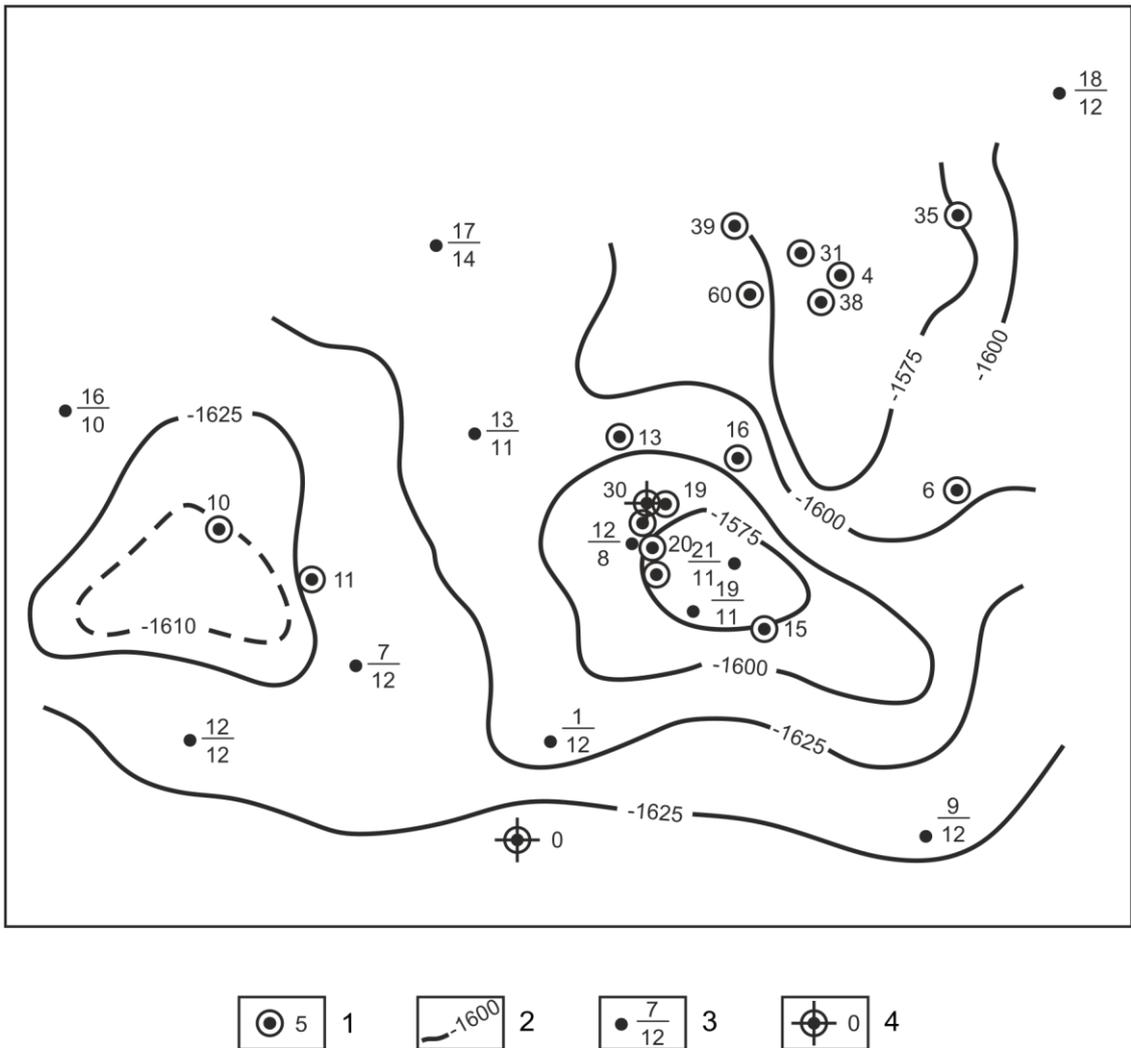


Рисунок 94. Структурная карта по отражающему горизонту pD_3^{sr} Михалковской площади: 1—скважины разведочного бурения; 2—изогипсы отражающего горизонта pD_3^{sr} , 3—лабораторные геоэлектрохимические пикеты: в числителе – номер, в знаменателе – значение концентрации Ni ($n \cdot 10^{-3} \%$); 4—полевые геоэлектрохимические пикеты [242] с добавлениями соискателя. Масштаб 1:50 000.

В отобранных образцах изучалось содержание элементов-индикаторов до и после обработки электрическим током. Полученные результаты показали, что как по литогеохимическим данным, так и по данным лабораторных экспериментов, выявить какие-либо аномалии в распределении значений концентрации элементов-индикаторов не удалось. Для примера рассмотрим распределение значений концентрации Ni в образцах (см. рисунок 94). Видно, что по мере приближения к контуру нефтегазоносности месторождения значения концентрации Ni практически не изменяется и не превышает $12 \cdot 10^{-3} \%$. Подобным же образом распределены по площади работ и значения концентрации других элементов-индикаторов.

Причина отсутствия аномальных значений концентрации элементов-индикаторов объясняется данными полевых экспериментов, которые проводились на двух пикетах – над залежью (пикет 30) и за ее контуром (пикет 0) (см. рисунок 94). В ходе эксперимента использовались 50- и 100- метровые разносы токовых электродов, которые погружались в поверхностный горизонт. По результатам полевых экспериментов определены концентрации различных элементов-индикаторов в образцах, взятых из приэлектродных зон до и после пропускания электрического тока. Полученные данные представлены в виде геоэлектрохимических годографов, отражающих зависимость значений параметра $\Delta U/I$ от времени пропускания тока t (Рисунок 95). В данном случае значения параметра ΔU нормированы на силу тока I в цепи с целью минимизации колебаний этого параметра, возникающих по техническим причинам.

На пикете 0 за время пропускания тока, равное 90 мин. наблюдается незначительное увеличение значений $\Delta U/I$ (в 1,5–2 раза) как на 50-, так и на 100-метровом разносах. Схожая картина в распределении значений параметра $\Delta U/I$ наблюдается при использовании 50- метрового разноса на 30 пикете (см. рисунок 95).

Подобное поведение значений параметра $\Delta U/I$ свидетельствует об отсутствии на Михалковской площади поверхностных аномалий повышенной концентрации элементов-индикаторов в поверхностных отложениях, что и подтвердили результаты лабораторных экспериментов.

Другая картина наблюдается на 30-м пикете при разносе токовых электродов 100 м. Начиная со времени пропускания тока 50 мин., наблюдается резкое увеличение значений концентрации V, Ni, Ti. По истечении 90 мин. пропускания тока значения $\Delta U/I$ для различных микроэлементов увеличились 3–7 раз (см. рисунок 95). Этот факт можно объяснить осреднением большего объема горных пород в ходе полевого эксперимента и, возможно, более высокой подвижностью ионов элементов-индикаторов на участке, возникшей за счет проведения здесь сейсмических работ с использованием вибрационных источников колебаний.

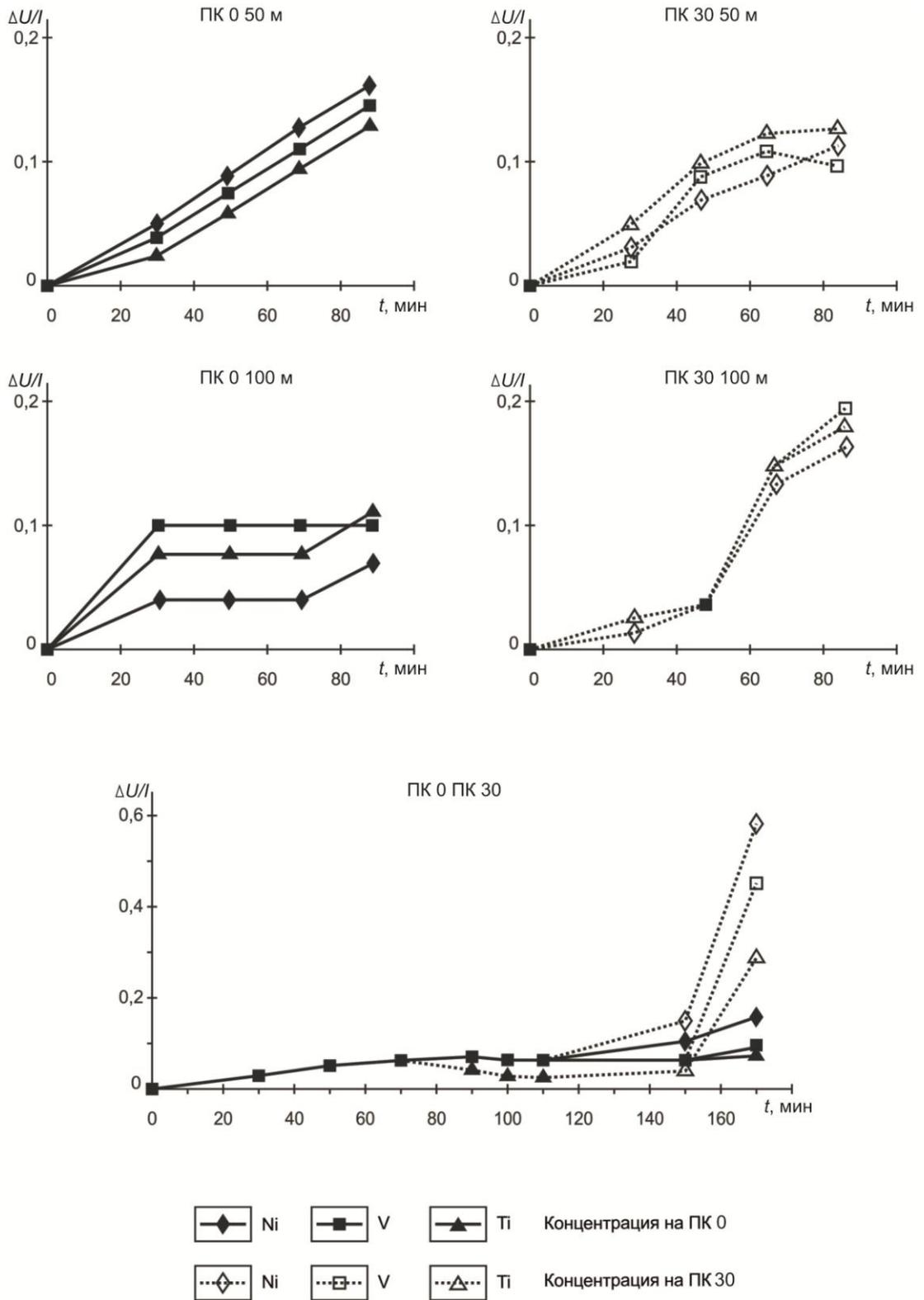


Рисунок 95. Распределение относительного параметра $\Delta U/I$ для элементов-индикаторов в поверхностных отложениях Михалковской площади по результатам полевого эксперимента.

Несомненный интерес представляют результаты полевых экспериментов, полученные при анализе значений концентрации микроэлементов в образцах,

отобранных из приэлектродных частей электрода, положение которого в ходе работ (в течение 180 минут) не менялось. Увеличение времени пропускания тока до 180 минут не оказало заметного влияния на рост значений концентрации микроэлементов на 0-м пикете. Напротив, на 30-м пикете (в контуре месторождения) рост значений концентрации V, Ni, Ti стал более заметен. Здесь отмечается увеличение значений параметра $\Delta U/I$ в 4–10 раз.

Полученные на Михалковском нефтегазовом месторождении результаты лабораторных и полевых экспериментов подтвердили ограниченное по вертикали распространение эпигенетического ореола, что ограничивает прогнозно-поисковые возможности разработанного способа геоэлектрохимического анализа элементного состава горных пород над месторождениями нефти и газа.

Практическая реализация способа геоэлектрохимического анализа окислительно-восстановительной обстановки поверхностных отложений проведена на Вольновской площади. Вольновское месторождение нефти в тектоническом отношении расположено в Саратовской части Рязано-Саратовского прогиба. В осадочном структурном комплексе в пределах Вольновской площади выделены шесть структурных этажей, разделённых поверхностями региональных стратиграфических несогласий: протерозой-верхнедевонский терригенный, верхнедевонско-среднекаменноугольный карбонатно-терригенный, среднекаменноугольный, надверейский карбонатный, юрско-меловой, кайнозойский [234].

Совокупность залежей нефти открыта в песчаниках бобриковского горизонта (C_1^{bb}) на глубинах 1005–1033 м и приуроченных к Южно-Турковской площади (скв. 12-ЮТ). Эффективная толщина пласта-коллектора составляет 28,7 м. Структурная карта по кровле продуктивного горизонта представлена ниже (Рисунок 96).

По меловым отложениям Вольновское поднятие представляет собой асимметричную брахиантиклиналь северо-западного простирания, свод которой оконтурен изогипсой +30 м и имеет форму овала размером 5,6 × 1,3 км. Северо-восточное крыло относительно пологое, юго-западное – крутое.

В ходе лабораторных экспериментов на анализ отбирались образцы из поверхностных отложений по восьми профилям на 71 пикете, пересекающим структуру в субширотном направлении [166].

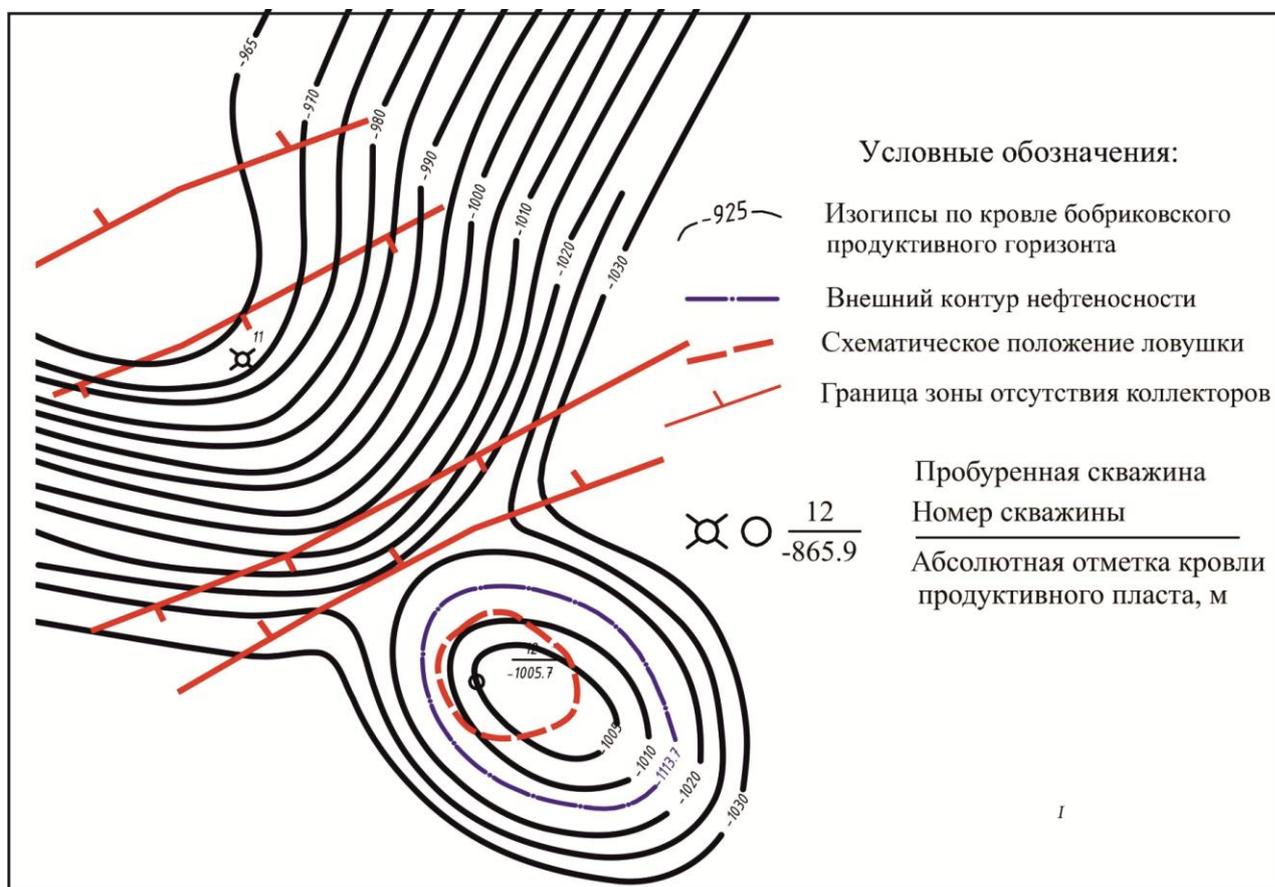


Рисунок 96. Структурная карта по кровле продуктивного горизонта C_1^{bb} Вольновской площади Масштаб 1:25 000 [234].

Обязательным условием верификации при этом является измерение значений окислительно-восстановительных параметров до $-pH_{исх.}$, $Eh_{исх.}$ и после пропускания электрического тока на катодe – $pH_{ТОК}$, $Eh_{ТОК}$, а также расчет значений комплексного параметра $K_{ОВГ}$.

Рассмотрим карту распределения значений $pH_{исх.}$ (Рисунок 97). Центральная часть карты характеризуется низкими значениями $pH_{исх.}$, не превышающими 6,75 ед. В северной ее части, в районе скважины № 11-В значения $pH_{исх.}$ составляет 6,25–6,5 ед. Южно-Турковской залежи скважины № 12-ЮТ соответствует зона значений $pH_{исх.}$ в 7 ед., западнее и восточнее которой расположены аномалии повышенных значений $pH_{исх.}$ 7–7,5 ед.

На карте распределения значений $Eh_{исх.}$ (Рисунок 98) центральная зона, как и следовало ожидать, характеризуется повышенными значениями $Eh_{исх.}$ 45–60 мВ и более. Аномалия максимальных значений окислительно-восстановительного потенциала находится на севере участка юго-западнее скважины № 11-В. По периферии центральной зоны наблюдаются локальные аномалии пониженных значений $Eh_{исх.}$ амплитудой 15 мВ и менее.

Таким образом, центральная часть исследуемой площади является территорией с нейтральной физико-химической обстановкой. Отдельные локальные аномалии западнее и восточнее центральной зоны представляют собой участки, фрагментарно окаймляющие залежь УВ. Тем не менее, однозначной картины распределения значений исходных физико-химических параметров не наблюдается. Поэтому требуется постановка дополнительных экспериментов по оценке влияния залежей на значения рН и Eh образцов поверхностных отложений Вольновского месторождения УВ [166].

Проанализируем карту распределения значений комплексного параметра $K_{ОВГ}$ (Рисунок 99). В ее центральной части выделяется зона пониженных значений $K_{ОВГ}$ менее 3 отн. ед. северо-западного простирания. Выявленная аномалия осложнена двумя замкнутыми участками с амплитудой $K_{ОВГ}$ менее 1 отн. ед. Плановое положение юго-западной зоны минимальных значений $K_{ОВГ}$ с некоторым смещением приходится на Южно-Турковскую залежь, северная аномалия расположена юго-восточнее скважины № 11-В.

Другим заслуживающим внимания элементом карты является кольцевая аномалия значений $K_{ОВГ}$ в 5–10 отн. ед., окаймляющая центральную зону минимальных значений $K_{ОВГ}$. Ширина западной части аномалии повышенных значений $K_{ОВГ}$ намного меньше, чем восточной. Это обстоятельство подтверждает характер залегания кровли бобриковского горизонта с его более крутым падением западного крыла складки [234].

Внутри «кольца» выделяются небольшие по площади участки повышенных значений $K_{ОВГ}$ более 10 отн. ед. Интересно, что непродуктивная скважина № 11-В расположена на краю кольцевой аномалии (см. рисунок 99).

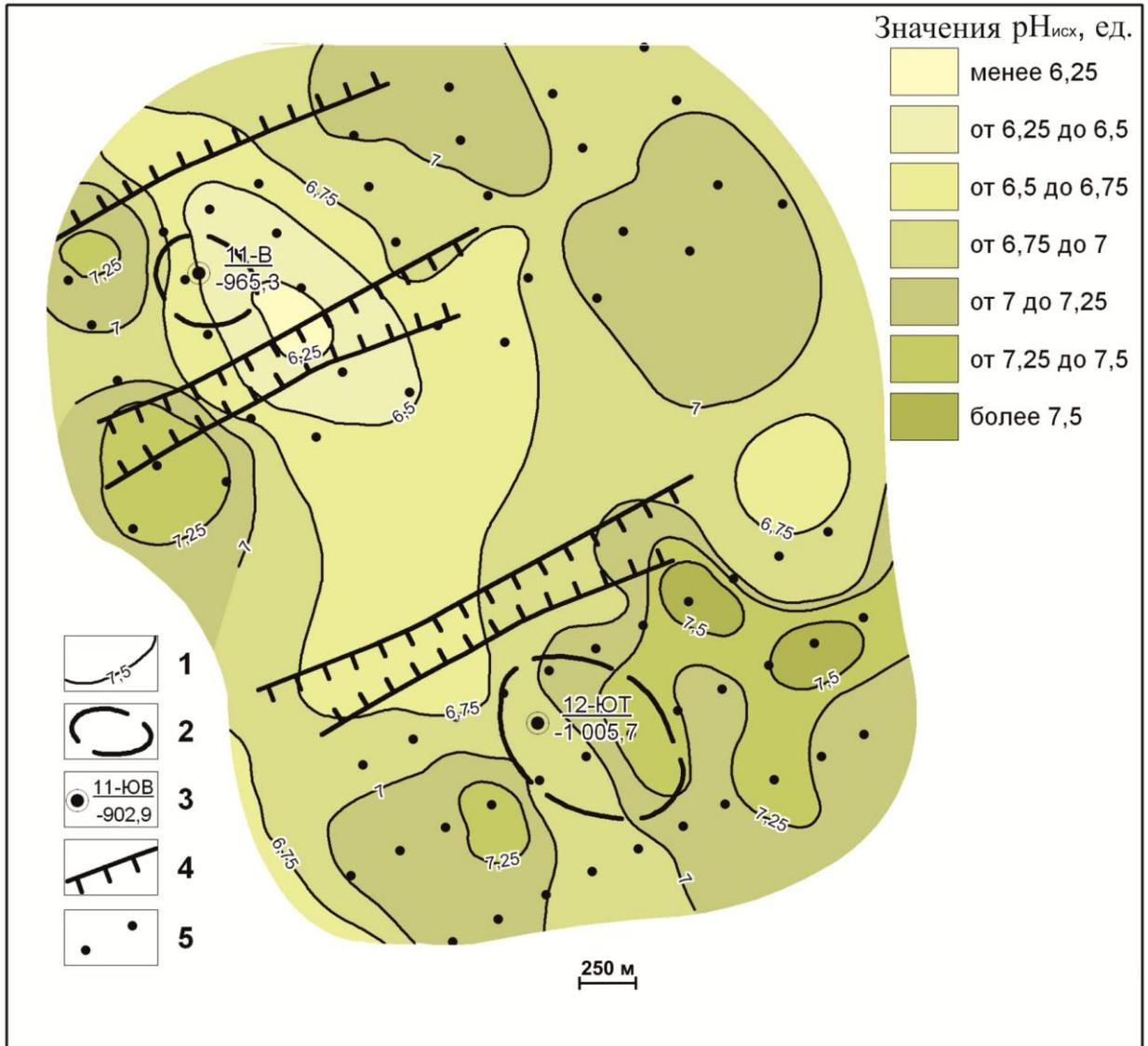


Рисунок 97. Распределение исходных значений водородного показателя $pH_{исх}$ по результатам анализа окислительно-восстановительной обстановки в образцах перекрывающих пород на примере Вольновской площади: 1—изолинии $pH_{исх}$; 2—схематическое положение ловушки; 3—скважины; 4—граница зоны отсутствия коллекторов; 5—геоэлектрохимические пикеты.



Рисунок 98. Распределение исходных значений окислительно-восстановительного потенциала $Eh_{исх}$ по результатам анализа окислительно-восстановительной обстановки в образцах перекрывающих пород на примере Вольновской площади: 1—изолинии $Eh_{исх}$. Прочие усл. обозн. см. рисунок 96.

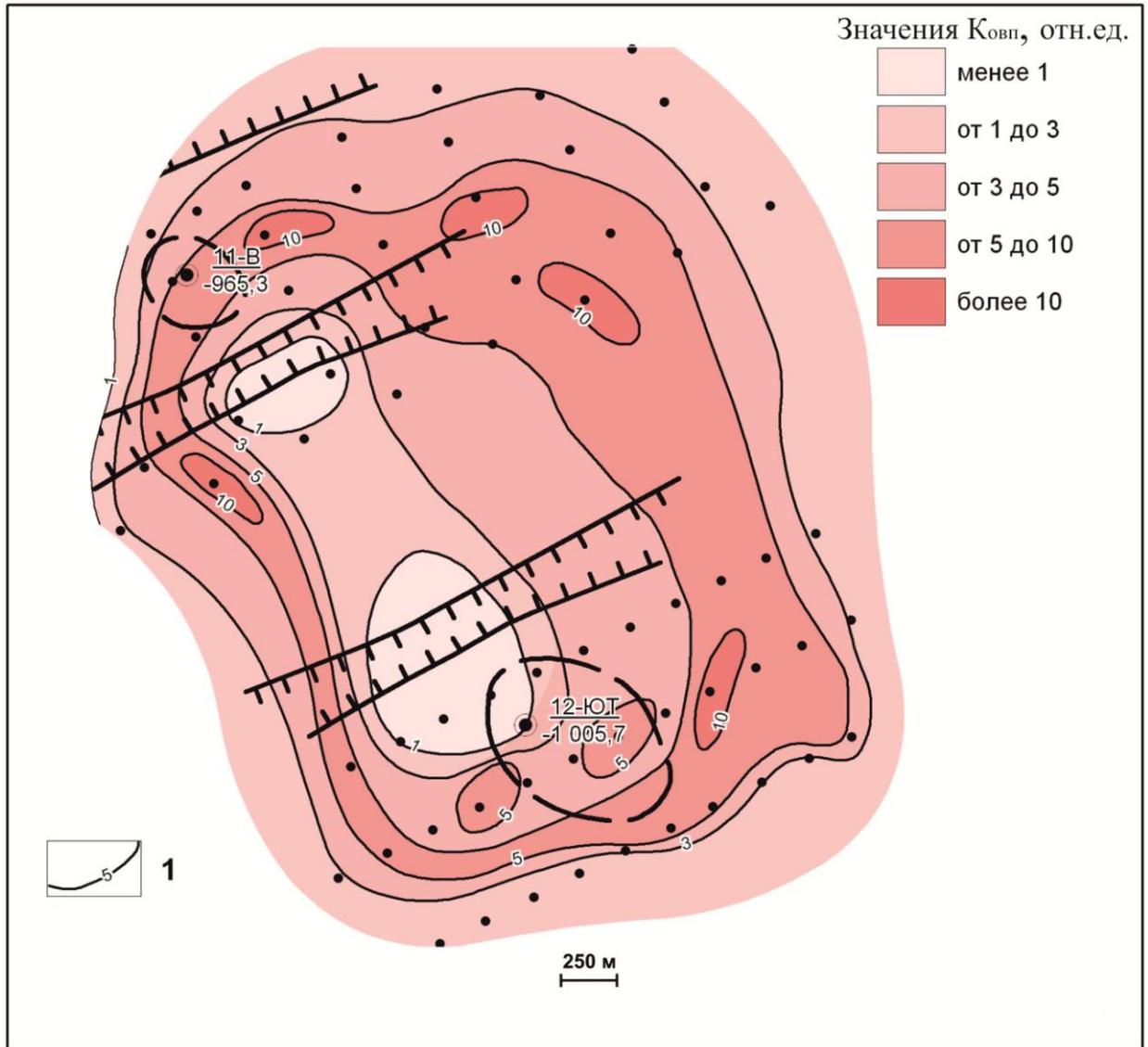


Рисунок 99. Распределение значений комплексного параметра $K_{овп}$ по результатам анализа окислительно-восстановительной обстановки в образцах перекрывающих пород на примере Вольновской площади: 1—изолинии $K_{овп}$. Прочие усл. обозн. см. рисунок 96.

Результаты изучения закономерностей формирования и распределения аномалий окислительно-восстановительного потенциала и водородного показателя в зонах углеводородного насыщения определяют физико-химическую обстановку надпродуктивных поверхностных отложений Вольновского месторождения. Активизация геохимических процессов постоянным электрическим током в образцах горных пород существенно усиливает динамику поведения pH и Eh и позволяет точнее контролировать границы месторождения [166].

Совокупность полученных экспериментальных данных о распределении значений комплексного параметра, характеризующего окислительно-восстановительные свойства образцов на Вольновской площади, позволяет ввести в практику нефтегазопоисковых работ новый диагностический признак потенциальной нефтегазоносности локальных объектов и расширить возможности геоэлектрохимического метода при подтверждении наличия месторождений УВ, оконтуривания их границ и локализации нефтегазоперспективных геологических структур.

Далее рассмотрим нефтегазопоисковые возможности разработанного способа геоэлектрохимического анализа элементного состава образцов, отобранных над потенциально перспективными объектами. Лабораторные эксперименты при этом проводятся в два этапа. На первом этапе проводится лабораторный эксперимент на Алексеевском месторождении нефти. На втором – лабораторный эксперимент на нефтегазоперспективных Заветной и Западно-Грязнушинской площадях. Результаты экспериментов на Алексеевском месторождении рассматриваются как полученные на эталонном участке и используются при поиске УВ на Заветной и Западно-Грязнушинской (объекты I и II) структурах.

Алексеевско-Заветный и Западно-Грязнушинский (объект I и II) участки расположены в пределах западной части Степновского сложного вала, входящего в состав Рязано-Саратовского прогиба. Данные о геологическом строении приводятся по материалам, изложенным в многочисленных отчетах ОАО «Саратовнефтегеофизика» [228, 229, 230, 231, 232, 233, 236 243, 246 и др.]. Степновский сложный вал относится к структурам древнего (средне-позднедевонского) времени за-

ложения, формировавшимся на сложнорасчлененном рифейском основании, и претерпевшим несколько фаз складкообразования в предсредне-позднефранское-предфаменское, предъюрское и преднеогеновое время [247].

Месторождения нефти и газа здесь выявлены как в девонских, так и в каменноугольных отложениях и связаны с различными типами ловушек – сводовыми, тектонически экранированными, литологическими и комбинированными [239]. Сводовые ловушки более характерны для каменноугольных, а тектонически экранированные (или комбинированные со сводовыми) и литологические – для девонских отложений. Другими ближайшими месторождениями являются Южно-Грязнушинское, Грязнушинское, Пионерское.

На структурной карте по отражающему горизонту pD_2^{vb} (подошва воробьевских отложений) размеры и амплитуда Алексеевской структуры составляют $2,0 \times 0,9$ км и 30–35 м соответственно (Рисунок 100). Свод структуры, которая представляет собой комбинированную ловушку, образованную антиклинальной складкой и ограниченную разрывными нарушениями, оконтурен изогипсой –2230 м. [230].

Севернее Алексеевского месторождения, западнее скважины Южно-Грязнушинская № 25 по данным сейсморазведки [239] по горизонту pD_2^{vb} выявлена антиклинально-блоковая Заветная структура (Рисунок 101). Предполагалось, что данная структура с размерами $1,4 \times 0,9$ км, амплитудой до 25 м перспективна на нефть и газ. Наивысшая отметка внутри блока –2185 м. Результаты бурения поисковой скважины Заветная № 1 не подтвердили прогнозных построений по отражающему горизонту pD_2^{vb} [238].

Кроме того, в скважине Западно-Грязнушинская № 1, расположенной вблизи объекта I, в результате испытаний из интервала –2117... –2125 м получена вода с пленкой нефти и слабый приток газа.

Объект I Западно-Грязнушинской структуры располагается в субмеридиональном горсте, ограниченном с запада сложно построенным грабеном, ширина которого находится в пределах от 0,7 до 1,9 км. Восточное ограничение горста

находится за пределами участка работ. Ширина закартированной сейсморазведкой МОГТ-3D части горста находится в пределах 0,7–1,8 км.

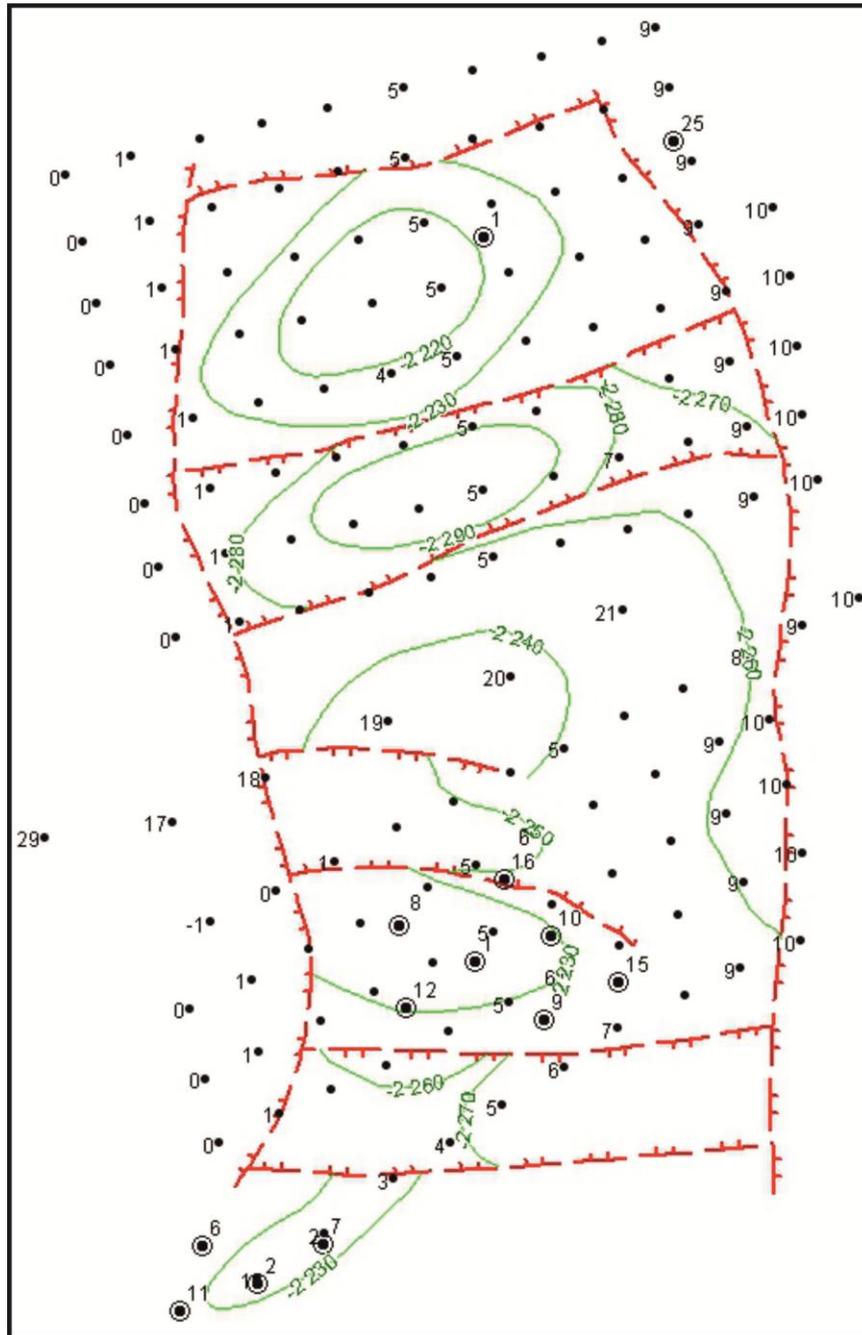


Рисунок 100. Карта изогипс по подошве воробьевских отложений, совмещенная с расположением геоэлектрохимических пикетов на Алексеевско-Заветной площади. Масштаб 1:25 000.

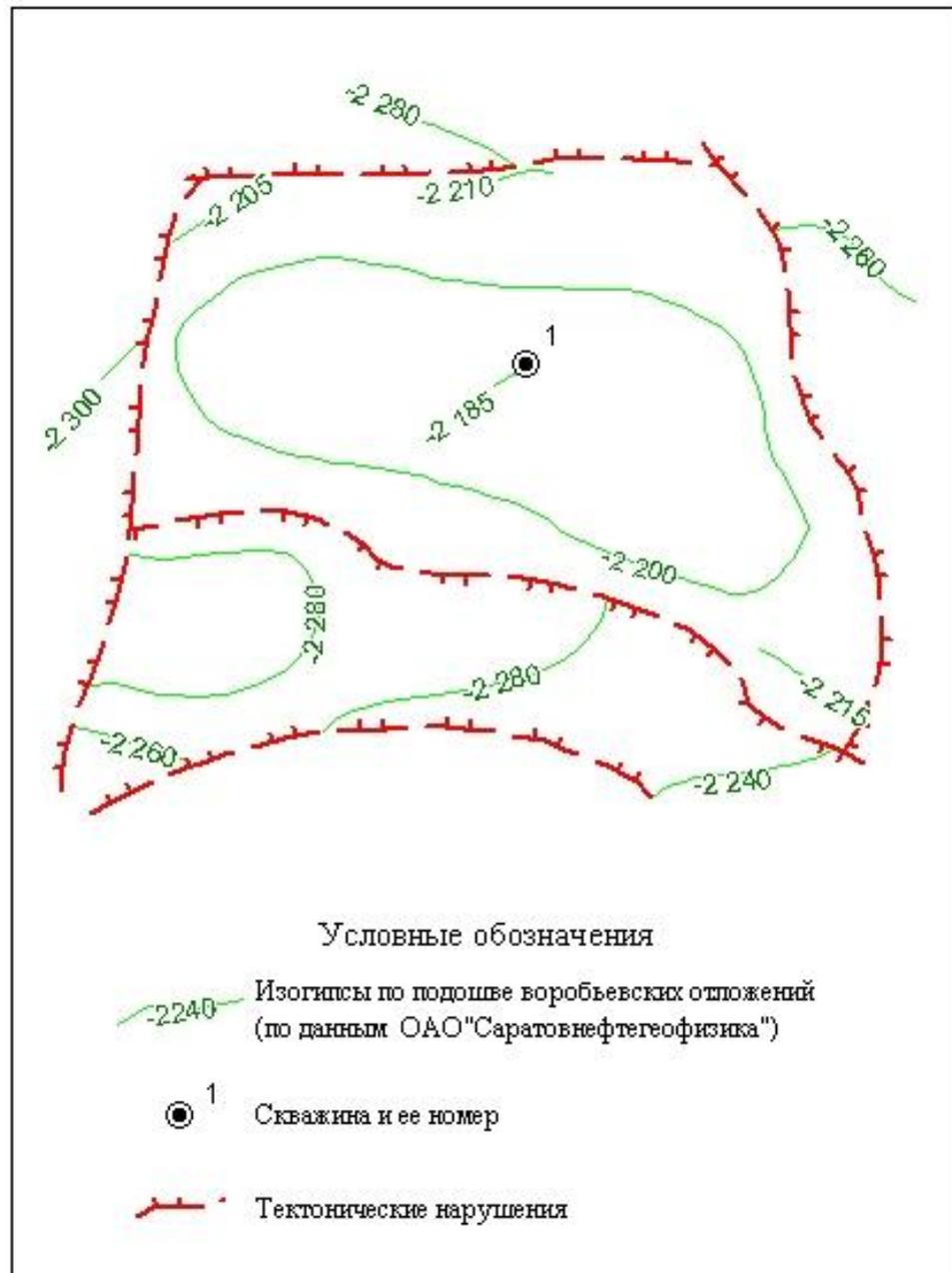


Рисунок 101. Карта изогипс по подошве воробьевских отложений Заветной площади (по данным ОАО «Саратовнефтегеофизика»). Масштаб 1:100 000.

Ловушка I Западно-Грязнушинской структуры по подошве отложений D_2^{vb} имеет свод, оконтуренный изогипсой -2210 м, площадь ловушки по базисной изогипсе -2250 м и равна $0,69 \text{ км}^2$, амплитуда -20 м (Рисунок 102). Контур подсчета ресурсов на исследуемой площади (см. рисунок 102) совпадает с базисной изогипсой [233].

Ловушка в блоке II находится в южной части центрального горста. От ловушки I она отделена меридиональным высокоамплитудным грабеном. С севера и запада она также ограничена и расчленена одиночным меридиональным малоамплитудным сбросом на два блока (Рисунок 103). Общие размеры ловушки по базисной изогипсе -2375 м составляют $0,7 \times 1,35$ км (площадь – $0,81$ км²), амплитуда – 55 м [233].

Лабораторные эксперименты на Алексеевско-Заветном участке выполнены по системе профилей, пересекающих изучаемую площадь в субширотном направлении (см. рисунок 100). Выше (см. таблицу 7) были приведены данные по распределению средней концентрации некоторых элементов в поверхностных отложениях Алексеевского месторождения.

Согласно результатам экспериментов, закономерность в распределении исходных значений концентрации элементов-индикаторов по площади отсутствует. Коэффициент контрастности, равный отношению средней концентрации микроэлементов в образцах, отобранных в контуре месторождения и за его контуром, характеризуются сравнительно низкими значениями, в основном, не превышающими $1,0$ ед. Лишь только для Mn, Pb и Zn коэффициент контрастности составляет $1,1-1,2$ ед., что не превышает среднюю квадратическую ошибку измерений. Отсутствие закономерности в распределении валовой концентрации по данным литогеохимических работ иллюстрируется ниже (Рисунок 104). Видно, что в распределении значений суммарной исходной (валовой) концентрации месторождению соответствуют две зоны – северная, характеризующаяся низкими значениями концентрации ($300-600 \cdot 10^{-3}$ %) и южная – с повышенными значениями концентрации (до $600-900 \cdot 10^{-3}$ %). Заветная площадь характеризуется низкими значениями концентрации суммы всех элементов – $300-500 \cdot 10^{-3}$ % [249].

По результатам лабораторных экспериментов построены карты распределения значений относительного параметра ΔU на катоде и аноде: марганца (Рисунки 105, 106); никеля (Рисунки 107, 108); ванадия (Рисунки 109, 110); свинца (Рисунки 111, 112); комплексного параметра K_{II} (Рисунок 113).

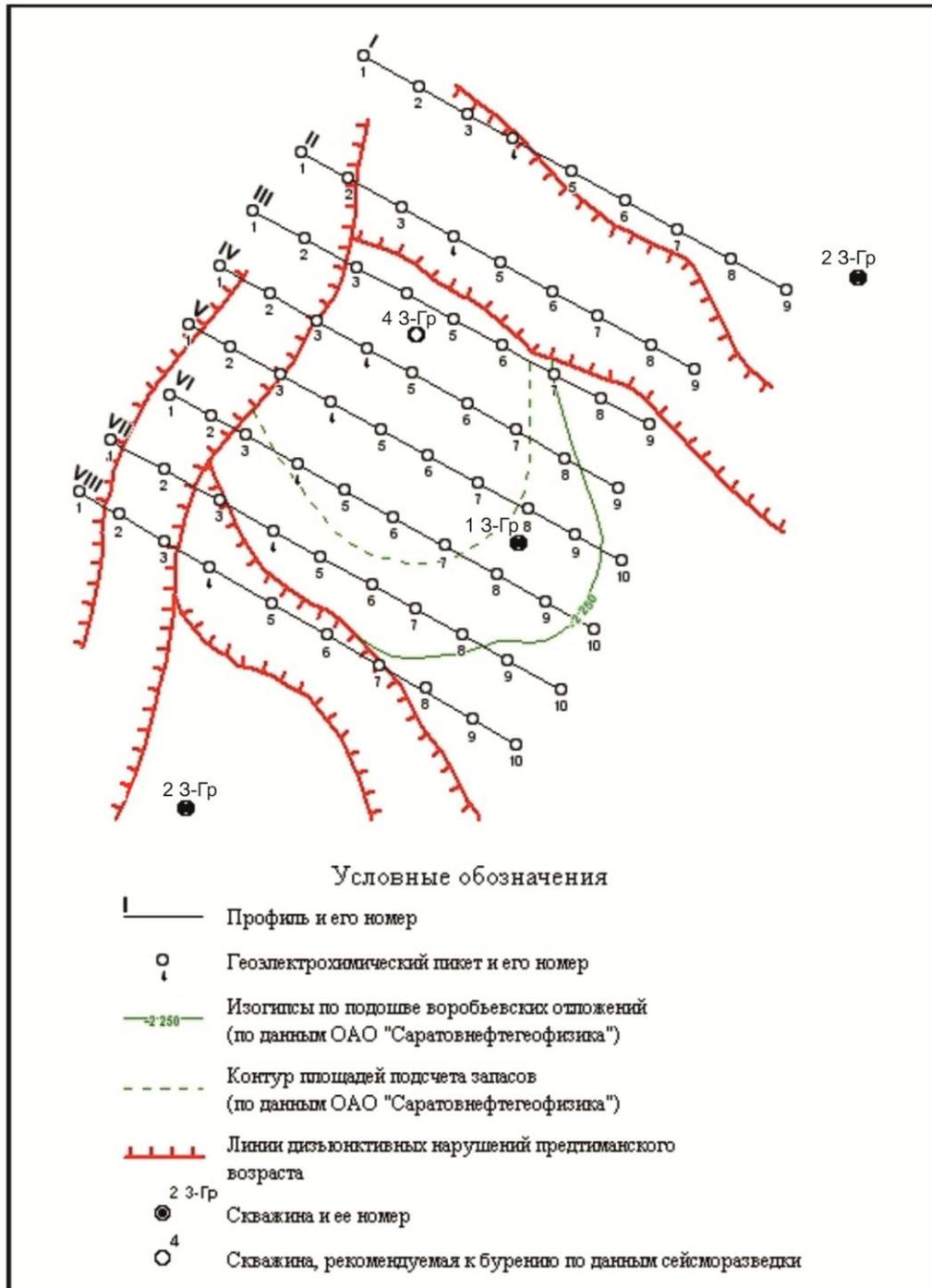


Рисунок 102. Карта изогипс по подошве воробьевских отложений, совмещенная с расположением геоэлектрохимических пикетов на Западно-Грязнушинском участке. Объект I. Масштаб 1:25 000.

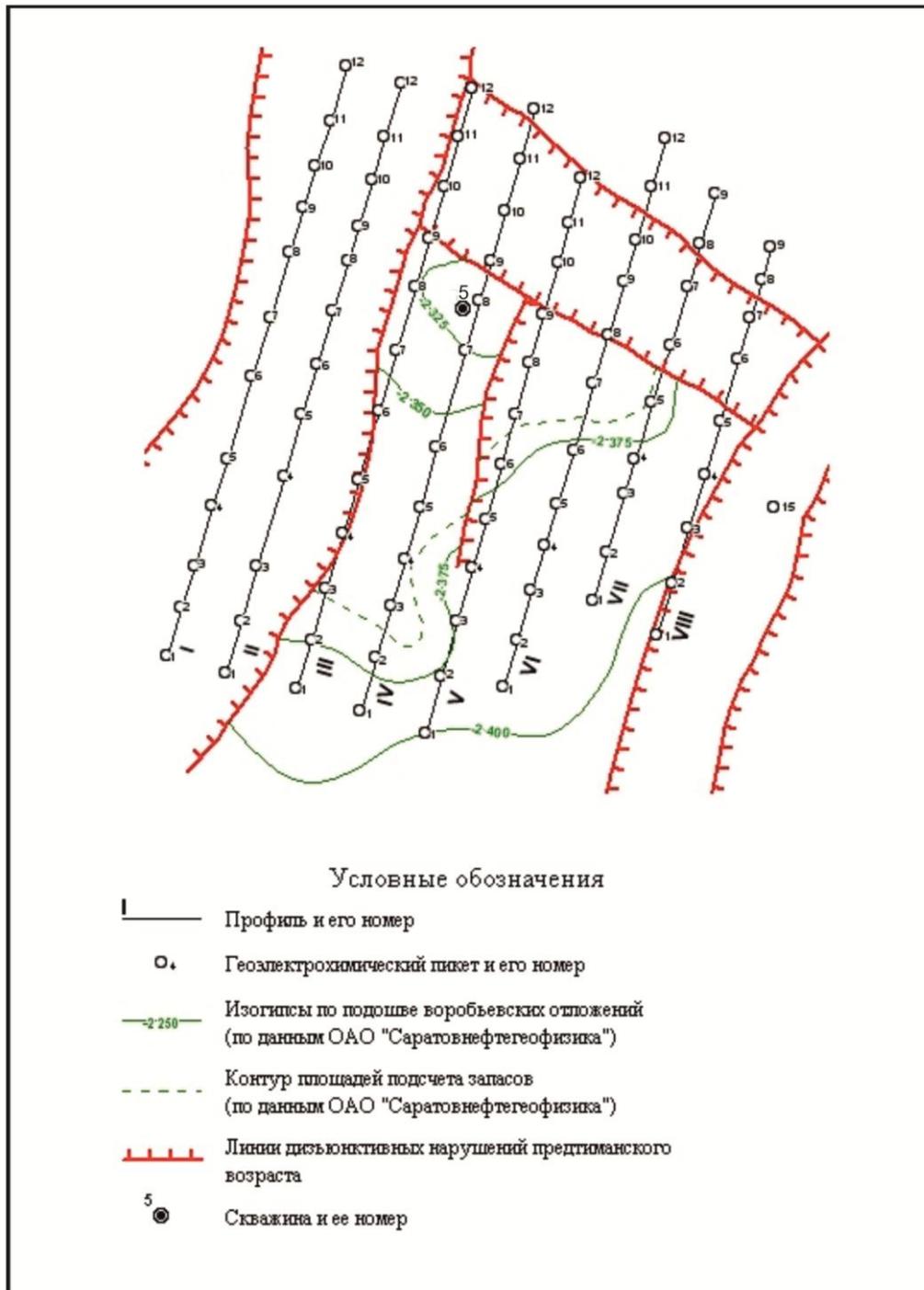


Рисунок 103. Карта изогипс по подошве воробьевских отложений, совмещенная с расположением геозлектрохимических пикетов на Западно-Грязнушинском участке. Объект II. Масштаб 1:25 000.

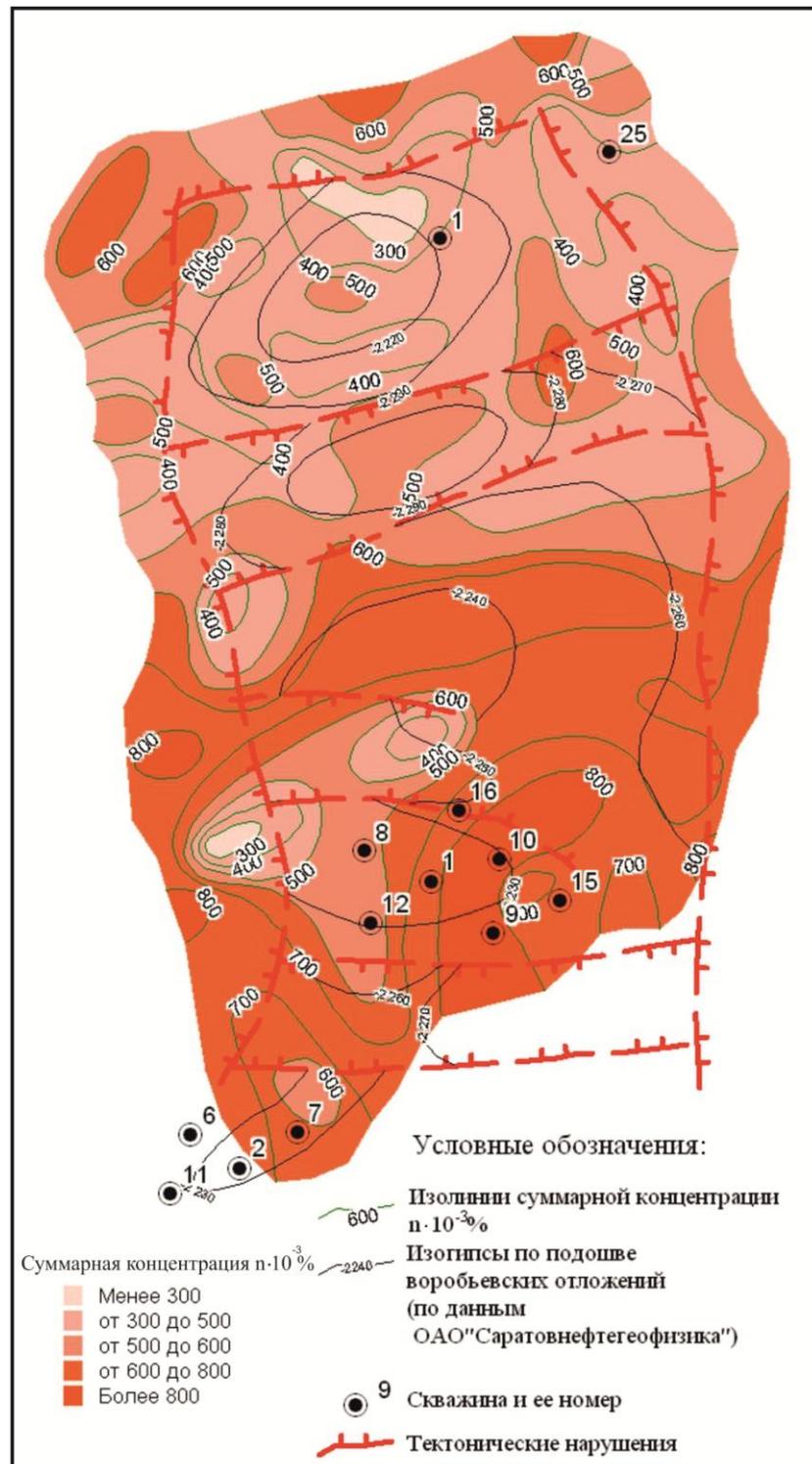


Рисунок 104. Распределение значений суммы исходной концентрации всех элементов на Алексеевско-Заветном участке по данным литогеохимических работ. Масштаб 1:25 000.

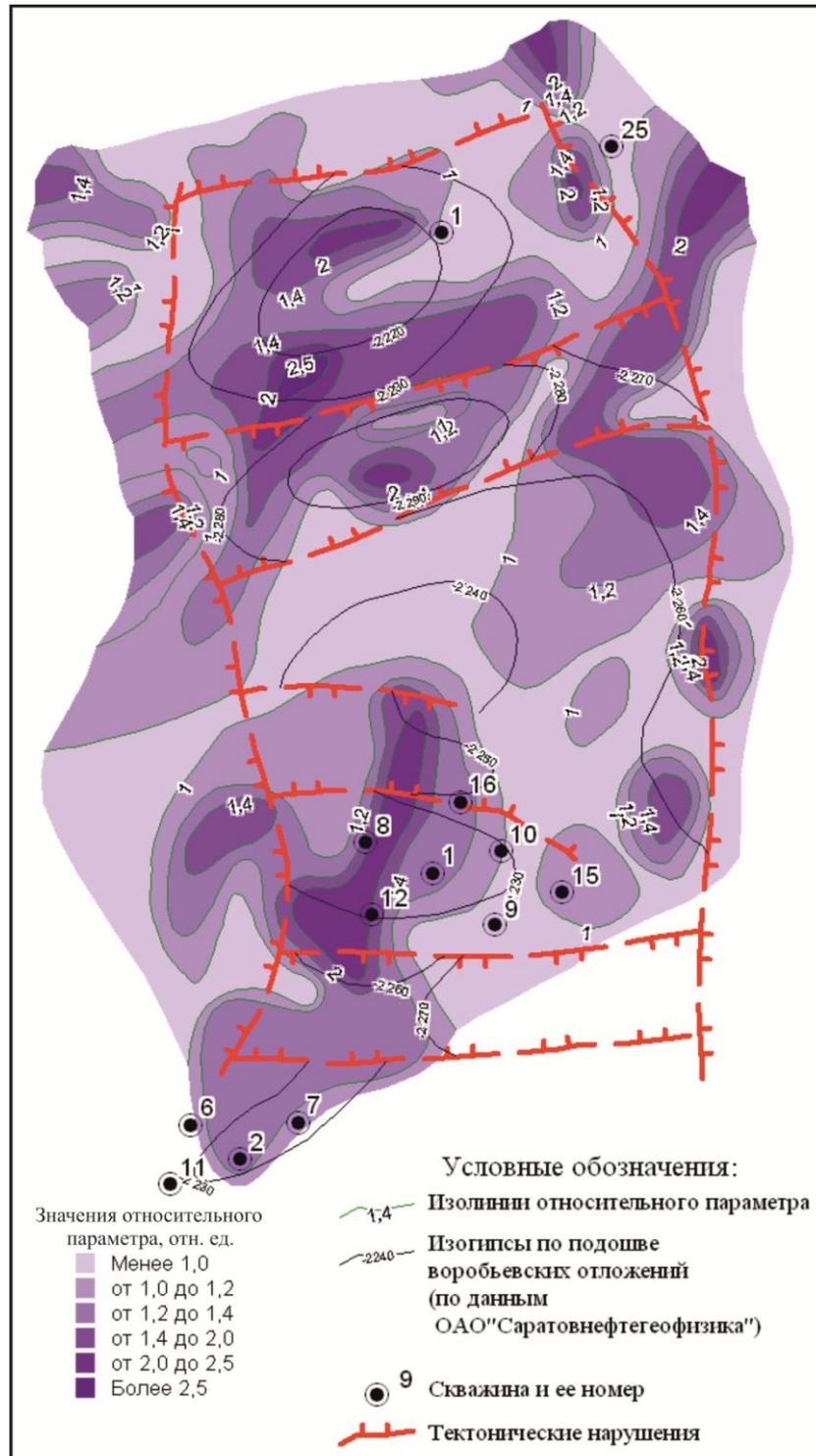


Рисунок 105. Распределение значений относительного параметра M_n на катоде гео-электрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Алексеевско-Заветного участка. Масштаб 1:25 000.

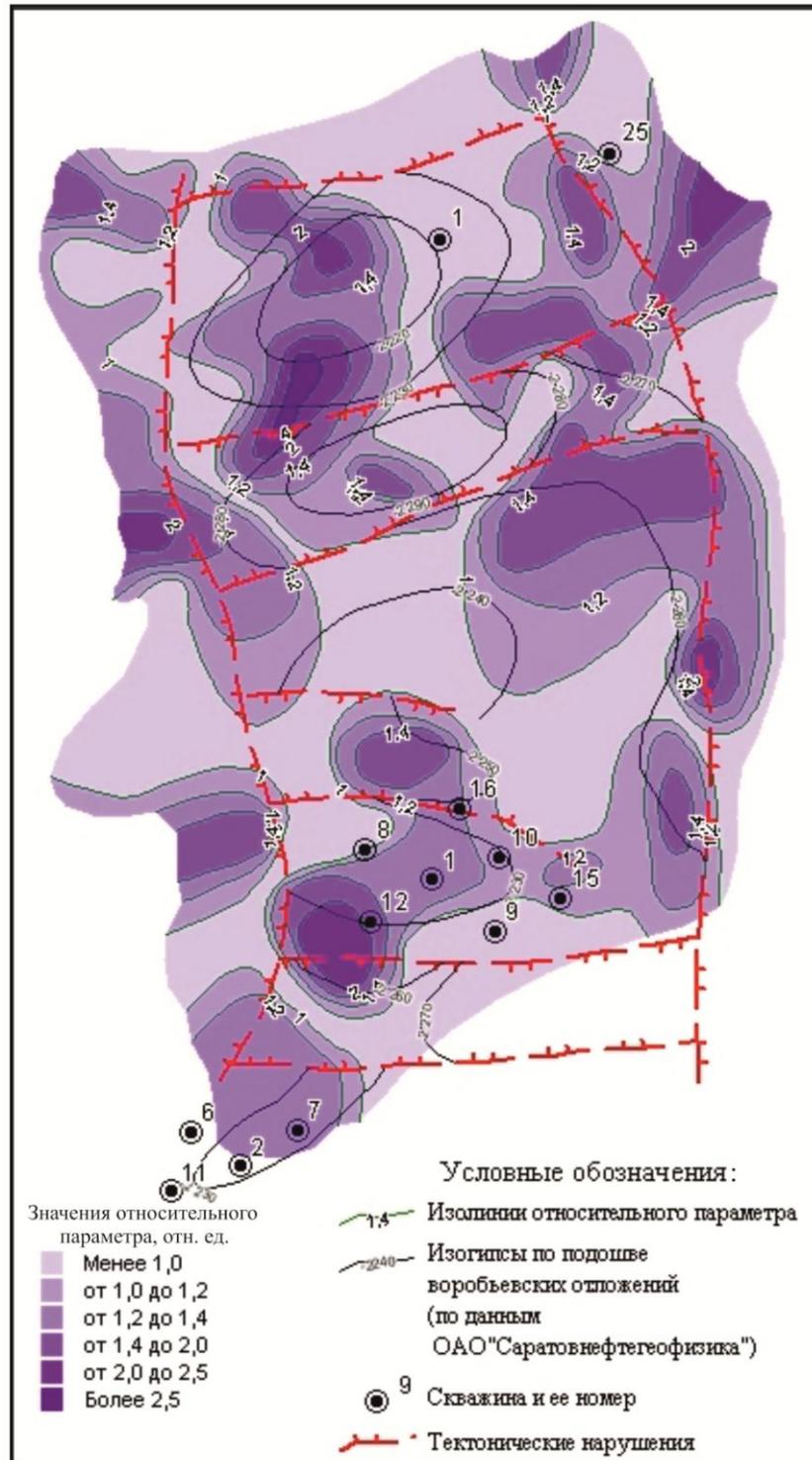


Рисунок 106. Распределение значений относительного параметра M_n на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Алексеевско-Заветного участка. Масштаб 1:25 000.

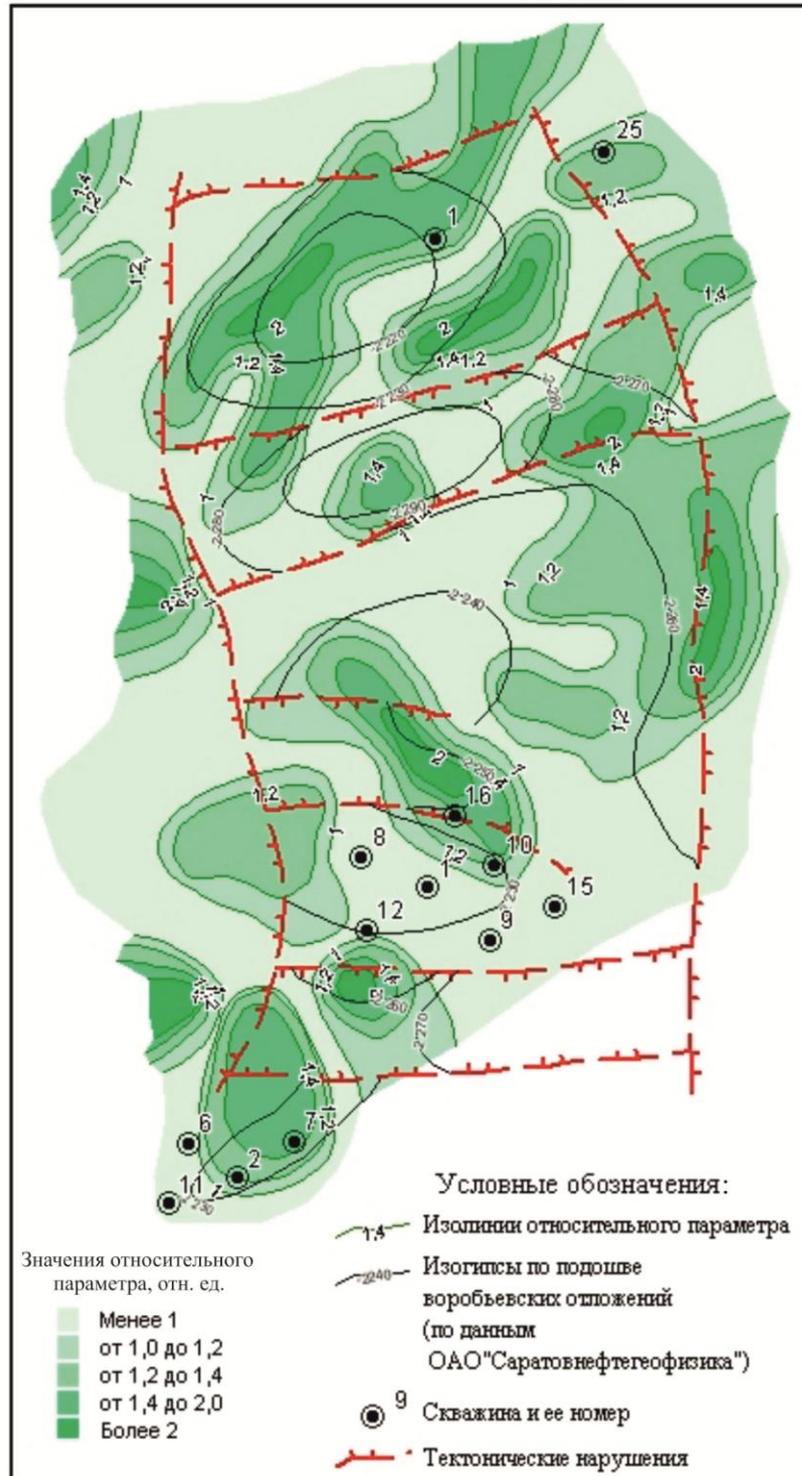


Рисунок 107. Распределение значений относительного параметра N_i на катоде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Алексеевско-Заветного участка.
Масштаб 1:25 000.

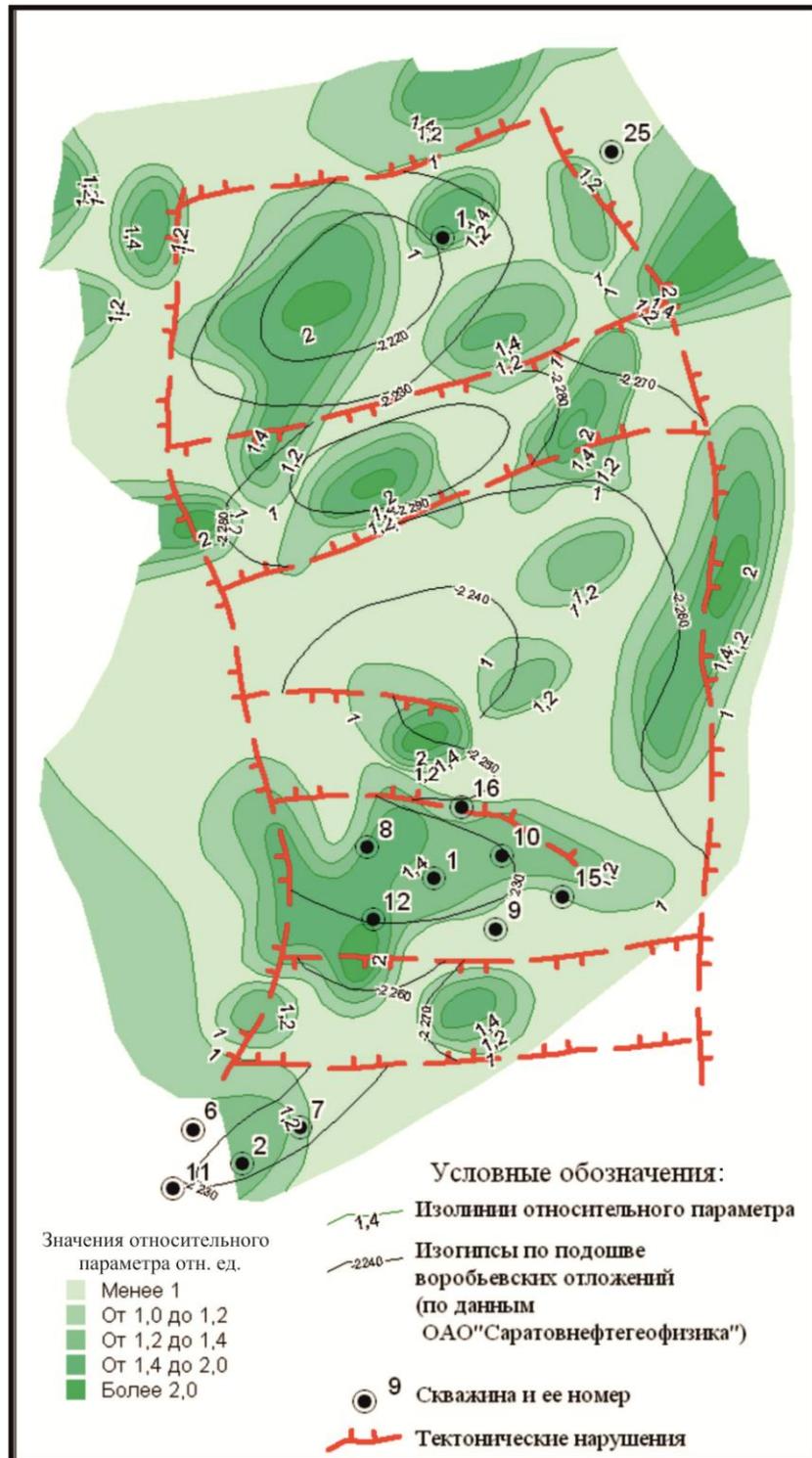


Рисунок 108. Распределение значений относительного параметра N_i на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Алексеевско-Заветного участка.
Масштаб 1:25 000.



Рисунок 109. Распределение значений относительного параметра V на катоде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Алексеевско-Заветного участка. Масштаб 1:25 000.

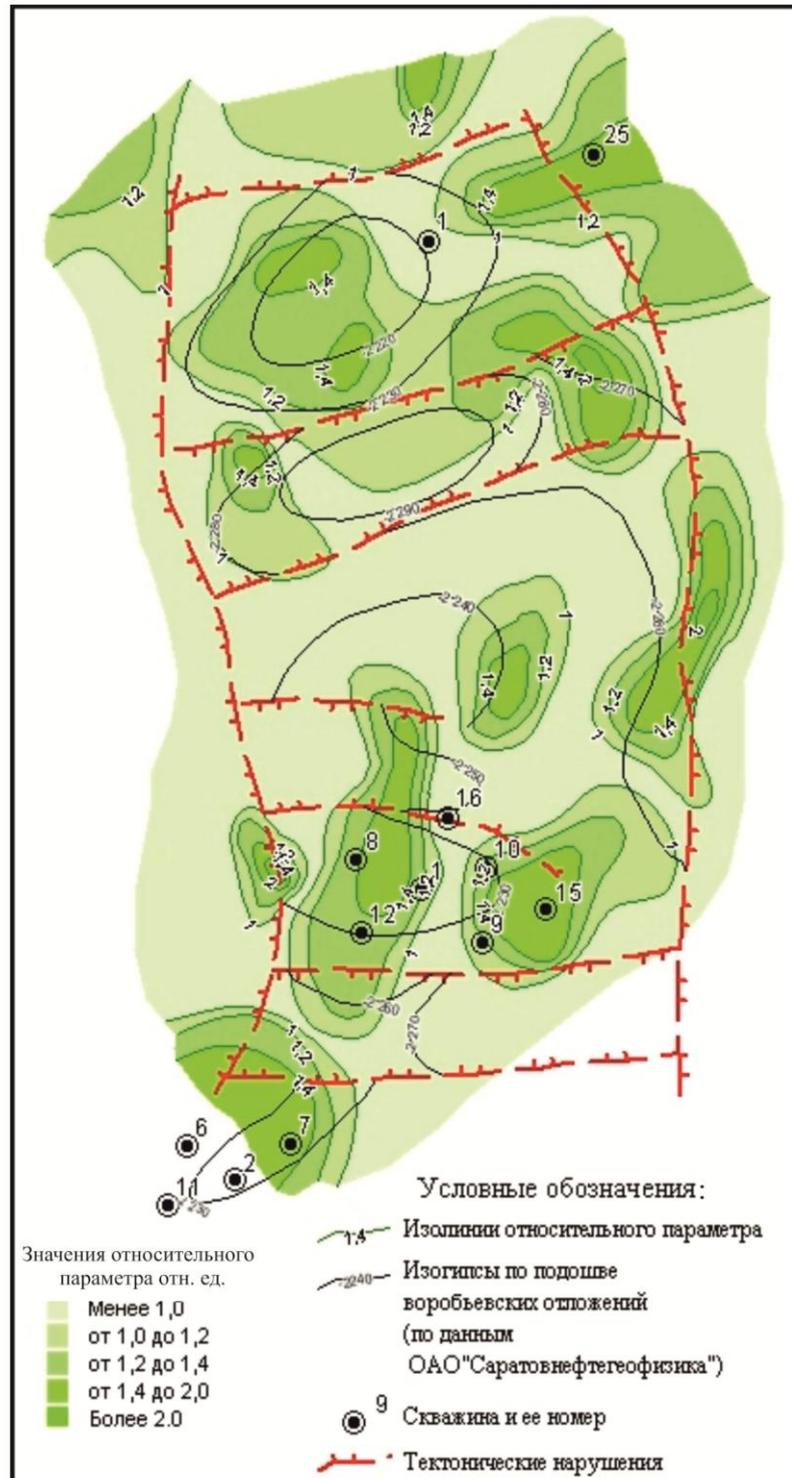


Рисунок 110. Распределение значений относительного параметра V на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Алексеевско-Заветного участка. Масштаб 1:25 000.

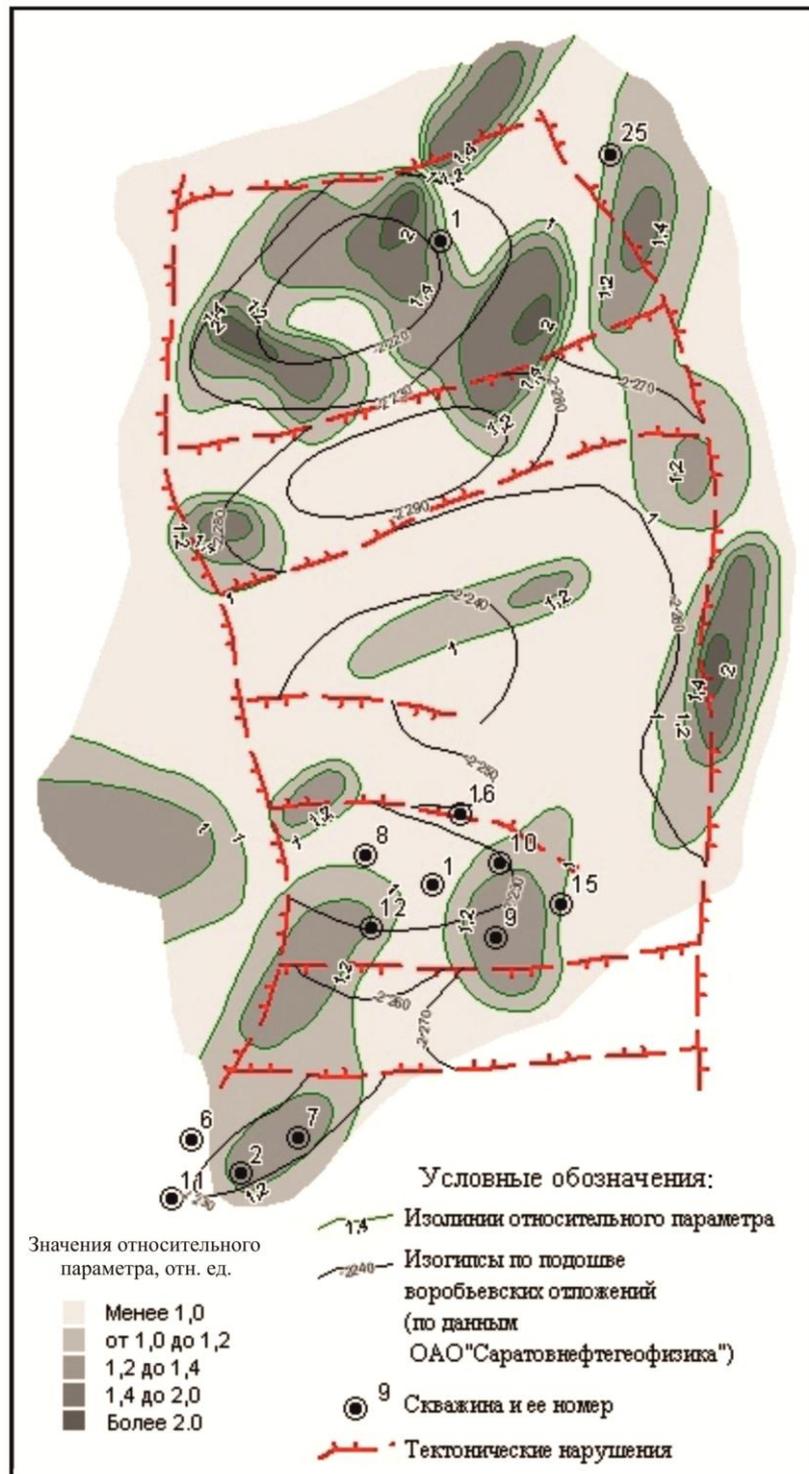


Рисунок 111. Распределение значений относительного параметра P_b на катоде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Алексеевско-Заветного участка.
Масштаб 1:25 000.

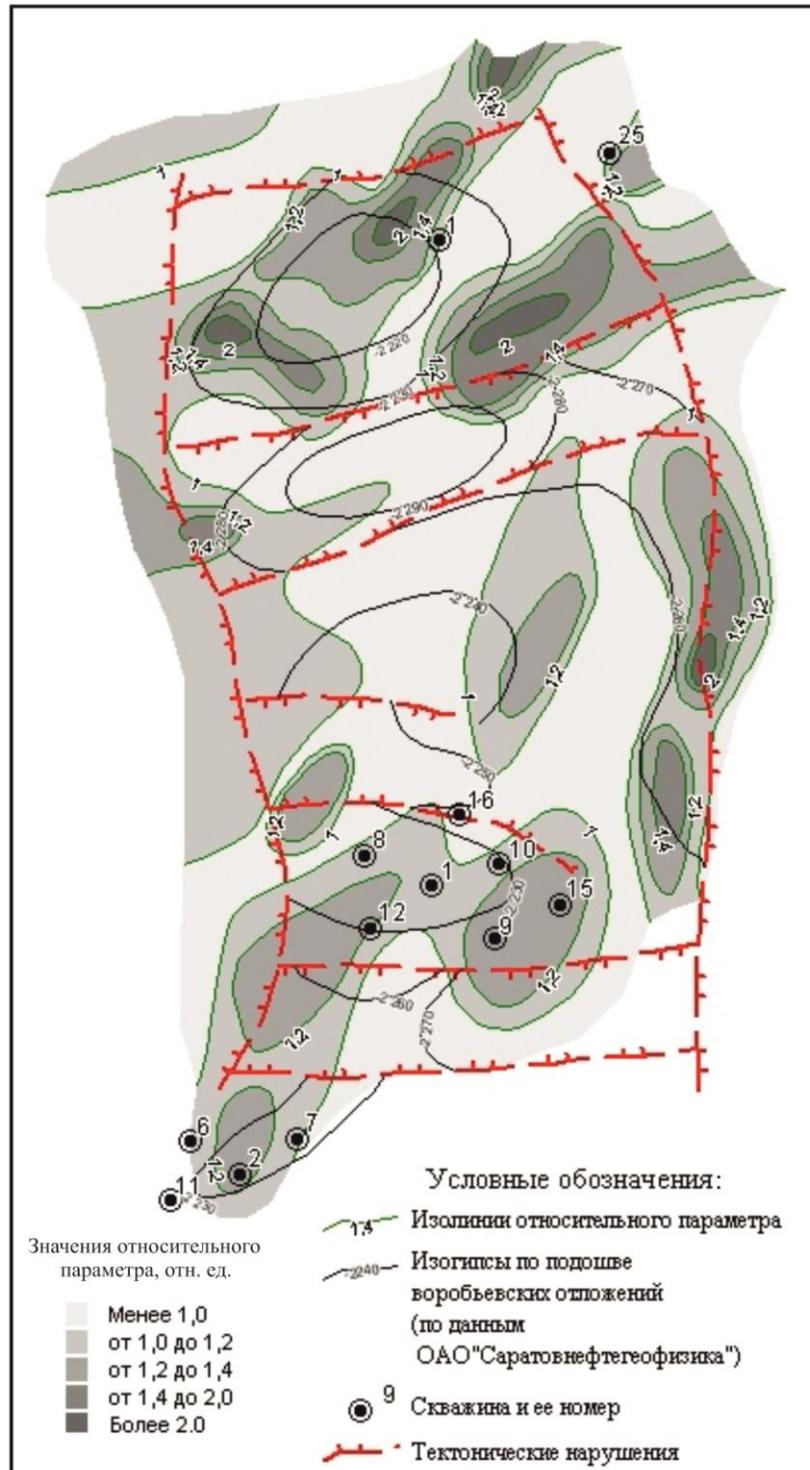


Рисунок 112. Распределение значений относительного параметра $P\beta$ на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Алексеевско-Заветного участка. Масштаб 1:25 000.

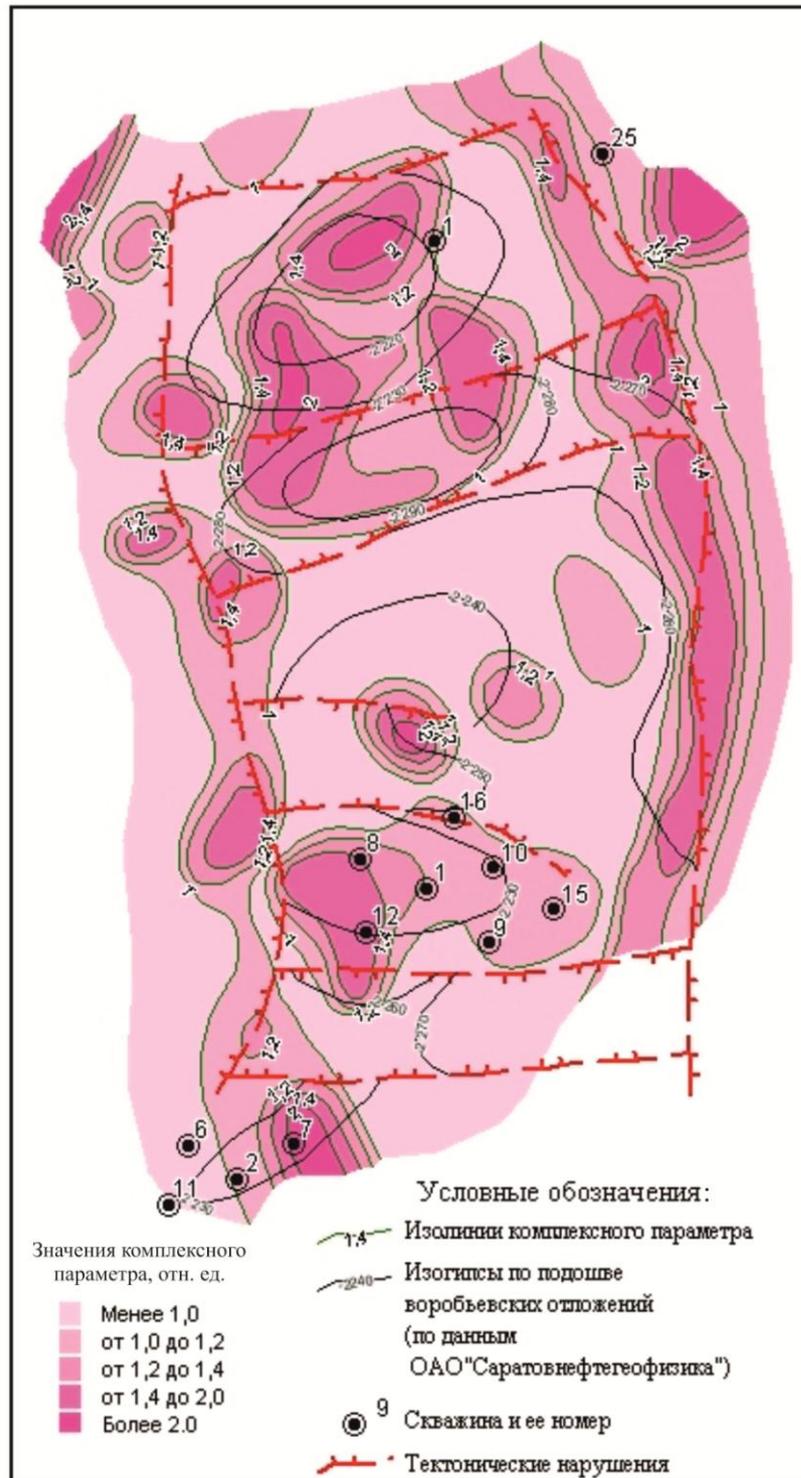


Рисунок 113. Распределение значений комплексного параметра K_n по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Алексеевско-Заветного участка. Масштаб 1:25 000.

Общей закономерностью распределения значений ΔU по площади для Mn, Ni, V, Pb являются относительно равные значения концентрации, полученной на аноде и катоде. Данное обстоятельство объясняется тем, что все рассматриваемые элементы-индикаторы находятся в образцах пород как в анионной, так и в катионной формах [95], которые учтены при построении карты распределения значений K_{Π} (см. рисунок 113).

Характерной особенностью в распределении значений параметра ΔU всех микроэлементов по площади исследований является мозаичность: наличие многочисленных аномалий повышенных значений ΔU , большинство из которых тяготеют к зонам разломов.

Тем не менее, в той или иной мере Алексеевскому месторождению соответствуют зоны повышенных значений ΔU : Mn на катоде (см. рисунок 105) и на аноде (см. рисунок 106), Ni на аноде (см. рисунок 108), V на катоде (см. рисунок 109) и аноде (см. рисунок 110), Pb на катоде (см. рисунок 111) и аноде (см. рисунок 112). При этом размеры аномалий повышенных значений относительного параметра в отдельных случаях превышают размеры месторождения, например по марганцу на катоде (см. рисунок 105) или разбиваются на несколько более мелких по размеру аномалий: для V (см. рисунки 109, 110), для Pb (см. рисунки 111, 112).

Перспективной Заветной площади соответствуют участки повышенных значений ΔU , причем большинство аномалий приходится на выделенное сейсморазведкой поднятие по подошве воробьевских отложений (pD_2^{vb}). На всех картах, кроме значений ΔU для V на катоде (см. рисунок 109), скважина Заветная № 1 пробурена или вне аномалий, или по их внешнему контуру.

Выше говорилось, что карта распределения значений K_{Π} (см. рисунок 113) содержит информацию о распределении геоэлектрохимических параметров, учитывающих изменение концентрации суммы микроэлементов на аноде и катоде. По сути, данный параметр отражает единый информационный поток геоэлектрохимических данных по всем элементам.

В целом значения K_{Π} по площади исследований изменяются в пределах от 0,5–0,7 до 2,0–3,0 ед. и более, четко отражая особенности геологического строения. Максимальные значения K_{Π} характерны для разломов. Так, восточный разлом, выделенный по данным сейсморазведки, полностью совпадает с аномалией K_{Π} . Западный меридиональный разлом отмечается серией локальных аномалий повышенных значений.

Полученные данные позволили сформировать геоэлектрохимическую прогнозно-поисковую модель (ГППМ) Алексеевского месторождения (Рисунок 114). Из рисунка видно, что зоны максимальных значений ΔU и K_{Π} достигают 2,3 отн. ед. для 2-го пикета и 2,5 отн. ед. для 10-го пикета X профиля (см. рисунок 114 а). Кроме того, внутренней части Алексеевского месторождения над эксплуатационными скважинами соответствует аномалия повышенных значений ΔU и K_{Π} – пикеты 4, 5, 6. По-видимому, это вызвано разуплотнением горных пород и «плохой» герметизацией затрубного пространства пробуренных скважин или, в соответствии с классификацией [160] данная модель соответствует комбинированному типу, тем более что выявленная зона приходится на приподнятую часть месторождения.

Алексеевскому месторождению соответствует участок повышенных значений K_{Π} с амплитудой от 1,0 до 1,4 и выше. Заветная площадь характеризуется серией из трех аномалий повышенных значений K_{Π} . Величина их достигает 2 ед. и более. Все три аномалии практически совпадают с поднятием pD_2^{vb} , причем северная аномалия – полностью. Важно, что скважина № 1 размещена на периферии выделенных зон повышенных значений K_{Π} . и ее следовало бы переместить в юго-западном направлении на 700 м. Данный вывод был сделан до бурения [249]. Позднее по результатам бурения поисковой скважины Заветная № 1 структурные построения по данным МОГТ не подтвердились [238].

Ниже представлены результаты лабораторных экспериментов, проведенных в рамках поисковых работ на нефтегазоперспективной Западно-Грязнушинской площади (объекты I и II).

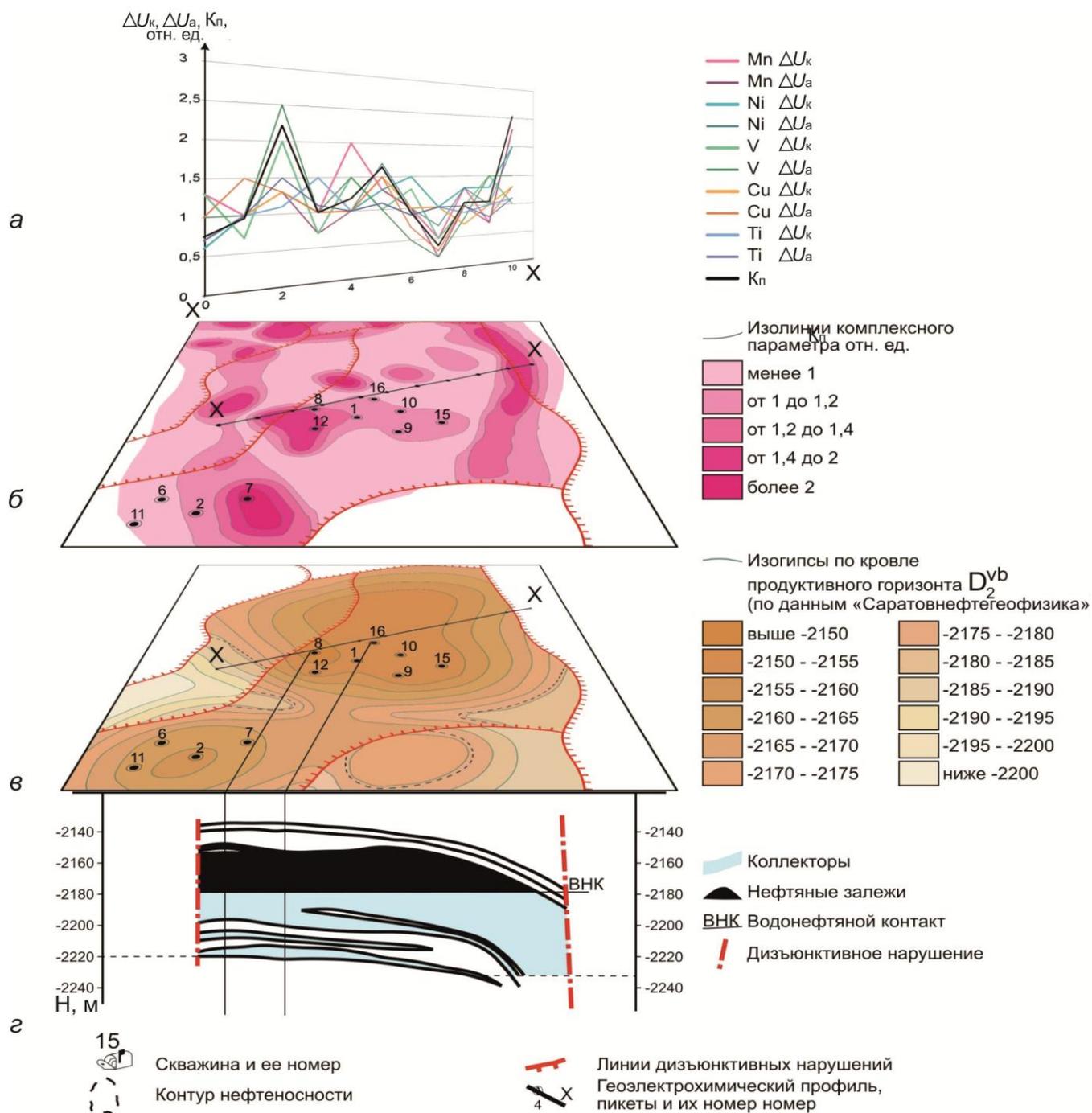


Рисунок 114. ГППМ Алексеевского нефтяного месторождения: а–графики распределения значений относительных и комплексного параметров; б–карта значений комплексного параметра; в–структурная карта по продуктивному горизонту D_2^{vb} ; г–геологический разрез по линии X–X.

Объект I Западно-Грязнушинской площади отработан по системе субмеридиональных профилей, пересекающих структуру, выявленную сейсморазведкой МОГТ [233] (см. рисунок 102).

На карте распределения значений суммарной (валовой) исходной концентрации на объекте I предполагаемой ловушке соответствует зона, характеризующая значениями концентрации – $350\text{--}550 \cdot 10^{-3} \%$ (Рисунок 115). Южная часть характеризуется уменьшенными значениями концентрации – $200\text{--}250 \cdot 10^{-3} \%$. Севернее расположена полоса повышенных значений концентрации $550\text{--}600 \cdot 10^{-3} \%$ и более. В целом какой-либо закономерности в распределении значений валовой концентрации относительно структурных построений не наблюдается [250]. Данный вывод согласуется с результатами лабораторных экспериментов соискателя, проведенных как на Алексеевско-Заветном участке [249], так и на других площадях [165].

По результатам лабораторных экспериментов на объекте I построены карты распределения значений относительного параметра ΔU на катоде и аноде: Mn (Рисунок 116); Ni (Рисунок 117); V (Рисунок 118); Ti (Рисунок 119). Общей закономерностью распределения значений ΔU для этих элементов-индикаторов по площади является относительно равные значения концентрации микроэлементов, накопленных на аноде и катоде. Данное обстоятельство объясняется тем, что все рассматриваемые элементы находятся как в анионной, так и в катионной формах. Выявленный факт послужил основанием построения карты распределения значений комплексного параметра K_{Π} (см. рисунок 120).

В распределении значений параметра ΔU для Mn, Ni, V и Ti определяющей является мозаичность – наличие многочисленных аномалий повышенных значений ΔU , большинство из которых тяготеют к субмеридиональным разломам, например для марганца (см. рисунок 116) и никеля (см. рисунок 117), или группируются вдоль контура структуры, образуя кольцевую аномалию [250]. Наиболее отчетливо это проявляется на южном и западном участках изучаемой территории. Подобное распределение значений ΔU характерно и для других месторождений, например, для Таловского.

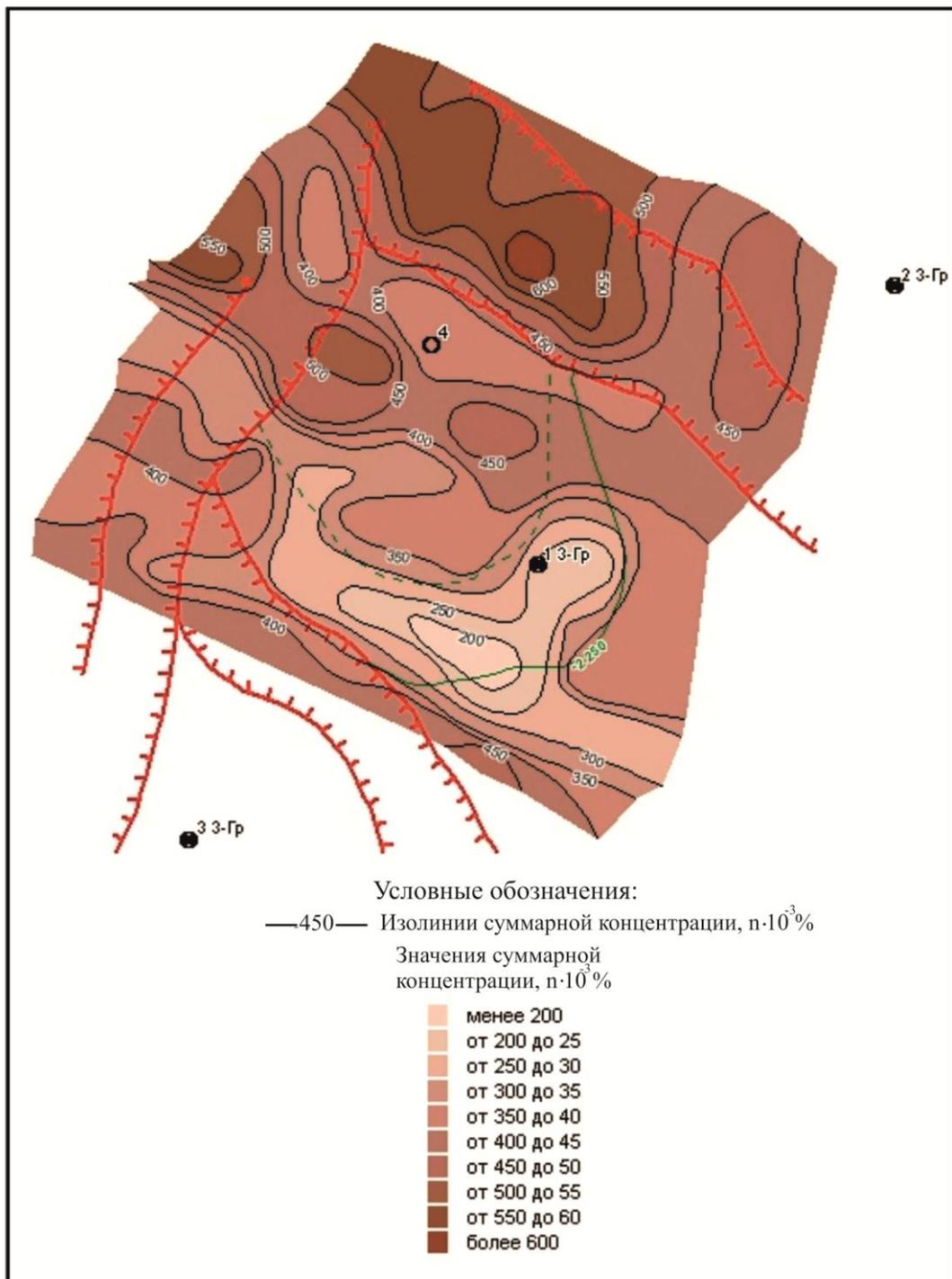


Рисунок 115. Распределение значений суммы исходной концентрации элементов-индикаторов по результатам литогеохимических работ по образцам горных пород на примере Западно-Грязнушинского участка. Объект I. Масштаб 1:25 000.

Кольцевые аномалии над месторождениями объясняются наличием в пределах структур зон повышенных и пониженных механических напряжений, которые способствуют возникновению различных видов энергии, интенсивному перетоку тепла, жидких и парообразных флюидов, а также интенсификации окислительно-восстановительных процессов [125, 142, 186 и др.]. Все это облегчает перераспределение химических элементов и образование новых минералов. Подобные эпигенетические изменения пород могут наблюдаться как внутри контура нефтегазоносности, так и вне него, приводя к образованию кольцевой аномалии.

Полученные данные позволили сформировать геоэлектрохимическую прогнозно-поисковую модель (ГППМ) объекта I Западно-Грязнушинской площади (Рисунок 121). На профиле V (см. рисунок 121) контур предполагаемой залежи ограничен пикетами 3–8, где значения ΔU изменяются в пределах 0,3–1,0 отн. ед. с большой дисперсией по отдельным элементам. Краевым пикетам профиля соответствуют зоны повышенных значений ΔU и K_{Π} . Так, на пикете 2 – значения параметра K_{Π} достигают 1,7 отн. ед., на пикете 9 – 2,2 отн. ед. Следовательно, в соответствии с принципами адаптации и аналогии, можно констатировать высокие перспективы нефтегазоносности Западно-Грязнушинской площади (объект I) и рекомендовать его к разведочному бурению. Однако местоположение рекомендуемой ОАО «Саратовнефтегеофизика» скважины № 4 (см. рисунок 120) необходимо сместить на 500–600 м на юг.

Довольно интересным является факт отсутствия каких-либо аномалий повышенных значений K_{Π} , приуроченных к широтным разломам, а кольцевая аномалия превышает площадь подсчета запасов (см. рисунок 120). Данное обстоятельство подтверждается результатами сейсмических работ МОГТ-3D (Рисунок 122), проведенных ОАО «Саратовнефтегеофизика» в 2002 г. [232] и уточняющих геологическую модель 2001 г. [233]. Важно, что перспективы нефтегазоносности Западно-Грязнушинской площади (объект I), отмеченные до бурения в работе [250], подтвердились последующим бурением поисковой скважины № 4 [244].

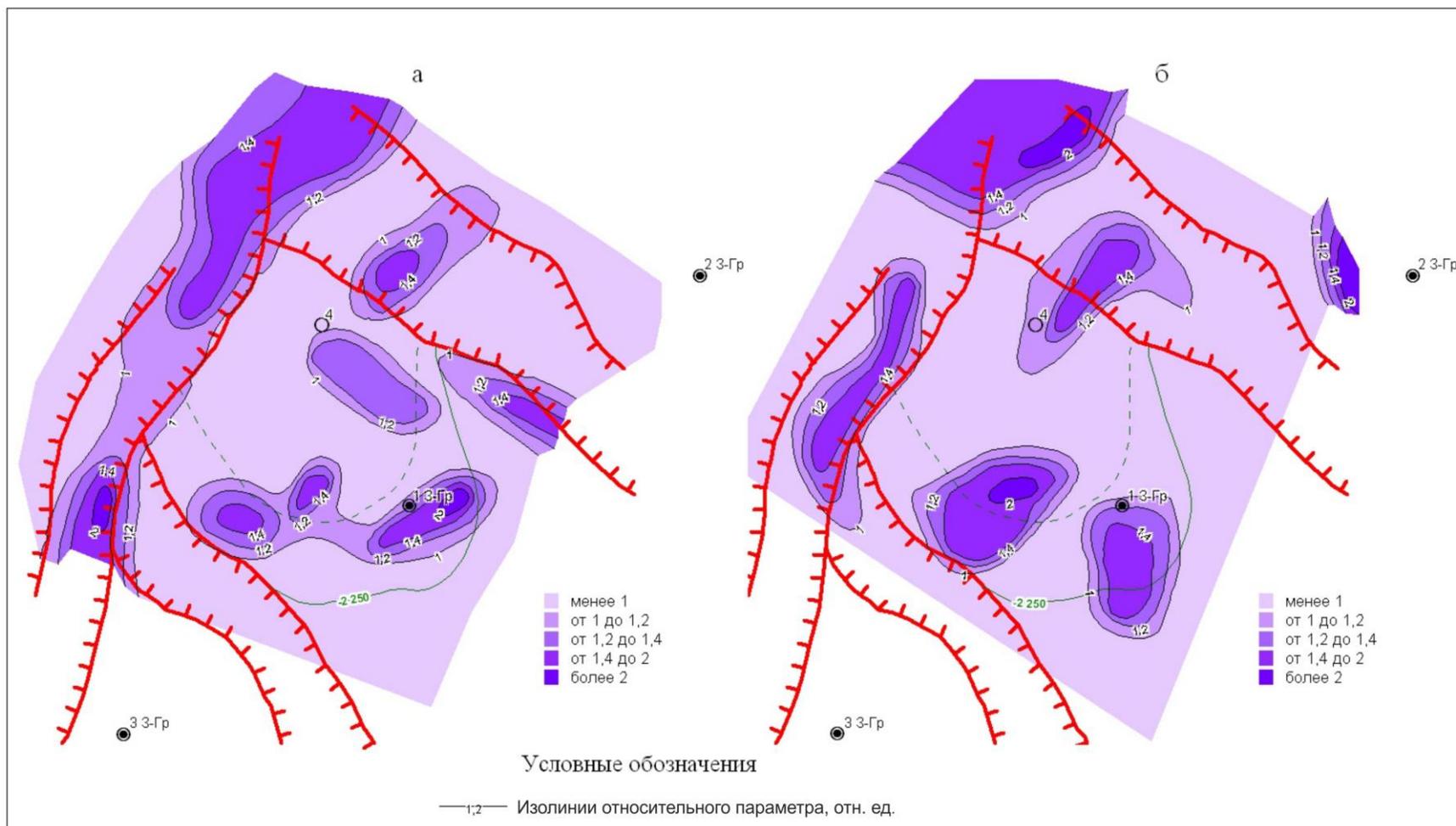


Рисунок 116. Распределение значений относительного параметра M_n : а–на катоде, б–на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Западно-Грязнушинского участка. Объект I. Масштаб 1:25 000.

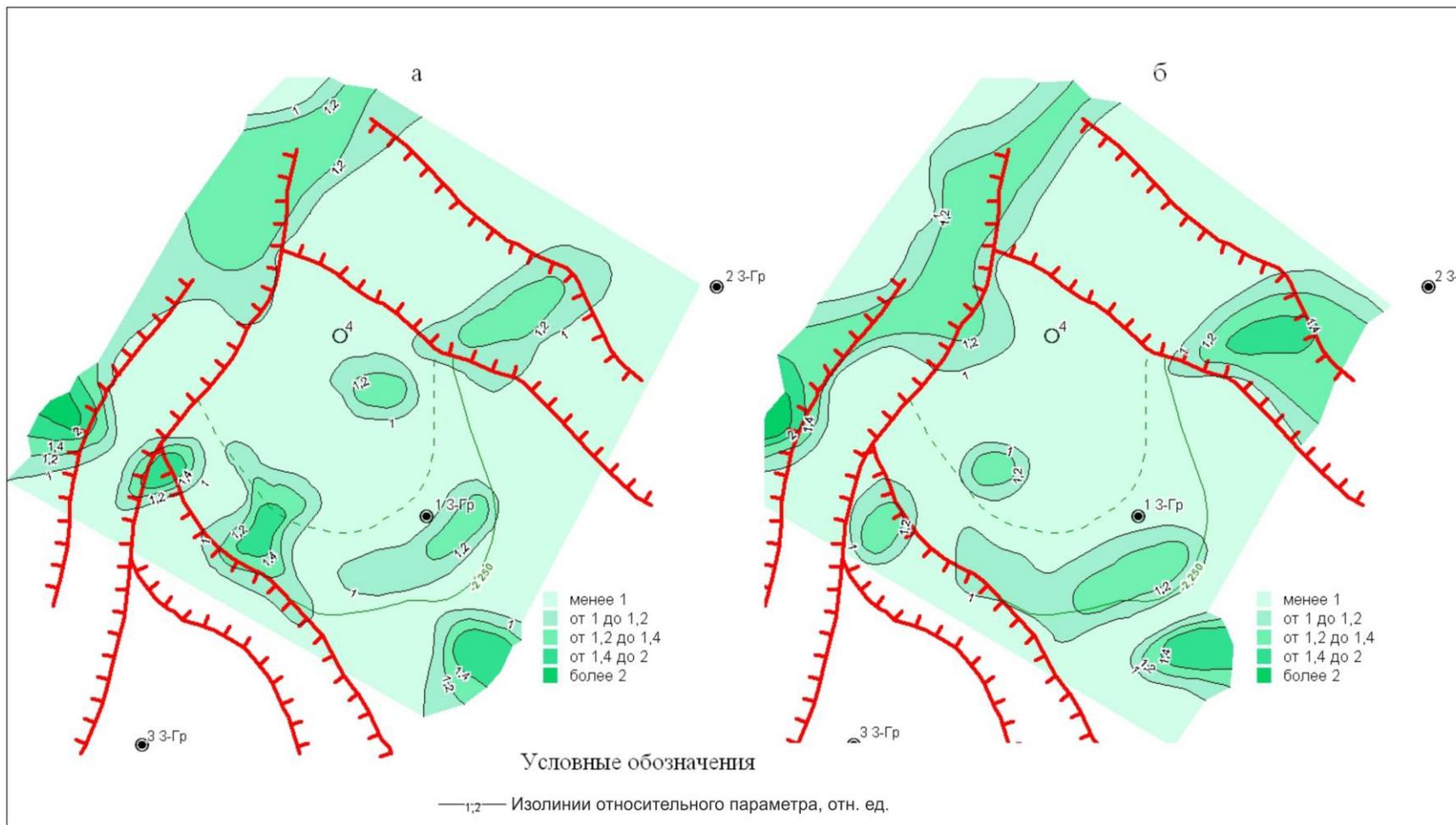


Рисунок 117. Распределение значений относительного параметра N_i : а—на катоде, б—на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Западно-Грязнушинского участка. Объект I. Масштаб 1:25 000.

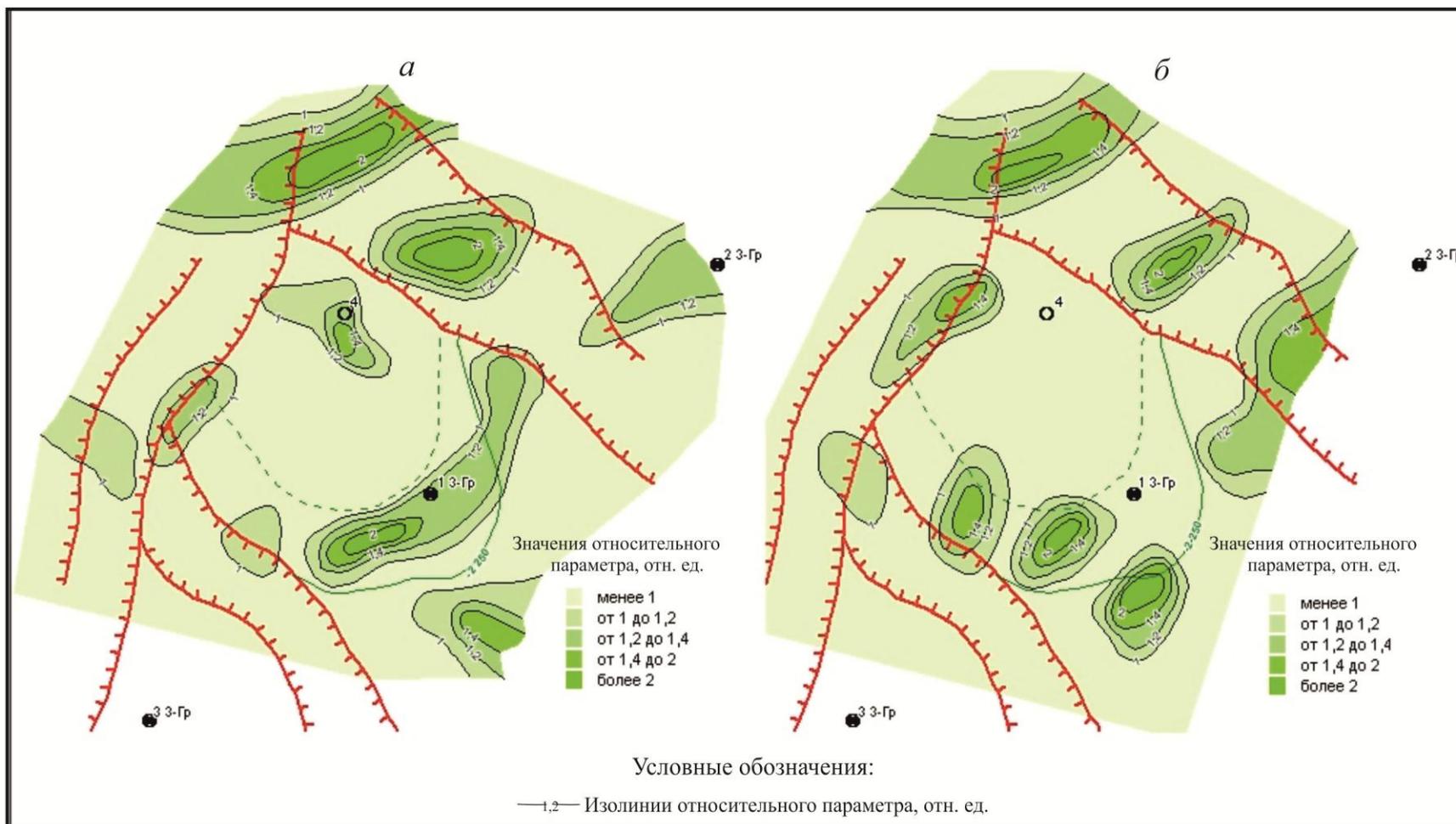


Рисунок 118. Распределение значений относительного параметра V : а—на катоде, б—на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Западно-Грязнушинского участка. Объект I. Масштаб 1:25 000.

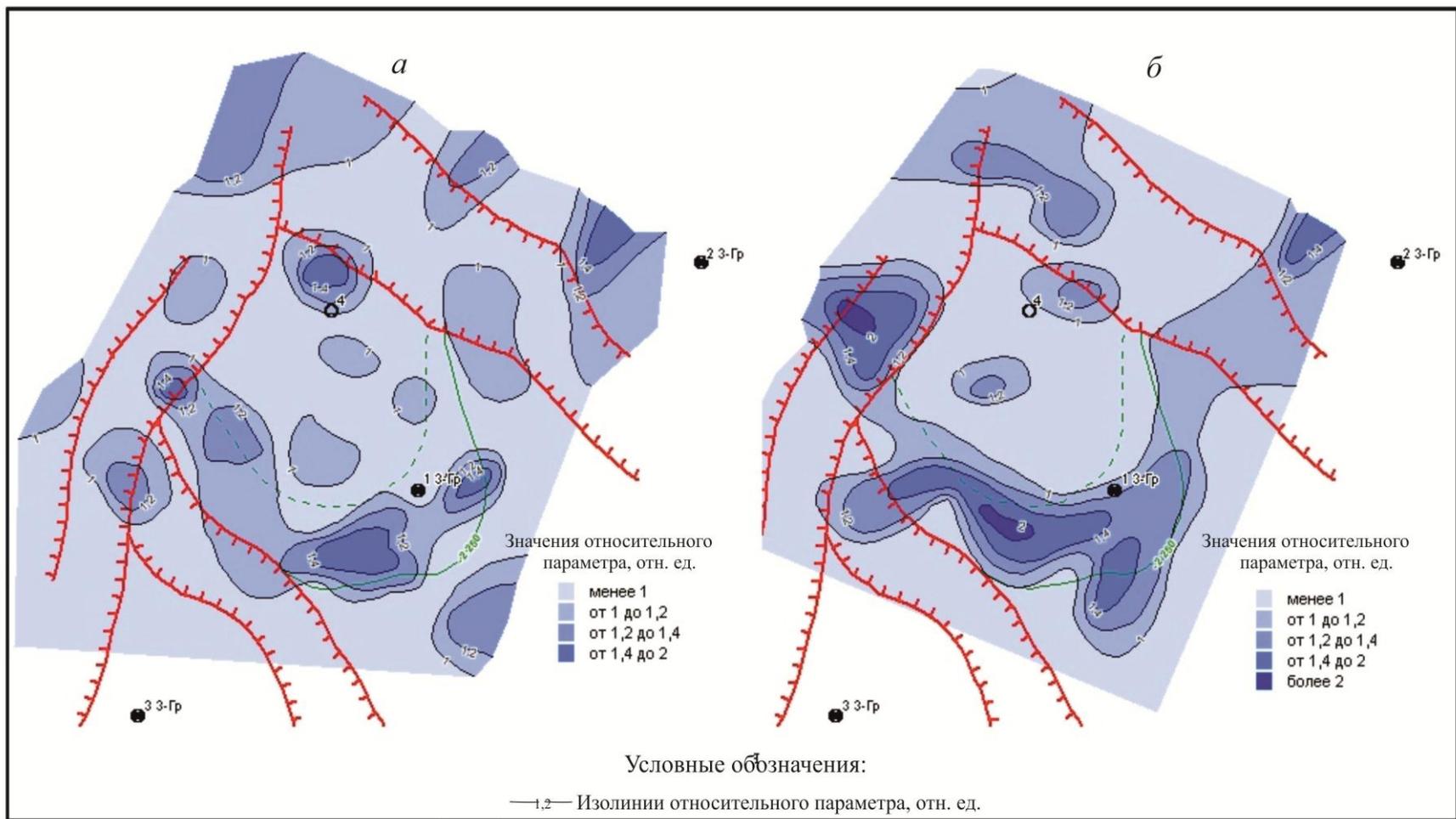


Рисунок 119. Распределение значений относительного параметра T_i : *а*—на катоде, *б*—на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Западно-Грязнушинского участка. Объект I. Масштаб 1:25 000.

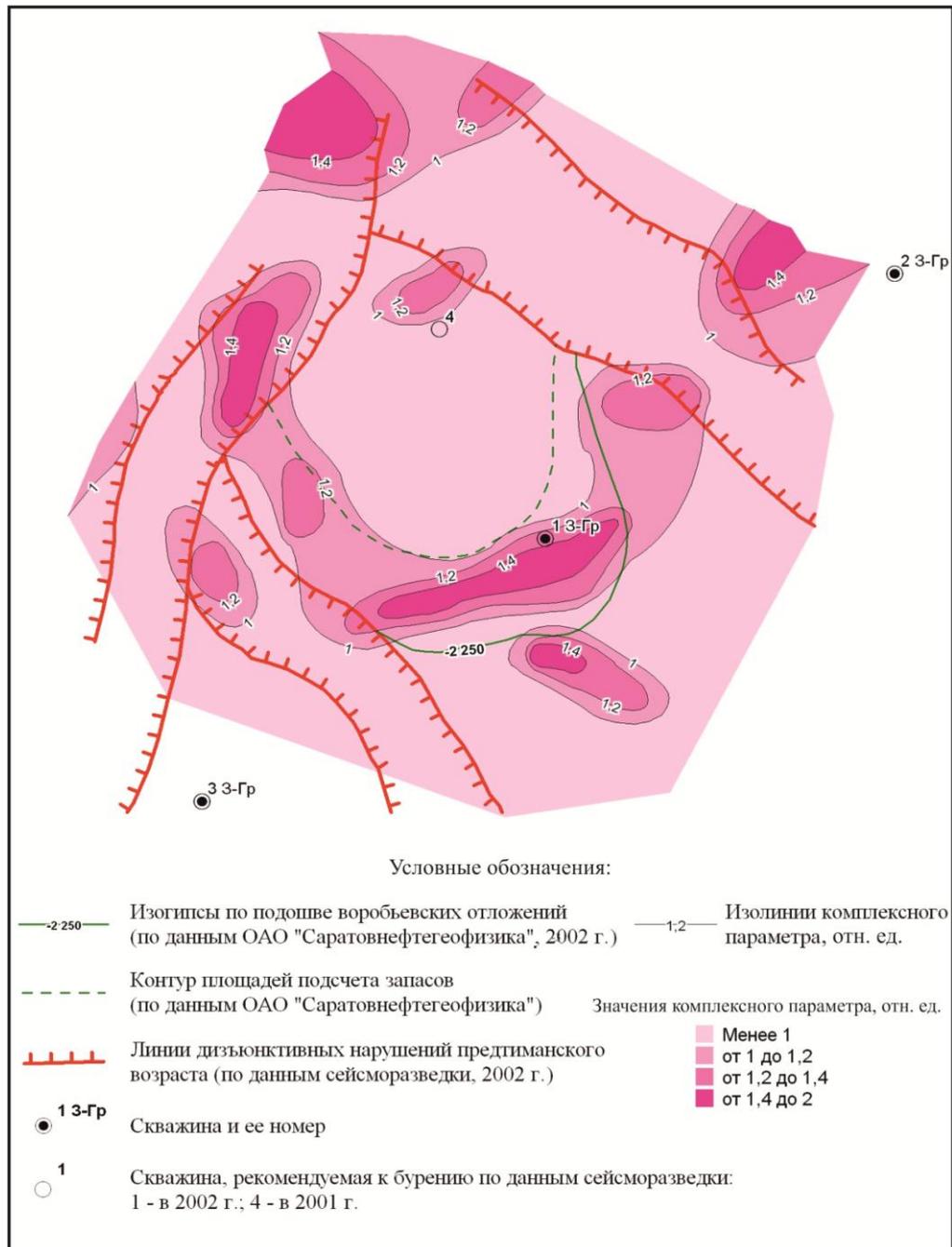


Рисунок 120. Распределение значений комплексного параметра $K_{\text{ц}}$ по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Западно-Грязнушинского участка. Объект I. Масштаб 1:25 000.

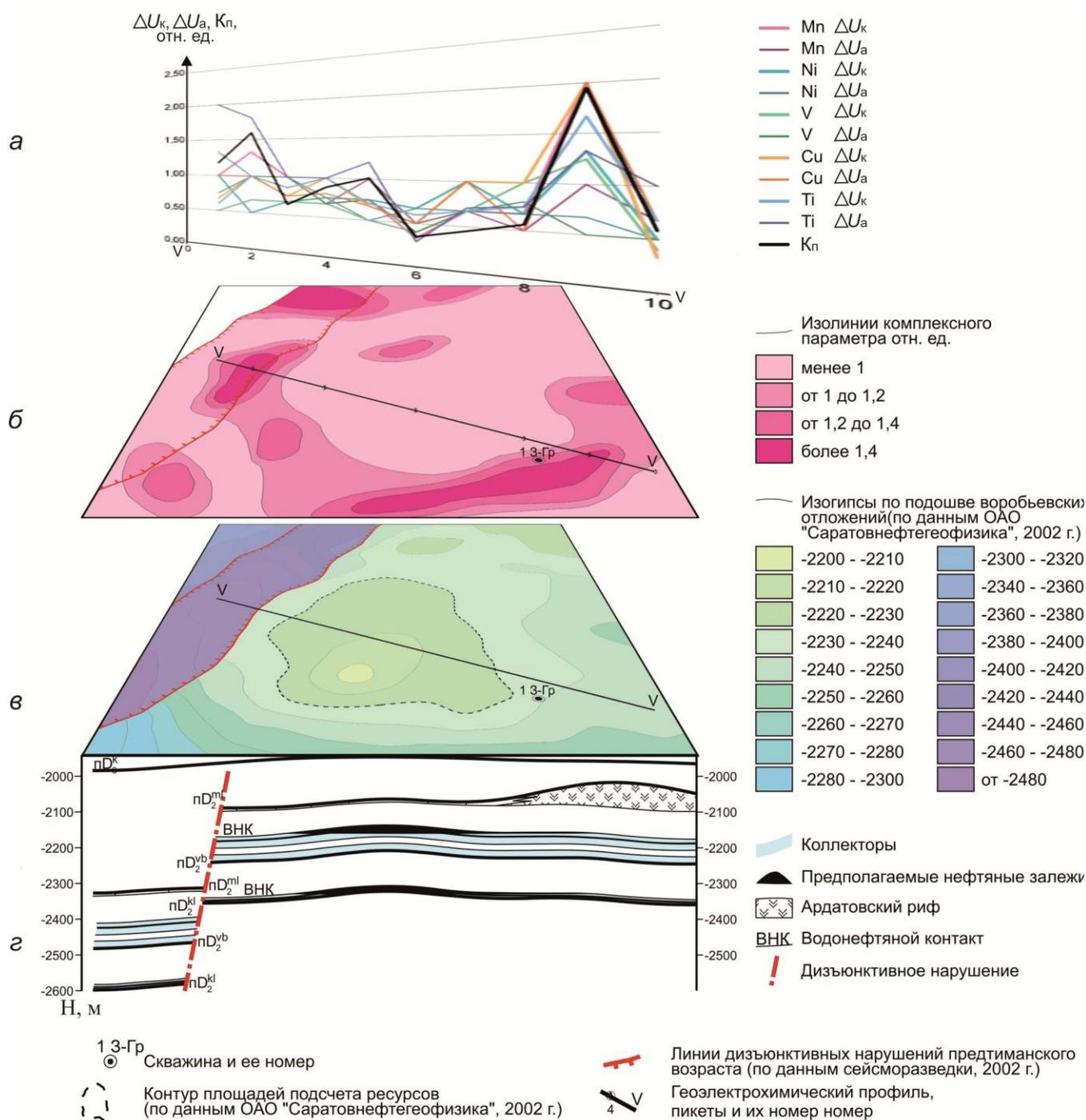


Рисунок 121. ГППМ нефтегазоперспективной Западно-Грязнушинской площади (объект I): а–графики распределения значений относительных и комплексного параметров; б–карта значений комплексного параметра; в–структурная карта по горизонту $D_2^{вб}$; г–геологический разрез по линии V-V.

По результатам лабораторных экспериментов и сейсморазведки МОГТ на Западно-Грязнушинской площади (объект I) оценено влияние глубин залегания и толщин основных нефтегазоперспективных литолого-стратиграфических комплексов на распределение значений рассчитанных параметров.

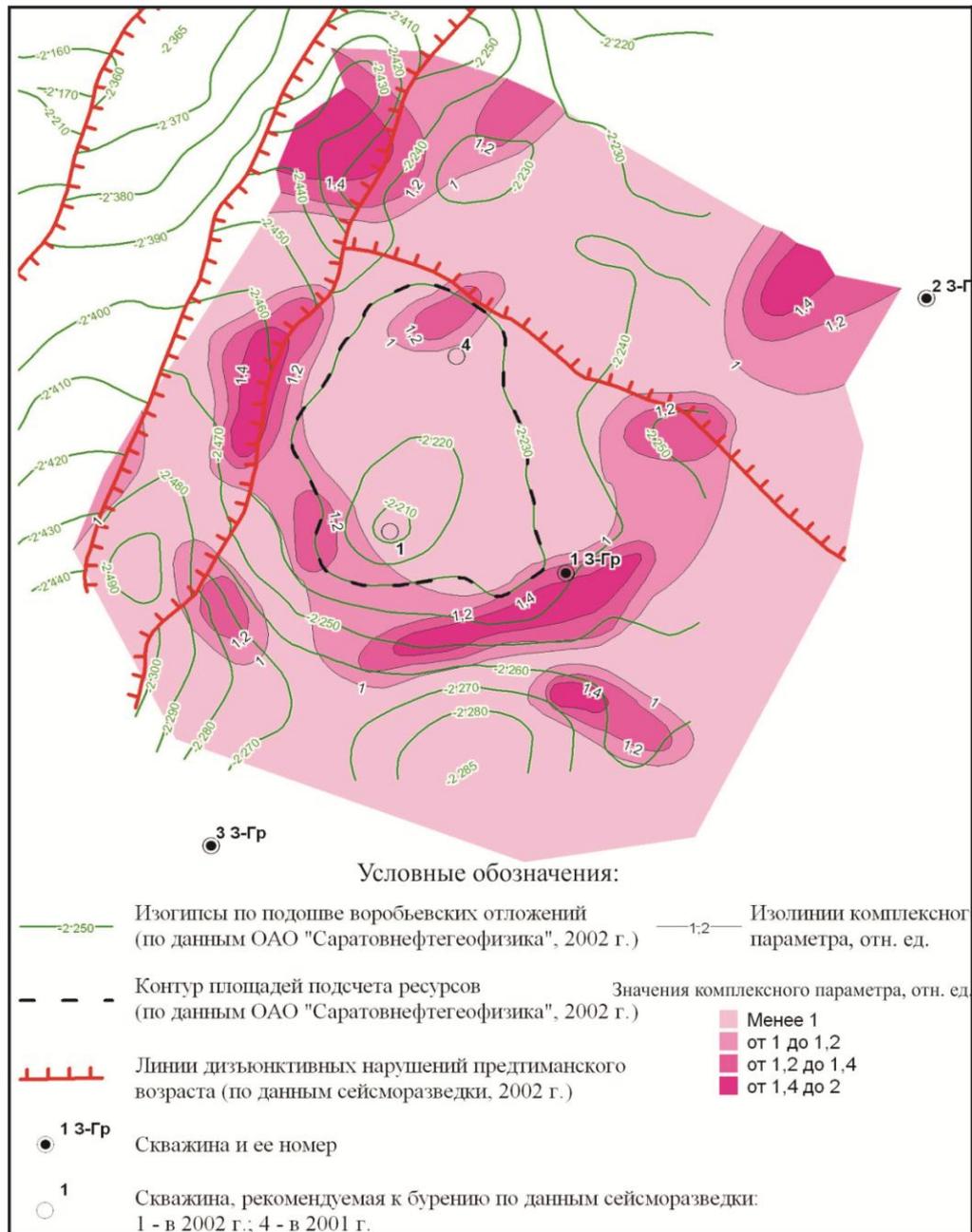


Рисунок 122. Распределение значений комплексного параметра $K_{П}$ по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Западно-Грязнушинского участка. Объект I. Масштаб 1:25 000.

Рассмотрим зависимости значений $K_{П}$ от глубины залегания подошвы карбонатного девона – $pD_3^{\text{карб}}$ (Рисунок 123, а); подошвы муллинских отложений – pD_2^{ml} (Рисунок 123, б); толщин между отражающими горизонтами $pD_3^{\text{карб}}$ – pC_1^{al} (Рисунок 124, а) и pD_2^{kl} – $pD_3^{\text{карб}}$ (Рисунок 124, б); глубин залегания подошвы воробьевских – pD_2^{vb} (Рисунок 125, а) и клинцовских отложений pD_2^{kl} (Рисунок 125, б).

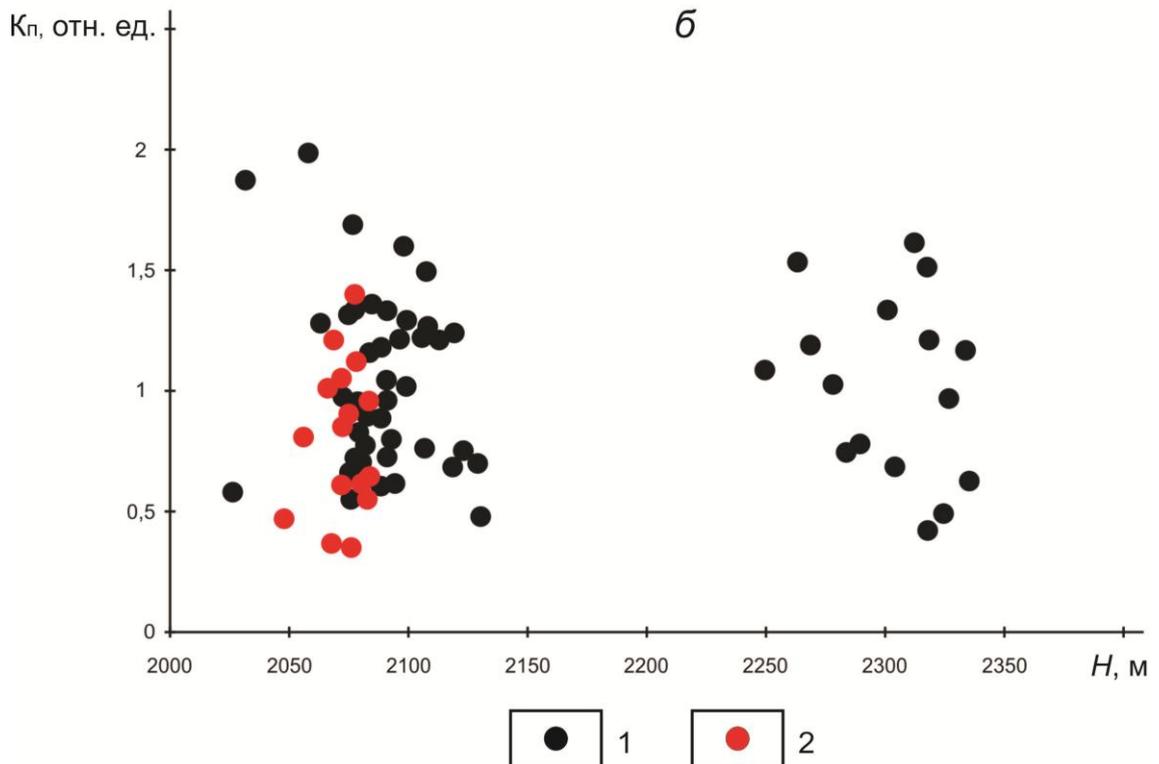
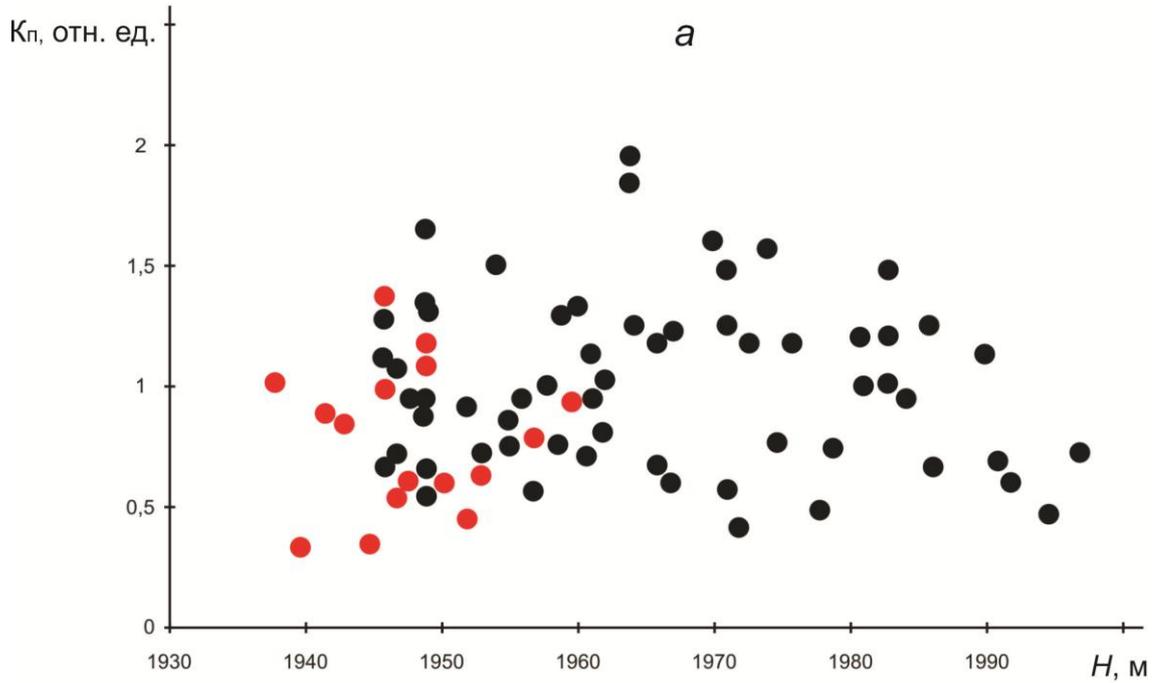


Рисунок 123. Зависимость значений комплексного параметра K_{II} на Западно-Грязнушинском участке (объект I): *а*—от глубины залегания подошвы карбонатного девона ($пD_3^{карб}$), *б*—от глубины залегания подошвы муллинских отложений ($пD_2^{ml}$): 1—пикет вне предполагаемого контура нефтегазоносности; 2—пикет в пределах предполагаемого контура нефтегазоносности

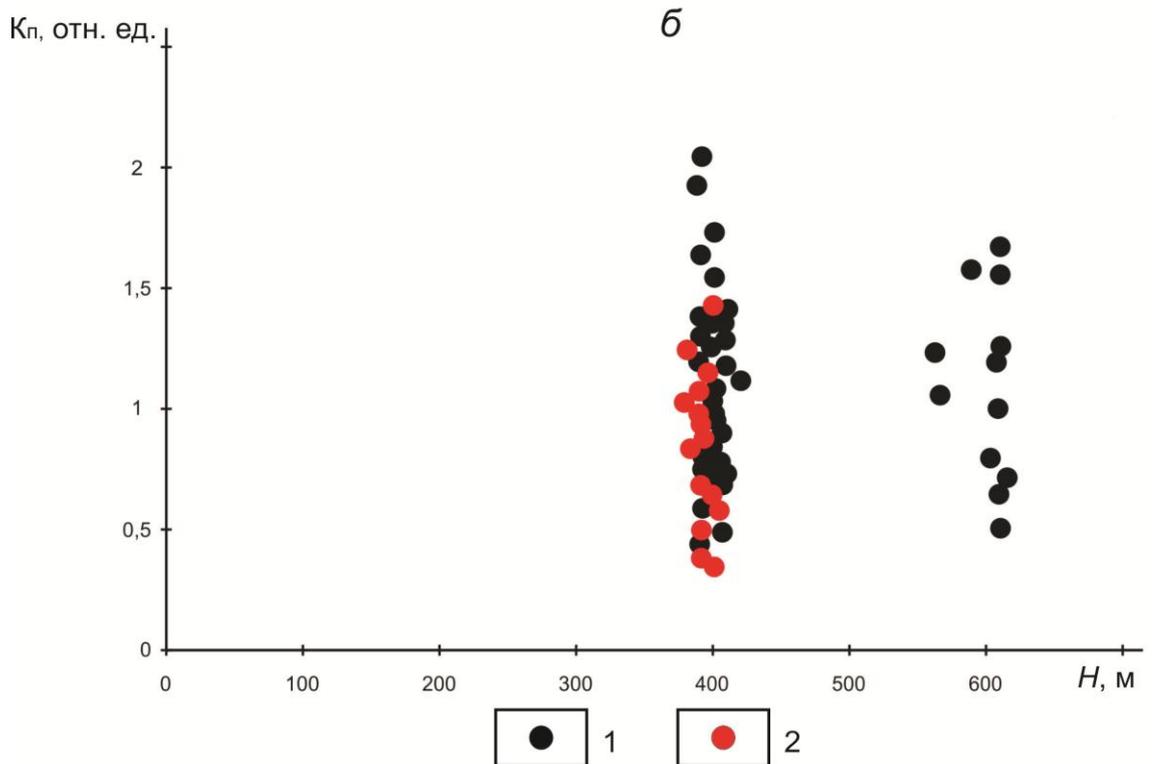
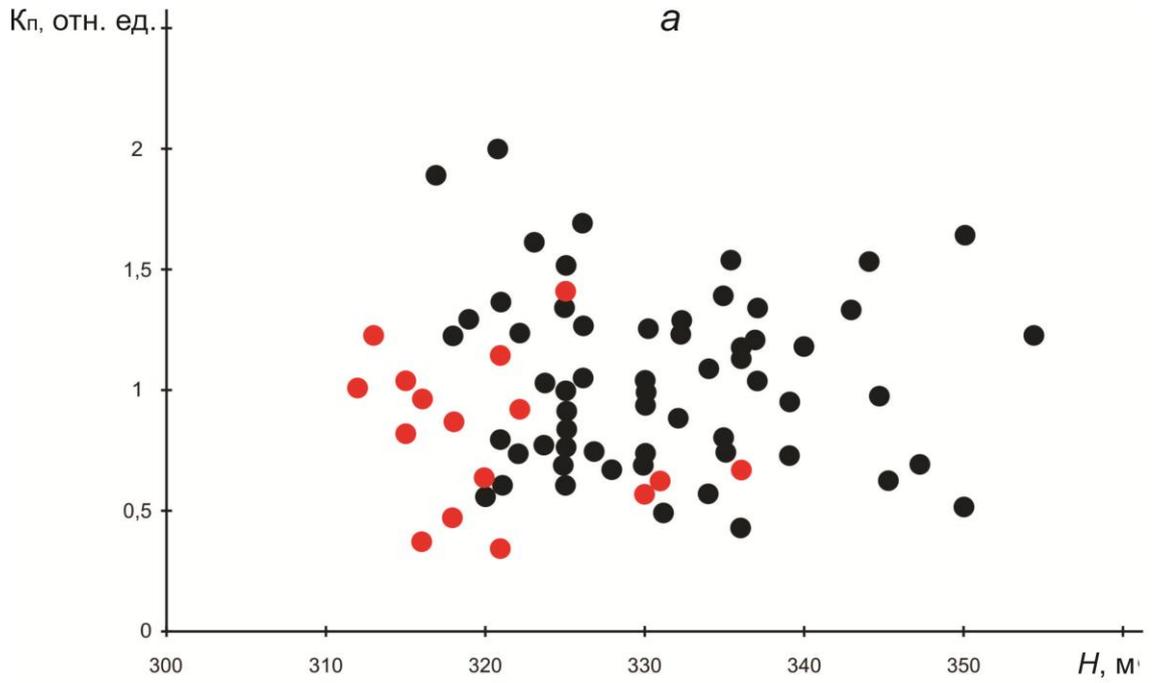


Рисунок 124. Зависимость значений комплексного параметра K_{Π} на Западно-Грязнушинском участке (объект I): а—от толщин между горизонтами $\Pi D_3^{\text{карб}}$ - ΠC_1^{al} , б—от толщин между горизонтами ΠD_2^{kl} - $\Pi D_3^{\text{карб}}$. Усл. обозн. см. рисунок 123.

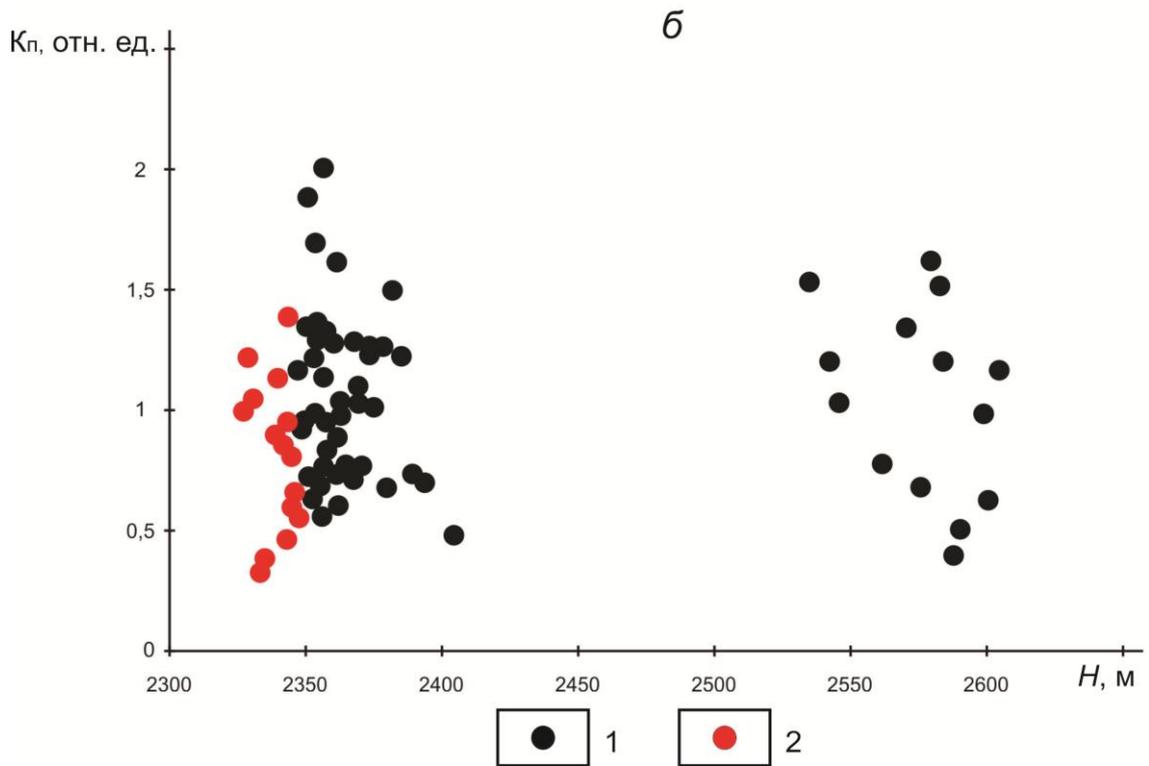
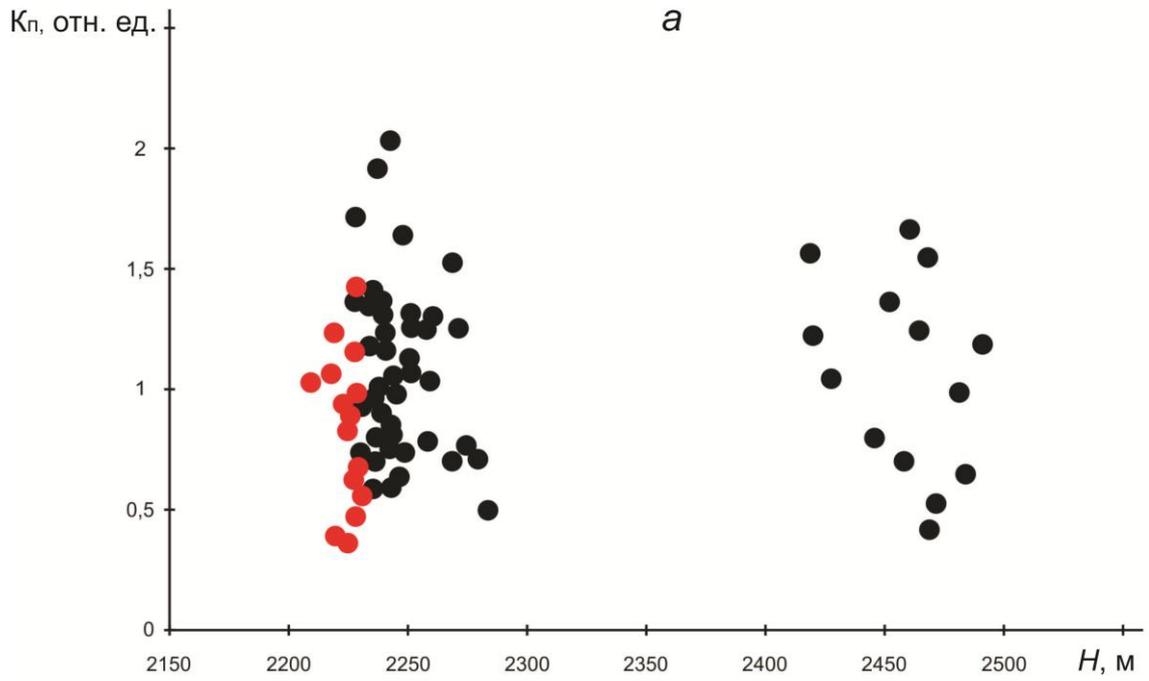


Рисунок 125. Зависимость значений комплексного параметра $K_{П}$ на Западно-Грязнушинском участке (объект I): а—от глубины залегания подошвы воробьевских отложений ($пD_2^{vb}$), б—от глубины залегания подошвы клинцовских отложений ($пD_2^{kl}$).

Усл. обозн. см. рисунок 123.

Из графиков следует, что коэффициент корреляции не превышает 0,1, а корреляционная связь между значениями K_{II} и геометрическими характеристиками разреза отсутствует. В связи с этим выявить зависимость значений K_{II} от глубин залегания основных нефтеперспективных комплексов не представляется возможным.

Обращает на себя внимание факт разделения значений K_{II} в области точек, расположенных внутри предполагаемого контура нефтегазоносности и на пикетах за контуром. Видно заметное разделение пикетов на две группы – в контуре и за контуром (см. рисунок 125, *а, б*) при рассмотрении зависимости значений K_{II} от глубин залегания основных перспективных горизонтов. Выявленная связь распределения значений комплексного параметра K_{II} по отношению к предполагаемому контуру нефтегазоносности (на пикетах в контуре и за контуром) является основанием для включения корреляционного анализа в процедуру геологической интерпретации результатов лабораторных экспериментов при подтверждении наличия месторождений УВ, оконтуривания их границ и локализации нефтегазоперспективных геологических структур.

Объект II Западно-Грязнушинской площади отработан по системе субмеридиональных профилей, пересекающих структуру, выявленную сейсморазведкой МОГТ [233] (см. рисунок 103). Геологическое строение объекта II сложнее, чем объекта I, например, на карте по подошве воробьевских отложений структура разделяется на две части меридиональным разломом.

По результатам лабораторных экспериментов построены карты распределения значений суммы исходной концентрации всех элементов (Рисунок 126), относительного параметра на катоде и аноде: Mn (Рисунок 127), Ni (Рисунок 128), V (Рисунок 129), Ti (Рисунок 130) и комплексного параметра K_{II} (Рисунок 131).

На карте распределения значений суммы исходной (валовой) концентрации всех элементов (см. рисунок 126), в отличие от объекта I, намечается кольцевая аномалия в виде отдельных локальных зон повышенных значений суммарной концентрации. Амплитуда значений концентрации составляет $550 \cdot 10^{-3} \%$ и более.

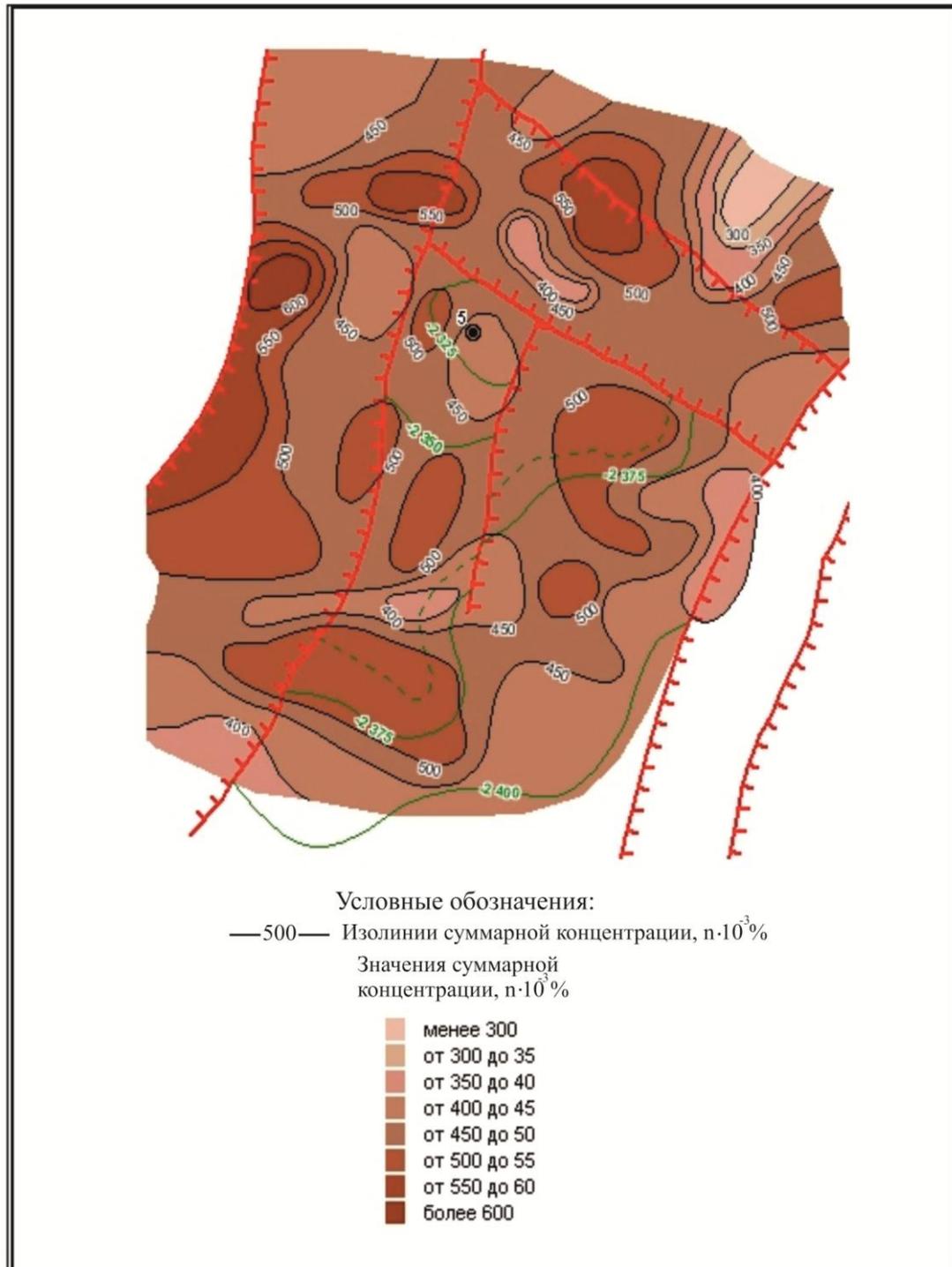


Рисунок 126. Распределение значений суммы исходной концентрации элементов-индикаторов по результатам литогеохимических работ по образцам горных пород на примере Западно-Грязнушинского участка. Объект II. Масштаб 1:25 000.

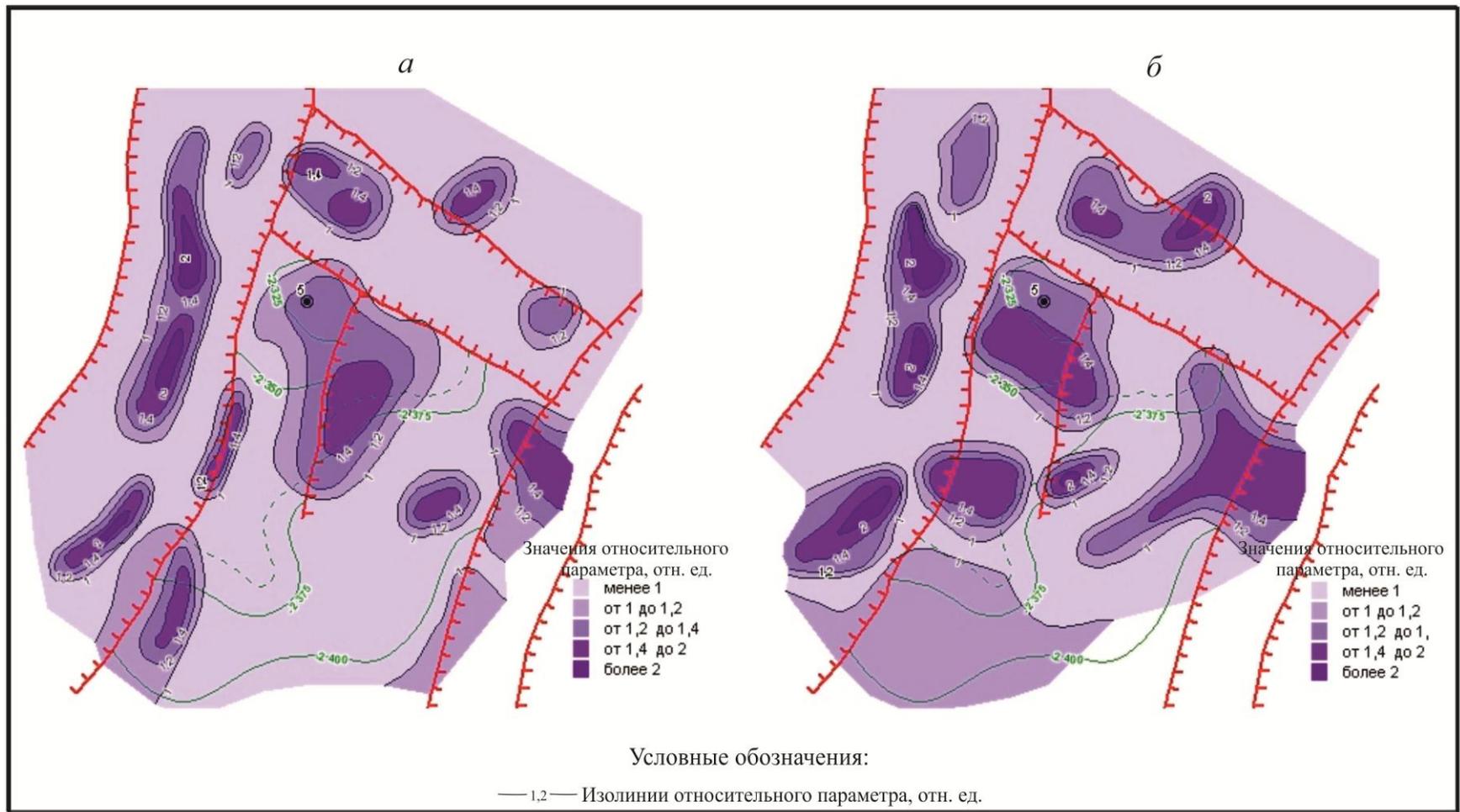


Рисунок 127. Распределение значений относительного параметра M_p : а – на катоде, б – на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Западно-Грязнушинского участка. Объект II. Масштаб 1:25 000.

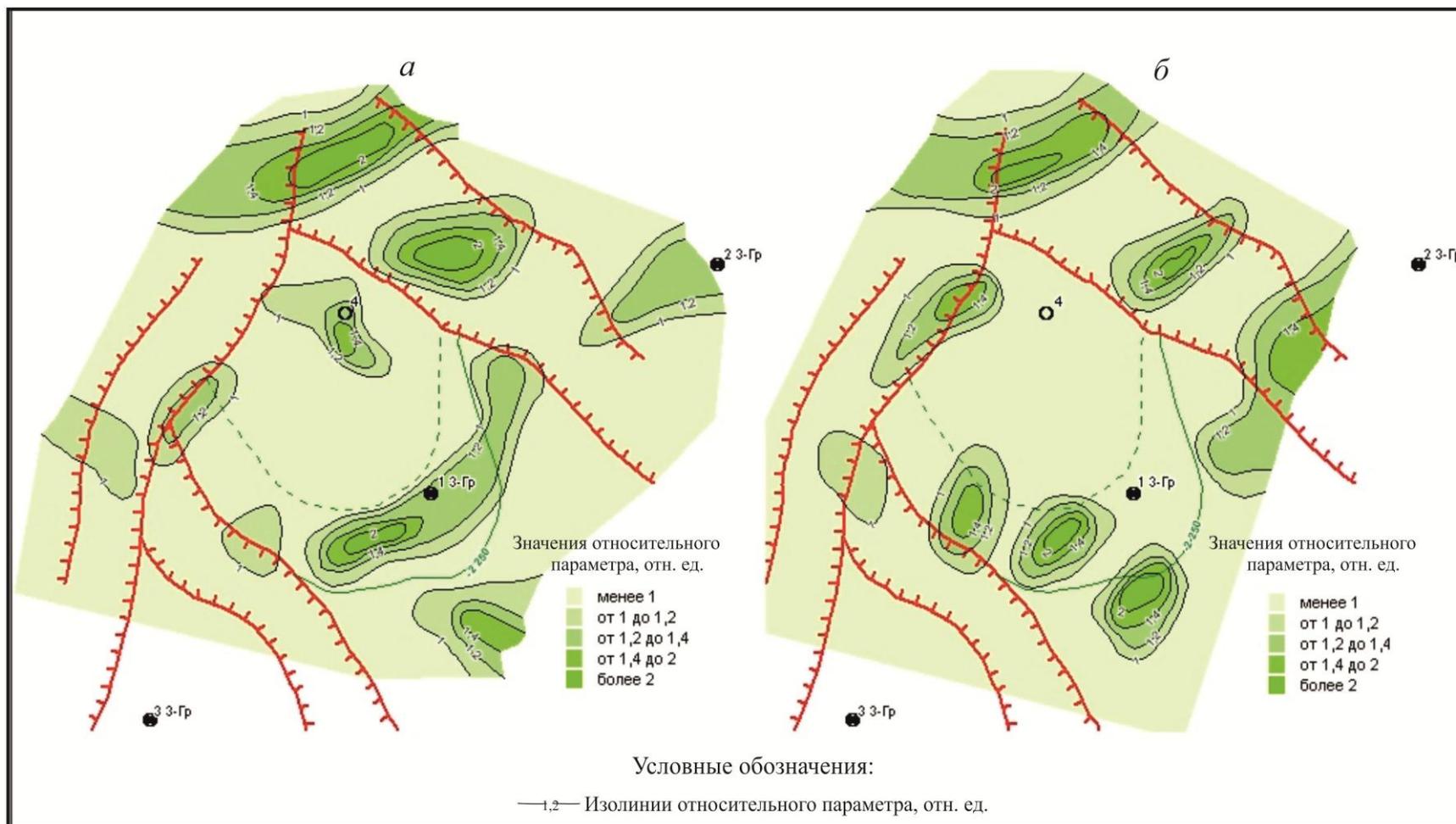


Рисунок 128. Распределение значений относительного параметра Ni: а—на катоде, б—на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Западно-Грязнушинского участка. Объект II. Масштаб 1:25 000.

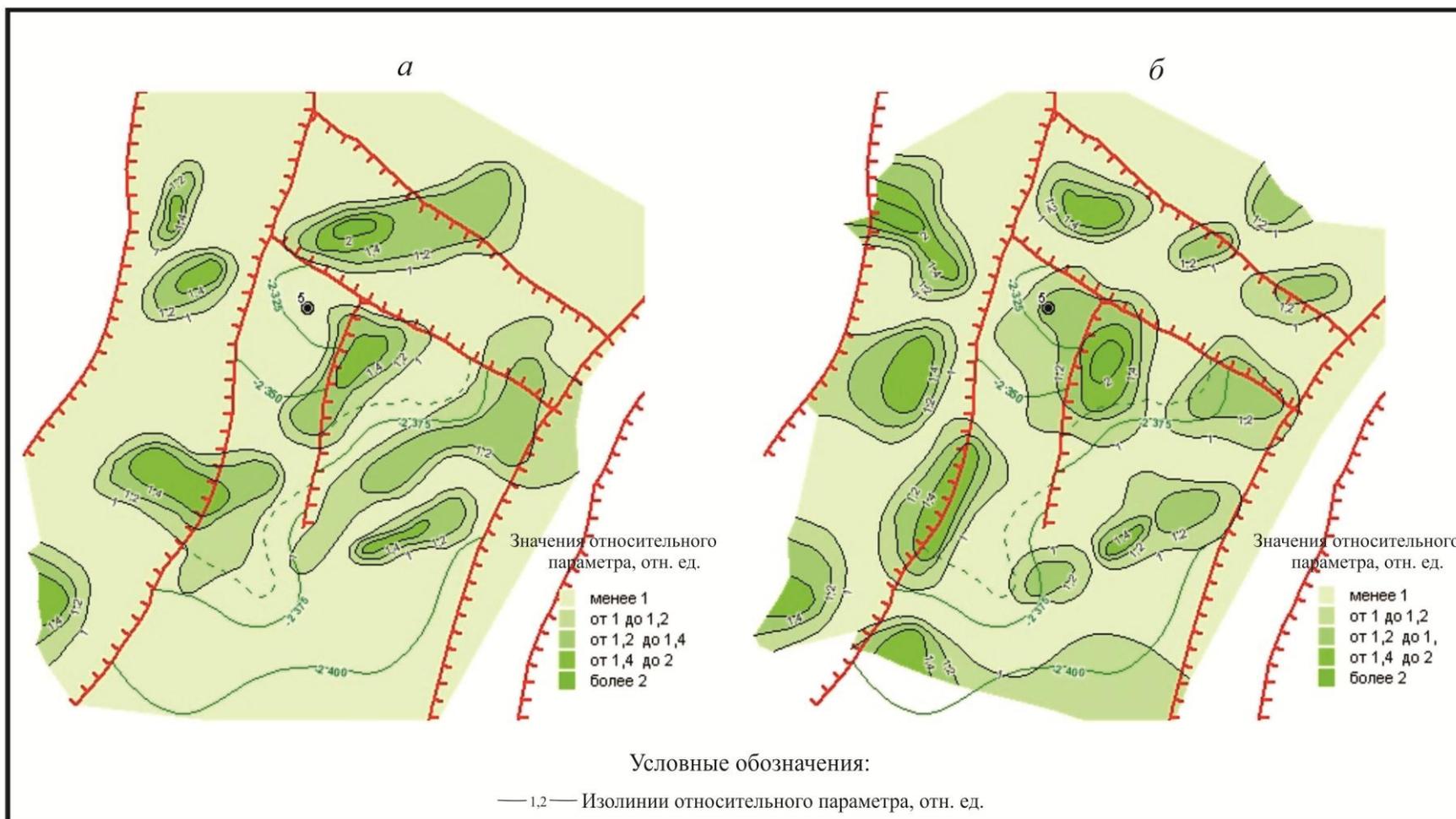


Рисунок 129. Распределение значений относительного параметра V : *а*—на катоде, *б*—на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Западно-Грязнушинского участка. Объект II. Масштаб 1:25 000.

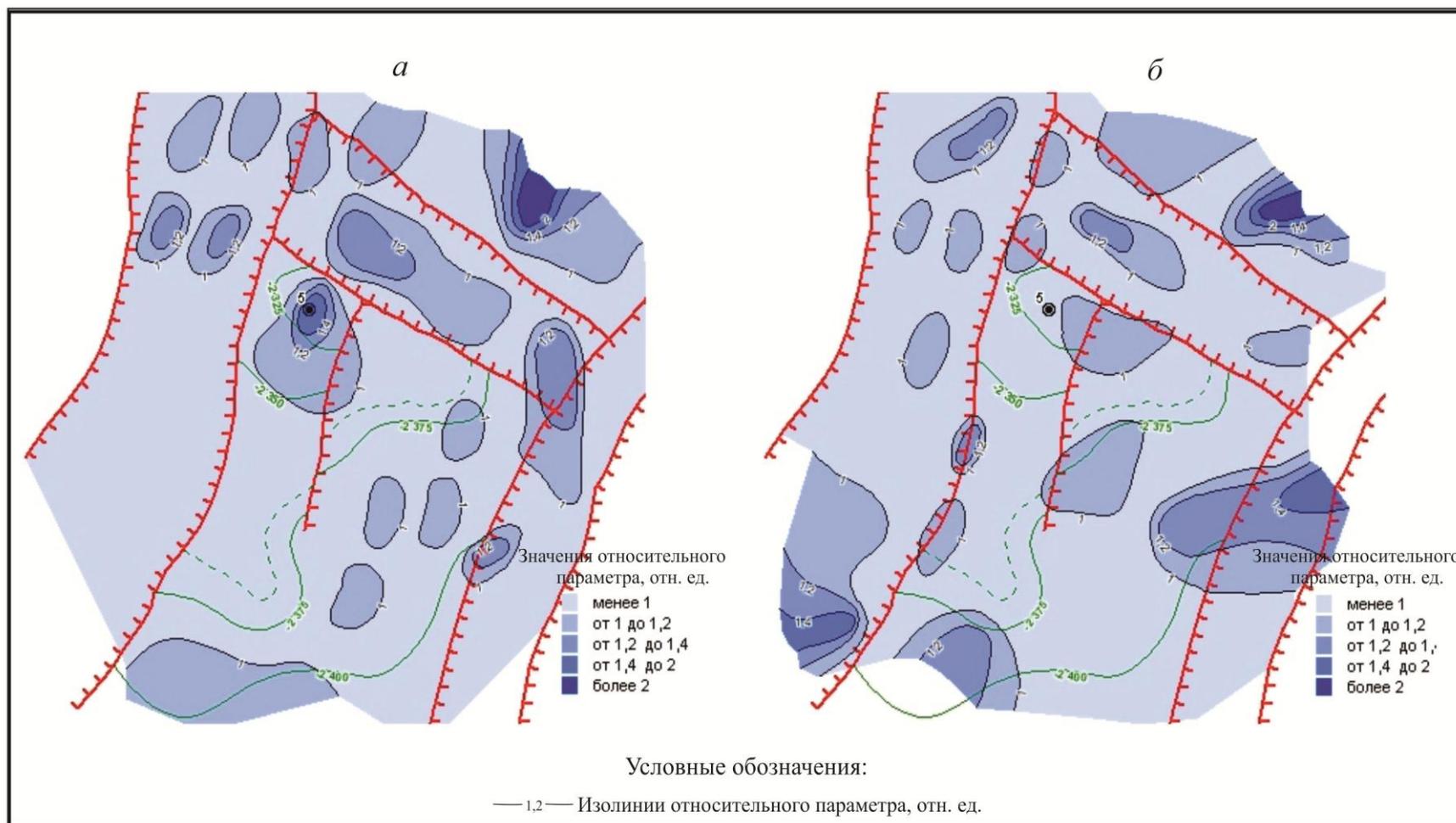


Рисунок 130. Распределение значений относительного параметра T_i : *а*–на катоде, *б*–на аноде геоэлектрохимического устройства по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Западно-Грязнушинского участка. Объект II. Масштаб 1:25 000.

В центре выделенного участка в районе рекомендуемой ОАО «Саратовнефтегеофизика» скважины № 5 наблюдается небольшая по площади зона уменьшенных значений суммарной концентрации менее $450 \cdot 10^{-3} \%$. Подобные аномалии вы-

делены на южной части предполагаемой залежи и к востоку от рекомендуемой скважины № 5. На картах распределения значений ΔU обнаруживается общая для всех элементов-индикаторов закономерность.

Во-первых, зафиксировано отсутствие аномалий над широтными разломами, и, во-вторых – установлено наличие аномалий повышенных значений над наиболее приподнятой частью структуры (район рекомендуемой скважины № 5). Особенно четко это проявляется на карте распределения значений ΔU Mn (см. рисунок 127); Ni (см. рисунок 128); V (см. рисунок 129), но выявленная особенность практически не отражается в распределении значений ΔU Ti (см. рисунок 130). Подобное распределение характерно для многих месторождений, в частности, для Таловского.

Рассмотрим карту распределения значений комплексного параметра K_{II} (Рисунок 131). На карте видно, что кольцевая аномалия высоких значений K_{II} оконтуривает предполагаемую залежь, при этом уверенно – только ее южную часть. Площадь контура аномалии значительно превышает площадь подсчета запасов.

Исследуемый объект по данным лабораторных экспериментов является перспективным в нефтегазоносном отношении [250]. Предполагается, что площадь подсчета запасов по объекту II превышает контур нефтегазоносности, выданный сейсморазведкой [233]. Перспективы объекта II в нефтегазоносном отношении подтверждены последующим бурением скважины 5 [245].

Таким образом, разработанные способы элементного анализа надпродуктивных отложений являются действенным практическим инструментом проведения нефтегазопроисловых работ. Результаты лабораторных экспериментов подтверждают данный вывод.

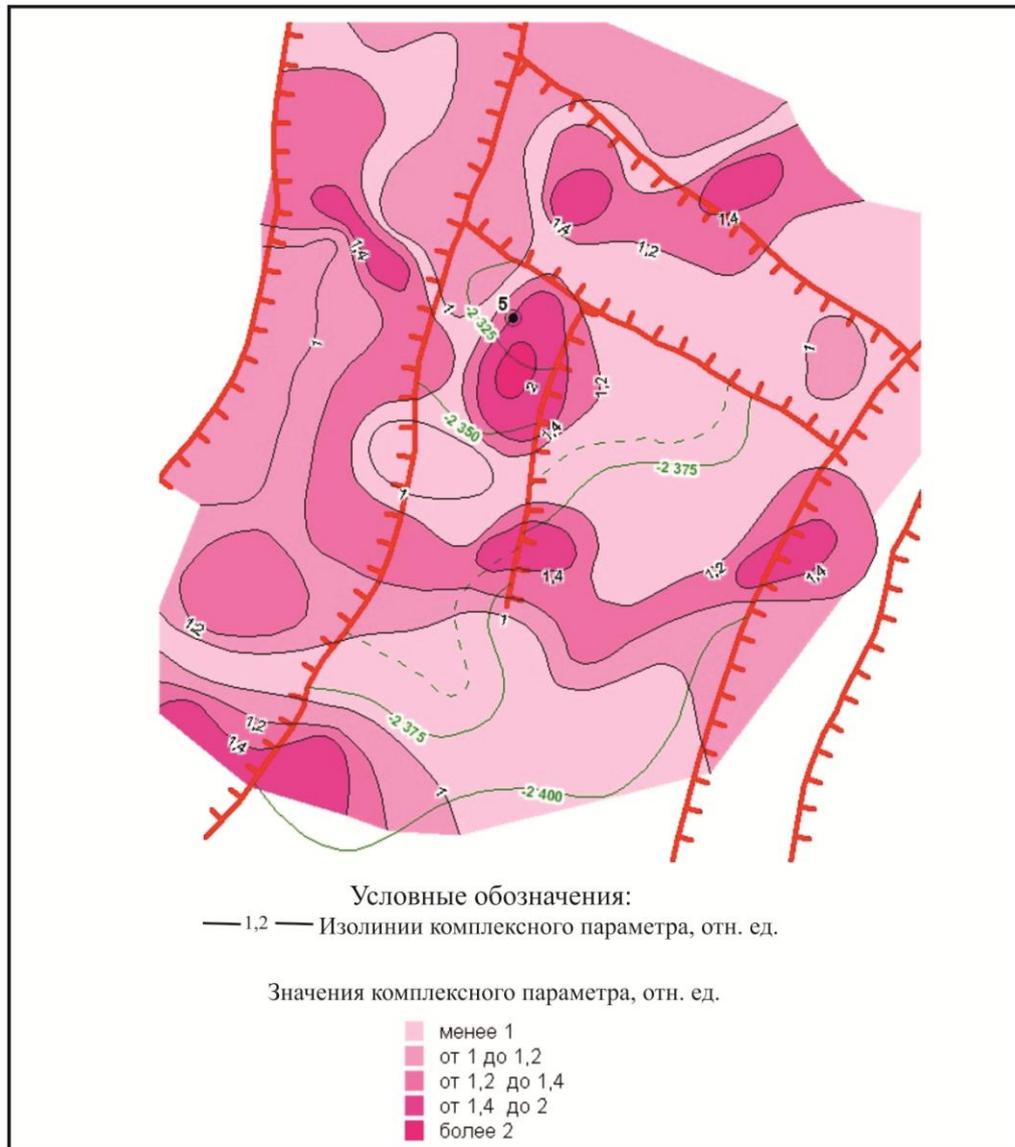


Рисунок 131. Распределение значений комплексного параметра $K_{п}$ по результатам анализа элементного состава образцов горных пород на примере Западно-Грязнушинского участка. Объект II. Масштаб 1:25 000.

В частности установлена связь распределения аномальных параметров концентрации подвижных и близких им по формам химических элементов, Eh и pH с глубинами залегания и поперечными размерами структур с подтвержденной и предполагаемой нефтегазоносностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом работы является развитие геоэлектрохимического метода анализа элементного состава надпродуктивных отложений над предполагаемыми месторождениями нефти и газа. Разработка способов геоэлектрохимического анализа элементного состава горных пород и окислительно-восстановительной обстановки; устройств, обеспечивающих их реализацию; алгоритмов расчета геоэлектрохимических коэффициентов повышает достоверность, разрешающую способность и эффективность подтверждения наличия месторождений УВ, оконтуривания их границ и локализации нефтегазоперспективных геологических структур и повышает обоснованность их определения.

Способ геоэлектрохимического анализа элементного состава горных пород позволяет получать более ясную, точную и достоверную информацию за счет определения в образцах аномальных значений концентрации подвижных форм тяжелых металлов, поскольку они имеют значительно меньше природных источников, генетически не связанных с нефтегазовыми месторождениями, более устойчивы в поверхностных условиях, не уничтожаются при окислительных процессах и не поглощаются микроорганизмами.

Разработанный способ обеспечивает одновременное извлечение элементов-индикаторов на катоде и аноде конструктивно простых геоэлектрохимических устройств. Извлечение проводится при малом количестве затраченного электричества без использования традиционных небезопасных кислотных электролитов, заполняющих элементоприемники, как это принято в способе частичного извлечения металлов.

Аномальные концентрации элементов-индикаторов в образцах горных пород в значительной степени зависят от интенсивности «дыхания» залежи. Когда эпигенетические изменения в породах перекрывающего комплекса не достигают поверхности, возможности способа резко ограничиваются из-за отсутствия подвижных форм элементов-индикаторов в отложениях или низких значений их концентрации.

Способ геоэлектрохимического анализа окислительно-восстановительной обстановки над предполагаемыми нефтегазоносными объектами позволяет получать более ясную, точную и достоверную информацию за счет получения контрастного градиента значений E_h и pH над месторождениями.

Окислительно-восстановительные реакции в минеральных системах приповерхностных отложений, насыщенных нефтью и газом, направлены на окисление УВ, сопровождаются понижением pH среды и не обеспечивают оконтуривание потенциально продуктивных структур по этому показателю. В способе реализован переход от исходной окислительно-восстановительной характеристики образцов горных пород к измерениям E_h и pH после воздействия электрического тока. В прикатодном участке за счет аккумуляции на катоде смол и асфальтенов и электролиза фиксируются аномальные значения pH и E_h , не достижимые в природных условиях поверхностных отложений.

Ограничения применения способа связаны с возможным отсутствием в насыщающем водном растворе подвижных форм Mn (2^+ , 4^+), V (3^+ , 4^+ , 5^+), Ti (3^+ , 4^+), Ni (2^+ , 3^+), Cu (1^+ , 2^+), Pb (2^+ , 4^+) и др. E_h горных пород в этом случае будет определяться в основном концентрацией растворенного кислорода, и окислительно-восстановительный баланс в отложениях закономерно сдвинется в более кислую область, а потенциальный объект нефтегазоносности не выделится.

В работе адаптирован способ направленного суммирования предварительно нормированных относительно исходных значений концентрации каждого элемента-индикатора, E_h и pH для расчета геоэлектрохимических коэффициентов активизации геохимических процессов в образцах постоянным электрическим током.

Направленное суммирование проводится по каждому элементу-индикатору отдельно в различных направлениях от точек наблюдения на дневной поверхности к источнику мигрировавших УВ. Оно включает расчет геоэлектрохимических коэффициентов активизации геохимических процессов в образцах постоянным электрическим током. Привлечение коэффициентов активизации представляет новую идеологию обработки и интерпретации результатов лабораторных экспериментов. Их использование при поисках месторождений УВ позволяет делать

заклучения о потенциальной нефтегазоносности геологических структур с высокой степенью достоверности.

Предложенные способы проверены на разных уровнях среза месторождений УВ, расположенных в различных нефтегазоносных провинциях: Прикаспийской (Королевское и Таловское месторождения); Волго-Уральской (Жирновское, Алексеевское, Михалковское, Вольновское месторождения); Западно-Сибирской (Ивановское месторождение); Ферганской (месторождение Чангыр-Таш). Выполненные на трех нефтегазоперспективных площадях – Заветной, Западно-Грязнушенской – объекты I и II (Степновский сложный вал) нефтегазопроисковые работы показали следующее. Для Заветной площади дано отрицательное заключение о потенциальной нефтегазоносности структуры. Для двух объектов Западно-Грязнушинской площади дано положительное заключение о потенциальной нефтегазоносности структур. На всех объектах заключения подтверждены последующим бурением.

Важным результатом проведенных лабораторных экспериментов является установленное распределение параметров геоэлектрохимических аномалий в поверхностных отложениях в связи с глубинами залегания и поперечными размерами изучаемых геологических объектов.

Достоинством разработанных способов является универсальность: применение не ограничивается подтверждением наличия месторождений УВ, оконтуриванием их границ и локализацией нефтегазоперспективных геологических структур, оно расширяется за счет поиска и разведки рудных месторождений, геоэкологических и инженерно-геологических исследований, направленных на картирование техногенных органических загрязнений и электроукрепление (литификацию) глинистых пород с целью улучшения их инженерно-геологических свойств. При решении геоэкологических задач оконтуривание зон углеводородного загрязнения верхней части разреза, а также поиск и разведка рудных месторождений проводится по аномальным значениям концентрации подвижных форм тяжелых металлов и рН, Eh.

Литификация глинистых пород осуществляется с привлечением коагулирующих добавок и алюминиевых электродов. В постоянном поле электрического тока в обменный комплекс глин вместо одновалентных Na^+ и K^+ входят катионы Al^{3+} . За счет этого происходит сжатие обкладок двойного электрического слоя, концентрационная коагуляция мелких глинистых частиц. При наличии электролитов и коагулянтов за счет электролиза в глинах изменяется химико-минералогический состав, образуются новые твердые фазы и, как следствие, повышается их прочность.

Несомненно, исследования по развитию геоэлектрохимического метода элементного анализа горных пород для подтверждения нефтегазоносности геологических структур должны быть продолжены по широкому кругу вопросов, с привлечением специалистов в различных областях знаний.

Во-первых, необходимо дальнейшее развитие теоретико-методической базы геоэлектрохимического метода, связанное с учетом ограниченного распространения вторичных ореолов рассеяния над месторождениями УВ. При активном привлечении для этого результатов полевых экспериментов по-прежнему нуждается в объяснении достоверность оценки объема горных пород, вовлекаемых с поверхности в электрохимические преобразования. В связи с интенсивным освоением природных ресурсов северных регионов необходимо расширение области применения предложенных способов и их апробация в криолитозоне, где многолетне-мерзлые породы могут являться природными экранами для распространения вторичных ореолов рассеяния.

Во-вторых, требуется обновление аппаратного обеспечения предложенных способов, в частности, привлечение для определения концентрации элементов-индикаторов методов химико-аналитических исследований с высоким порогом чувствительности. Для проведения лабораторных экспериментов назрело использование современных источников питания большой мощности с режимом стабилизации тока и напряжения.

В-третьих, перспективным направлением дальнейшего развития разработанных способов является расширенное использование геоэлектрохимического

анализа образцов шлама и керна с целью оперативного реагирования на изменения нефтегазоносности по разрезу поисковых и разведочных скважин.

При всей актуальности перечисленных задач дальнейшее развитие способов геоэлектрохимического анализа будет определяться уровнем проведения интерпретации получаемых материалов. Приоритетным здесь является внедрение цифровых методов обработки результатов при тесном взаимодействии с разработчиками специализированных компьютерных систем искусственного интеллекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абраменков С.С. Исследование алгоритма локации микросейсмичности / С.С. Абраменков, Т.А. Ступина, И.Ю. Кулаков // Геофизические технологии. – 2020. – № 4. – С. 32–41.
2. Алексеев С.Г. Опыт комплексирования геофизических и геоэлектрохимических методов при прогнозе и поисках полезных ископаемых / С.Г. Алексеев, С.А. Вешев, Н.А. Ворошилов // Зап. Горн. ин-та. – 2013. – Т. 200. – С. 14–18.
3. Алексеева М.А. *Thiobasilus ferrooxidans* в поле постоянного электрического тока / М.А. Алексеева // Методика и техника разведки. – 1969. – № 65. – С. 48–54.
4. Аликберова Л.Ю. Растворы / Л.Ю. Аликберова, Н.С. Рукк, – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2011. – 56 с.
5. Аномальный геохимический эффект над нефтегазовым месторождением Убежинское (Ставропольское сводовое поднятие) в сейсмическом поле вибросейсмического источника / С.М. Аммосов, Г.И. Войтов, Г.С. Коробейник и др. // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 315, № 2. – С. 332–336.
6. Антропова Л.В. Формы нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений / Л.В. Антропова. – Л.: Недра, 1975. – 144 с.
7. Арабаджи М.С. Применение математических методов при структурных литолого-фациальных и прогнозных построениях в нефтяной геологии / М.С. Арабаджи. – М.: Недра, 1978. – 176 с.
8. Архипов Л.А. Геологические и геохимические методы поисков полезных ископаемых / Л.А. Архипов, Е.В. Кучерук, А.В. Петухов. – Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1980. – Т. 5. – 145 с.
9. Бабаев Э.Р. Преобразование нефти в процессе ее микробиологической деградации в почве / Э.Р. Бабаев, М.Э. Мовсумзаде // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16, № 3. – С. 80–87.
10. Балева З. Опыт применения электрохимического каротажа нефтяных скважин в Польше / З. Балева // Геология нефти и газа. – 1964. – № 3. – С. 46–48.

11. Белоносов А.Ю. Возможности применения литогеохимических исследований при прогнозной оценке нефтегазоносности больших территорий и поисках месторождений углеводородов / А.Ю. Белоносов // Гео-Сибирь. – 2006. – Т. 5. – С. 132–137.
12. Белоусов В.В. Экспериментальная тектоника / В.В. Белоусов, М.В. Гзовский. – М.: Недра, 1964. – 119 с.
13. Бенсман В.О. Применение подвижных форм металлов для поисков месторождений нефти и газа / В.О. Бенсман // Нетрадиционные методы геохимических исследований на нефть и газ: сб. научн. тр. – М.: ВНИИ Геоинформсистем, 1982. – С. 31–35.
14. Большаков В.Д. Теория ошибок наблюдений / В.Д. Большаков. – М.: Недра, 1983. – 233 с.
15. Боровиков В.Б. STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере: для профессионалов / В.Б. Боровиков. – С.–Пб.: Питер, 2003. – 688 с.
16. Бредихин Н.П. Предпосылки применения просвечивающей электронной микроскопии как геохимической методики выявления миграционных минеральных форм над углеводородными залежами / Н.П. Бредихин, И.С. Соболев // Известия Томск. политехн. ун–та. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327, № 5. – С. 20–28.
17. Васильева В.И. Концентрационные поля и явления переноса в электромембранных системах: дис. д–ра хим. наук / В.И. Васильева. – Воронеж, 2008. – 475 с.
18. Вассерман В.А. Возможности комплекса геофизических и геохимических методов при оценке нефтеносности ранее выявленных структур / В.А. Вассерман, Р.З. Каримова, Э.К. Швыдкин // Разведка и охрана недр. – 2009. – № 8. – С. 28–32.
19. Вахитов А.И. Влияние учета диффузионной поляризации на результаты моделирования процесса роста катодного осадка в электролизере коаксиальной симметрии / А.И. Вахитов, Г.Б. Смирнов, А.А. Фокин // Физика. Технологии. Инновации: сб. науч. тр. – Екатеринбург, 2015. – С. 33–37.

20. Вахромеев Г.С. Моделирование в разведочной геофизике / Г.С. Вахромеев, А.Ю. Давиденко. - М.: Недра, 1987. – 191 с.
21. Вернадский В.И. Избранные сочинения: в 5-и т. / В.И. Вернадский. – М.: Изд-во АН СССР, 1954. – Т. 1. – 696 с.
22. Влияние динамических процессов в земной коре на формирование месторождений нефти и газа / А.И. Варшавский, В.К. Громов, О.Л. Кузнецов и др. // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 257, № 3. – С. 575–577.
23. Во Дай Ту. Изучение физико-химических особенностей процессов, протекающих на поверхности минеральных дисперсий: дис. канд. хим. наук / Во Дай Ту. – Иркутск, 2012. – 141 с.
24. Водяницкий Ю.Н. Различие в значениях рН гидроморфных почв при полевом и лабораторном анализе / Ю.Н. Водяницкий, В.Г. Минеев // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17: Почвоведение. – 2016. – № 1. – С. 3–9.
25. Возможности применения геоэлектрохимических методов для поисков нефтегазовых месторождений / Ю.С. Рысс, И.С. Гольдберг, В.И. Васильева и др. // Советская геология. – 1990. – № 6. – С. 28–33.
26. Волго-Уральская нефтегазоносная провинция / А.Т. Колотухин, И.В. Орешкин, С.В. Астаркин и др. – Саратов: Изд-во ООО Издательский Центр «Наука», 2014. – 172 с.
27. Волкова Е.Н. Новая технология комплексирования в задачах прогноза нефтегазоносности Саратовского Поволжья / Е.Н. Волкова // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2 (часть 2). – С. 752.
28. Воробьева Л.А. Теория и методы химического анализа почв / Л.А. Воробьева. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 272 с.
29. Ворошилов В.Г. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых / В.Г. Ворошилов. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2011. – 104 с.
30. Ворошилов Н.А. Опыт применения геоэлектрохимических методов при поисках рудных месторождений / Н.А. Ворошилов, С.Г. Алексеев, М.Б. Штокленко // Разведка и охрана недр, 2018. – № 3. – С. 30–36.

31. Газовое дыхание Черноморской впадины / А.Н. Дмитриевский, В.Г. Казьмин, И.Е. Баланюк и др. // Газовая промышленность. – 2000. – № 45. – С. 62–64.
32. Геоэлектрическая модель углеводородной залежи / В.Д. Кукуруза, В.Т. Кривошеев, Е.З. Иванова и др. // Геоинформатика. – 2009. – № 4. С. 50–55.
33. Геоэлектрохимические методы при поисках нефтегазовых и рудных месторождений / О.Ф. Путиков, Е.Г. Маргович, С.А. Вешев и др. // Зап. Горного института, 2005. – Т. 162. – С. 50–54.
34. Геоэлектрохимические технологии прогноза и поисков рудных и нефтяных объектов / С.Г. Алексеев, С.А. Вешев, Н.А. Ворошилов и др. // Прикладная геохимия. – 2002. – № 3. – С. 365–382.
35. Гершман Д.М. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях. Методические рекомендации / Д.М. Гершман, В.А. Губанов. – Л.: Изд-во М-ва геологии СССР, 1981. – 65 с.
36. Гольдберг И.С. Подвижность ионов в поле электрического тока при высокой концентрации раствора в пористых средах / И.С. Гольдберг // Методика и техника разведки. – 1969. – № 65. – С. 43–47.
37. Горбунов Г.И. Научные основы формирования структуры и свойств строительных материалов / Г.И. Горбунов, А.Д. Жуков. – М.: Изд-во МИСИ-МГСУ, 2016. – 555 с.
38. Горюнов А.С. Прогноз нефтеносности электроразведочными методами / А.С. Горюнов, Е.С. Киселев, А.В. Овчаренко // Геофизика. – 2010. – № 5. – С. 24–28.
39. Григорьян А.А. Физиология и экология аэробных органотрофных бактерий нефтяных пластов: дис. канд. биол. наук / А.А. Григорьян. – Москва, 2004. – 154 с.
40. Григорьян С.В. О поисковом значении литогеохимических ореолов химических элементов месторождений и проявлений углеводородов / С.В. Григорьян, А.З. Адамян, Г.А. Минасян // Докл. НАН РА. – 2011. – Т. 111, № 2. – С. 186–194.

41. Дамаскин Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1975. – 416 с.
42. Домчак В.В. Опыт практической реализации принципа последовательных приближений в структуре региональных геохимических работ (ОГХР-200) / В.В. Домчак, А.П. Инговатов // Разведка и охрана недр. – 2015. – № 6. – С. 26–30.
43. Дорогокупец Т.И. Особенности распределения некоторых форм химических элементов в поверхностных образованиях над скоплениями углеводородов / Т.И. Дорогокупец, А.Г. Сармурзина, Н.И. Богданова // Нетрадиционные методы геохимических исследований на нефть и газ: сб. научн. тр. – М.: ВНИИ Геоинформсиситем, 1989. – С. 45–50.
44. Дорофеева Л.И. Разделение и очистка веществ мембранными, обменными и электрохимическими методами / Л.И. Дорофеева. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2008. – 111 с.
45. Дыхан С.В. Пространственно-генетические связи геохимических аномалий с залежами углеводородов на примере центральной части Катангской седловины: Сибирская платформа: дис. канд. геол.-мин. наук. / С.В. Дыхан. – Новосибирск, 2004. – 124 с.
46. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия: общие вопросы спектроскопии / М.А. Ельяшевич. – М: Изд-во URSS, 2014. – 236 с.
47. Жилина Е.Н. Особенности распределения физических параметров нефтегазонасыщенных и нефтемещающих пород юго-востока Западной Сибири / Е.Н. Жилина, Э.А. Лебединских // Материалы X Всерос. петрограф. конф. с междунар. участием. – Томск, 2018. – С. 147–149.
48. Жуковская Е.А. Геохимия процессов вторичного минералообразования в юрских нефтегазоносных отложениях Нюрольского осадочного бассейна: Томская область: дис. канд. геол.-мин. наук. / Е.А. Жуковская. – Томск, 2002. – 194 с.

49. Закономерности формирования и распределения геофизических и геохимических полей / Л.М. Зорькин, Е.В. Карус, Л.С. Кондратов и др. // Советская геология. – 1978. – № 11. – С. 94–103.
50. Изучение состава поровых растворов косвенным методом водных вытяжек / Е.С. Казак, Я.В. Сорокоумова, Г.Г. Ахманов и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4: Геология. – 2018. – № 4. – С. 65–74.
51. Ионизация водорода на платиновом пористом электроде, частично погруженном в раствор КОН / В.П. Белокопытов, Н.А. Аладжанов, Н.Д. Борисова и др. // Электрохимия. – 1968. – Т. IV. – Вып. 11. – С. 1286–1293.
52. Исследование электрокинетических и электрохимических явлений в фосфогипсе при решении геоэкологических задач / В.Ю. Шигаев, Д.А. Шелепов, А.Е. Хохлов и др. // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2021. – № 2. – С. 75–85.
53. Каламкаров Л.В. Нефтегазоносные провинции и области России и сопредельных стран / Л.В. Каламкаров. – М.: Изд-во Нефть и газ, 2005. – 570 с.
54. Карнюшина Е.Е. Вторичное минералообразование в ареалах месторождений нефти и газа / Е.Е. Карнюшина, М.М. Файер, Г.Л. Чочия. – М.: ВИЭМС, 1989. – 41 с.
55. Киргинцев А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. – Л.: Химия, 1972. – 248 с.
56. Киреева Т.А. Нефтегазопромысловая гидрогеохимия и гидрогеодинамика / Т.А. Киреева. – М.: МГУ, 2016. – 217 с.
57. Кислухин И.В. Методы поисков месторождений углеводородного сырья / И.В. Кислухин, В.И. Кислухин, В. Н. Бородкин. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. – 52 с.
58. Ковда В.А. Почвенно-геохимические показатели нефтегазоносности недр / В.А. Ковда, П.С. Славин. – М.: Изд-во АН СССР, 1951. – 156 с.
59. Колонских Н.С. Особенности геохимических поисков платинометалльных проявлений на Полярном Урале и в Карело-Кольском регионе / Н.С. Колонских, Ю.В. Макарова // Материалы VII Межрегиональной конф. «Геология, по-

лезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий», 19–21 ноября 2008 г. – Уфа, 2008. – С 224–226.

60. Комплекс электромагнитных и геохимических методов для нефтепоисковых исследований в Западной Сибири / М.И. Эпов, Е.Ю. Антонов, Н.Н. Неведрова и др. // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55, № 5–6. – С. 962–977.

61. Комплексование грави-, магнито-, электроразведочных и геоэлектрхимических методов локального прогноза и поисков месторождений углеводородов / С.Г. Алексеев, С.А. Вешев, Н.А. Ворошилов и др. // Зап. Горного института. – 2009. – Т. 183. – С. 216–218.

62. Кононов Ю.С. Особенности нефтегеологического районирования / Ю.С. Кононов // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2003. – № 6. – С. 55–59.

63. Конценебин Ю.П. Исследование наложенных ореолов рассеяния микроэлементов геоэлектрхимическим методом при поисках нефти и газа / Ю.П. Конценебин, В.Ю. Шигаев, Ю.Г. Шигаев // Вестн. Воронеж. Гос. ун-та. Сер. геология. – 2006. – № 1. – С. 142–145.

64. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза / В.С. Кублановский, А.В. Городинский, В.Н. Белинский и др. – Киев: Наук. думка, 1978. – 212 с.

65. Коробов Д.С. О роли стронция в карбонатных породах как индикаторе солености древних водоемов / Д.С. Коробов // Уч. записки. Вып. геологический. Изд-во Сарат. ун-та. - 1966. – Т. 74. – С. 249–251.

66. Королев В.А. Теория электроповерхностных явлений в грунтах и их применение / В.А. Королев. – М.: ООО «Сам полиграфист», 2015. – 468 с.

67. Криночкин Л.А. Геохимические критерии локализации высоко ресурсных нефтегазоносных площадей при региональных работах / Л.А. Криночкин // Разведка и охрана недр. – 2015. – № 6. – С. 21–26.

68. Кузнецов В.В. Определение рН / В.В. Кузнецов // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 4. – С. 44–51.

69. Кузнецов О.Л. Преобразование и взаимодействие геофизических полей в литосфере / О.Л. Кузнецов, Э.М. Симкин. – М.: Недра, 1990. – 267 с.

70. Левенсон В.Э. Геохимическая битуминология и ее проблемы: в 4-х т. / В.Э. Левенсон. // – М.: Наука, 1964. – Т. IV. – 72 с.
71. Левинсон А. Введение в поисковую геохимию / А. Левинсон. – М.: Мир, 1976. – 498 с.
72. Литогеохимические исследования при поисках месторождений нефти и газа / Под ред. О.Л. Кузнецова. - М.: Недра, 1987. - 184 с.
73. Литологическая интерпретация геофизических материалов при поисках нефти и газа / В.А. Бабадоглы, Т.С. Изотова, И.В. Карпенко и др. – М.: Недра, 1988. – 254 с.
74. Лукашев О.В. Геохимические методы поисков / О.В. Лукашев. – Минск: БГУ, 2010. – 102 с.
75. Малышев А.В. Геологические предпосылки развития нефтегазодобычи в Саратовской области / А.В. Малышев, Ю.И. Никитин // Недра Поволжья и Прикаспия. – 1991. – № 7. – С. 39–46.
76. Мартьянова А.Е. Математические методы моделирования в геологии / А.Е. Мартьянова. – Астрахань: Изд-во АГТУ, 2008. – 403 с.
77. Матвеев А.А. Интерпретация геохимических аномалий. Оценка прогнозных ресурсов рудных объектов по геохимическим данным / А.А. Матвеев, Ю.В. Шваров, А.В. Аплеталин. – М.: Изд-во ФГУП ИМГРЭ. – 2012, 188 с.
78. Мельников В.П. Термобарогеохимия / В.П. Мельников, В.Ю. Прокофьев, Н.Н. Шатагин. – М.: Академический проект, 2008. – 222 с.
79. Методика и результаты прогнозирования нефтегазоносных объектов при региональных геохимических работах / Л.А. Криночкин, А.А. Головин, С.Е. Чуткерашвили и др. // Разведка и охрана недр. – 2013. – № 8 - С. 17–20.
80. Микробиологическая индикация почв над подземным хранилищем природного газа / Т.О. Полещук, Е.В. Плешакова, М.В. Решетников и др. // Изв. Саратов. ун-та. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2015. – Т. 15, № 1. – С. 76–81.

81. Микробное разнообразие и возможная активность в водоносных горизонтах подземных хранилищ газа / Т.Н. Назина, Л.А. Абукова, Т.П. Турова и др. // Микробиология. – 2021. – Т. 90, № 5. – С. 589–600.
82. Минеральные новообразования в нефтегазоносных разрезах и нефтемещающих техногенных объектах / В.Н. Устинова, И.А. Вылцан, Е.Н. Жилина и др. // Минералогия техногенеза. – 2000. – Т. 1. – С. 106–126.
83. Можарова Н. В. Функционирование и формирование почв над подземными хранилищами природного газа: Автореф. дис. д-ра биол. наук. – М., 2009. – 48 с.
84. Навроцкий О.К. Закономерности распределения микроэлементов в нижнемеловых отложениях междуречья Урал-Волга в связи с вопросами палеотектоники / О.К. Навроцкий. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1975. – 181 с.
85. Напреев Д.В. Комплексование геофизических и геохимических методов при поиске залежей углеводородов в Усть-Тымском нефтегазоносном районе / Д.В. Напреев, В.В. Оленченко // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2010. – Т. 5, № 1. – URL: http://www.ngtp.ru/rub/4/6_2010.pdf (дата обращения: 12.11.2022).
86. Недумов Р.И. Применение метода «скользящего окна» при корреляционном анализе геохимических данных в литологических разрезах / Р.И. Недумов // Литология и полезные ископаемые. – 2001. – № 4. – С. 430–435.
87. Неймышев И.С. Технология поисков нефтегазовых месторождений геохимическими методами (на примере Западной Сибири) / И.С. Неймышев, Е.В. Коророва // Геология, геоэкология и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий. – 2019. – № 7. – С. 167–172.
88. Нефтяные и газовые месторождения СССР: Справочник в 2-х кн. / Под ред. С.П. Максимова // Книга вторая. Азиатская часть СССР. – М.: Недра, 1987. – 303 с.
89. Никитин А.А. Комплексование геофизических методов / А.А. Никитин, В.К. Хмелевской. – Тверь: ГЕРС. – 2004. – 294 с.

90. О природе «кольцевых» физико-химических аномалий в осадочном чехле / Л.М. Зорькин, Е.В. Карус, О.Л. Кузнецов и др. // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 204, № 2. – С. 477–479.
91. Обрядчиков О.С. Особенности геологического строения карбонатных массивов при прогнозе месторождений углеводородов Прикаспийской впадины / О.С. Обрядчиков, Л.Ф. Горюнова // Тр. Российского государственного ун-та нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2016. – № 4 (285). – С. 32–42.
92. Овсянников В.М. О геохимической природе электромагнитных эффектов АТЗ при прямых поисках залежей нефти и газа / В.М. Овсянников, И.А. Жбанкова, Ю.В. Жбанков. – М., 1984. – 8 с. – Деп. в ВИНТИ.
93. Овсянников В.М. О теоретических предпосылках комплексирования геохимических и геофизических исследований при поисках месторождений нефти и газа / В.М. Овсянников // Теоретические вопросы геохимических методов поисков залежей нефти и газа: – М.: ВНИИЯГГ, 1980. – С. 93–105.
94. Оруджева Д.С. Перспективы поисков залежей нефти и газа неантиклинального типа в отложениях палеогена Ферганской впадины / Д.С. Оруджева, Л.И. Морозов // Геология нефти и газа. – 1983. – № 1. – С. 45–49.
95. Основы рационального комплексирования методов прогнозирования нефтегазовых залежей / М.И. Рыскин, Е.Н. Волкова, В.Ю. Шигаев и др. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2010. – 116 с.
96. Особенности обработки и интерпретации магниторазведочных и литохимических данных при поисках месторождений нефти и газа в условиях Сибирской платформы (на примере Имбинской газоносной площади) / И.С. Соболев, Н.П. Бредихин, В.П. Меркулов и др. // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326, № 4. – С. 6–18.
97. Патент 2416115 РФ, МПК⁵¹, G01V0/00. Способ геоэлектрохимического прогнозирования нефтегазоносности / В.Ю. Шигаев, Ю.Г. Шигаев (РФ; ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»). – № 2009147832/28, Заявл. 22.12.2009; Оpubл. 10.04.11. Бюл. № 10.

98. Патент 66066 РФ, МПК⁵¹ G 01V 13/00. Устройство для магнитометрических измерений сыпучих образцов горных пород / В.Ю. Шигаев, Ю.Г. Шигаев (РФ). – № 20071149221/22; Заявл. 19.04.07; Опубл. 27.08.07. Бюл. № 24.

99. Патент 2473928 РФ, МПК⁵¹, G01V1/00. Способ поисков залежей нефти и газа / Ю.Г. Шигаев, Э.С. Шестаков, В.Ю. Шигаев (РФ; ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»). – № 201136021/28, Заявл. 29.08.2011; Опубл. 27.01.13. Бюл. № 3.

100. Патент 2178189 РФ, МКИ⁷ G01V3/00. Способ геоэлектрохимического прогнозирования нефтегазоносности / В.Ю. Шигаев, С.И. Михеев, Ю.Г. Шигаев (РФ; Нижне-Волжский научно-исследовательский институт геологии и геофизики). – № 2000125434/28; Заявл. 09.10.00; Опубл. 10.01.02. Бюл. № 1 (II ч). – С. 393.

101. Патент 2215309 РФ, МКИ⁷ G 01 V 9/00. Способ прогнозирования перспективности площадей на нефть и газ / И.Ю. Фролов, Э.А. Молостовский, А.Н. Гришанов (РФ; Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского). – № 2002123621/28; Заявл. 05.09.02; Опубл. 27.10.03. Бюл. № 30 (II ч). – С. 482.

102. Патент 2284556 РФ, МПК⁵¹, G01V9/00. Геохимический способ исследований выявленных сейсморазведкой структур на нефтегазосодержание / В.Р. Раянов. - № 2005112332/28, Заявл. 25.04.2005; Опубл. 27.09.06. Бюл. № 27.

103. Патент 2330259 РФ, МПК⁵¹, G01V9/00. Геохимический способ поисков месторождений полезных ископаемых / О.В. Петров, С.С. Шевченко, С.В. Соколов, А.Г. Марченко, В.Н. Топорский, Г.А. Олейникова, Ю.В. Макарова, Ф.Г. Гаева, Е.О. Петров, В.О. Халенев (РФ; ФГУП Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского). – № 2006128694/12, Заявл. 20.02.2008; Опубл. 27.07.08. Бюл. № 5.

104. Патент 2651353 РФ, МПК⁵², G01V9/00. Геохимический способ поисков месторождений полезных ископаемых / Е.Г. Панова, А.Б. Михайлов-Киселевский, И.В. Васильев, П.В. Хворов, Н.В. Кулик (РФ; ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»; GB; Лимитед (MEN Лтд); Фин-

лэнд; Минерал Эксплорейшн Нетворк). – № 2017117227, Заявл. 17.052.2017; Оpubл. 19.04.18. Бюл. № 11.

105. Патент 47365 РФ, МПК⁷ С 25 В 9/00. Устройство для мониторинга физико-химических параметров образцов горных пород / В.Ю. Шигаев, Ю.Г. Шигаев, Д.А. Плюснин, А.В. Карпенко (РФ; ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского») – № 2005111426/22; Заявл. 18.04.05; Оpubл. 27.08.05. Бюл. № 24. – С. 685.

106. Патент 2337383 РФ, МПК⁵¹ G01V11/00. Технология прогноза нефтегазоносности / В.Ю. Шигаев, С.И. Михеев, Ю.Г. Шигаев, А.В. Шаманов (РФ; ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»). – № 2007111781; Заявл. 02.04.07; Оpubл. 27.10.08. Бюл. № 30.

107. Патент 2402049 РФ, МПК⁵¹ G01V11/00. Способ геофизической разведки месторождений нефти и газа / Рыскин М.И., Волкова Е.Н., Шигаев В.Ю., Шигаев Ю.Г., Фролов И.Ю., Михеев А.С. (РФ; ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»). – № 2009117565/28, Заявл. 12.05.09; Оpubл. 20.10.10. Бюл. № 29.

108. Патент 111295 РФ, МПК⁵¹ G017/04. Устройство для лабораторного варианта сейсмогеоэлектрохимических исследований / Ю.Г. Шигаев, Э.С. Шестаков В.Ю. Шигаев (РФ; ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»). – № 2011134890; Заявл. 19.08.11; Оpubл. 10.12.11. Бюл. № 28.

109. Патент 2236314 РФ, МПК⁷ В09В3/00, Е02Д3/11. Способ литификации вязкопластичных промышленных отходов / В.Ю. Шигаев, Ю.Г. Шигаев, Д.А. Плюснин (РФ). – № 2003105004; Заявл. 19.02.03; Оpubл. 20.09.04. Бюл. № 26 (Ш ч). – С. 417.

110. Перельман А.И. Геохимия ландшафта / А.И. Перельман. – М.: Высш. шк., 1975. – 342 с.

111. Петухов А.В. Зональность вторичного минералообразования над месторождениями углеводородов / А.В. Петухов, Е.С. Тихомиров // Геология нефти и газа. – 1984. – № 6. – С. 30–35.

112. Петухов А.В. Физико-химические аспекты образования неуглеводородных аномалий над месторождениями нефти и газа / А.В. Петухов // Нетрадиционные методы геохимических исследований на нефть и газ: Сб. научн. тр. – М., 1989. ВНИИ Геоинформсистем. – С. 3–10.

113. Пирсон С.Д. Новый электрический метод разведки залежей нефти и газа / С.Д. Пирсон // Экспресс-информация. Сер. Регион. развед. и промысл. геофизика. – М.: ВИЭМС, 1972. – 40 с.

114. Плесков Ю.В. Вращающийся дисковый электрод / Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский. – М.: Наука, 1972. – 344 с.

115. Плешакова Е.В. Анализ почвы в районе подземного хранилища природного газа по индикаторным микробиологическим показателям / Е.В. Плешакова, К.Т. Нгун, М.В. Решетников // Юг России: экология, развитие. – 2017. - Т. 12, № 2. – С. 136–146.

116. Попов В.В. Зональные изменения почвенных растворов солонцовых почв Ишимской равнины: дисс. канд. биол. наук. / В.В. Попов. – Новосибирск, 2019. – 177 с.

117. Путиков О.Ф. К обоснованию физико-математической модели «струйных» ореолов рассеяния / О.Ф. Путиков, А.С. Духанин, Н.Р. Машьянов // Росс. геофиз. журн. – 1994. – № 2. – С. 5–10.

118. Путиков О.Ф. О возможном механизме формирования «струйных» ореолов рассеяния / О.Ф. Путиков, А.С. Духанин // Докл. РАН. – 1994. – Т. 338, № 2. – С. 219–221.

119. Путиков О.Ф. Основы теории геоэлектрохимических методов разведки / О.Ф. Путиков. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. – 172 с.

120. Путиков О.Ф. Основы теории нелинейных геоэлектрохимических методов поисков и разведки / О.Ф. Путиков. – С.–Пб.: Изд-во С.–Пб. гос. горн. ин-та им. Г.В. Плеханова, 2008. – 534 с.

121. Путилина В.С. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорб-

ции: Аналит. обзор / В.С. Путилина, И.В. Галицкая, Т.И. Юганова. – Новосибирск: Изд-во ГПНТБ СО РАН, 2009. – 155 с.

122. Рациональное комплексирование геофизических и геохимических методов прогноза нефтегазовых залежей // М.И. Рыскин, Е.Н. Волкова. С.И. Михеев и др. // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2010. – № 1. – С. 59–63.

123. Рыскин М.И. Комплексная интерпретация геофизических данных / М.И. Рыскин, К.Б. Сокулина // – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 156 с.

124. Рысс Ю.С. Геоэлектрохимические методы разведки (Введение в геоэлектрохимию) / Ю.С. Рысс. – Л.: Недра, 1983. – 255 с.

125. Сазонов И.Г. О проблеме восполнения запасов в месторождениях нефти и газа / И.Г. Сазонов, Д.А. Астапова // Наука. Инновации. Технологии. – 2021. – № 2. – С. 29–38.

126. Свешников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях // Г.Б. Свешников. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. – 160 с.

127. Сейфуллин Р.С. Природные гальванические элементы над залежами углеводородов / Р.С. Сейфуллин, И.В. Хавензон // Разведочная геофизика. – 1973. – Вып. 100. – С. 98–103.

128. Семиохин И.А. Физическая химия / И.А. Семиохин. – Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.

129. Сенчина Н.П. Метод частичного извлечения металлов с применением солнечных элементов питания / Н.П. Сенчина, Д.Л. Болячкин, Д.Р. Мирошникова // Журнал естественнонаучных исследований. – 2019. – Т. 4, № 1. – С. 2–9.

130. Серебренникова О.В. Геохимические методы при поиске и разведке нефти и газа / О.В. Серебренникова. – Ханты-Мансийск: РИЦ ЮГУ, 2008. – 172 с.

131. Сеницкий А.И. Особенности геологического строения и перспективы нефтегазоносности зоны сочленения Прикаспийской впадины и Предуральяского прогиба: Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук. – М., 2008. – 23 с.

132. Смирнов С.С. Избранные труды / С.С. Смирнов. – М.: Изд-во АН СССР, 1965. – 248 с.

133. Соколов В.А. Миграция газа и нефти / В.А. Соколов. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 352 с.
134. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений / С.В. Лонцих, В.В. Недлер, Я.Д. Райхбаум и др. – Л.: Недра, 1969. – 296 с.
135. Справочник химика: в 6-и т. / Под ред. Б.П. Никольского. – М.; Л.: Химия, 1964. – Т. III. – 1005 с.
136. Сравнительная оценка поисковой эффективности геохимических методов, основанных на выявлении вторичных ореолов в различных формах нахождения элементов, в условиях восточного Забайкалья / А.Г. Марченко, В.О. Ильченко, А.А. Никулина и др. // Разведка и охрана недр. – 2021. – № 1. – С. 14–24.
137. Струйная миграция вещества в образовании вторичных ореолов рассеяния / Ю.С. Рысс, И.С. Гольдберг, С.Г. Алексеев и др. // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 297, № 4. – С. 956–958.
138. «Струйные» ореолы рассеяния над нефтегазовыми залежами в неоднородных породах / О.Ф. Путиков, С.А. Вешев, Н.А. Ворошилов и др. // Геофизика. – 2000. – № 1. – С. 52–56.
139. Сунгатуллин Р.Х. Нефтяные месторождения и химические элементы в приповерхностных геосферах / Р.Х. Сунгатуллин // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 2 – С. 12–17.
140. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л.Н. Воробьева. – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.
141. Технология прогноза нефтегазоносности по геоэлектрохимическим и сейсморазведочным данным / В.Ю. Шигаев, С.И. Михеев, Ю.Г. Шигаев и др. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2005. – № 11. – С. 45–49.
142. Тимурзиев А.И. Прогнозирование нефтегазоносности на основе связей физических полей с новейшими структурами земной коры / А.И. Тимурзиев // Геология нефти и газа. – 2004. – № 4. – С. 39–51.

143. Устинова В.Н. Изучение по данным сейсморазведки тектонически-напряженных зон нефтегазоносных структур / В.Н. Устинова, В.Т. Устинов // Геофизика. – 2004. – № 1. – С. 13–17.
144. Уткин В.И. Газовое дыхание Земли / В.И. Уткин // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 1. – С. 57–64.
145. Физико-химические основы прямых поисков залежей нефти и газа / Под ред. Е.В. Каруса. – М.: Недра, 1986. – 336 с.
146. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика): Справочник геофизика / Под ред. Н.Б. Дортман. – М.: Недра, 1984. – 455 с.
147. Фурсов В.З. Наложённые ореолы рассеяния химических элементов при поисках нефтегазовых месторождений / В.З. Фурсов // Геофизика. – 1995. – № 5. – С. 34-41.
148. Фурсов В.З. Химические элементы и их соединения при поисках и картировании нефтяных и газовых площадей / В.З. Фурсов // Разведка и охрана недр. – 2015. – № 6. – С. 47–51.
149. Хатьянов Ф.И. Структурно-формационная интерпретация данных сейсморазведки / Ф.И. Хатьянов // Обзорная информация. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – 1982. – Вып. 6. – 43 с.
150. Химический анализ почв. Вопросы и ответы / Л.А. Воробьева, Д.В. Ладонин, О.В. Лопухина и др. – М.: Изд-во МГУ, 2012. – 186 с.
151. Чернов С.В. Методика и результаты применения комплекса геофизических и геохимических исследований при нефтепоисковых работах: на примере месторождений республики Татарстан и сопредельных областей: Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук. – Казань, 2005. – 33 с.
152. Черский Н.В. Роль механических сил в инициировании физико-химических процессов в недрах Земли / Н.В. Черский, В.П. Царев // Методы прикладной математики в геологии и геофизике. – Якутск, 1980. – С. 77–82.

153. Чжоу Цзыюн. Струйные ореолы рассеяния нефтегазовых месторождений в неоднородных горных породах и их изучение геоэлектрохимическими методами: дисс. канд. геол.-мин. наук / Чжоу Цзыюн. – С.–Пб., 2000. – 146 с.

154. Шаманов А.В. Совершенствование способов определения и интерпретации характеристик рассеянных волн с задачами нефтегазопроисковых работ (На примере Нижнего Поволжья): дисс. канд. геол.-мин. наук / А.В. Шаманов. – Саратов, 2004. – 147 с.

155. Шварцев Л.М. Фундаментальные механизмы взаимодействия в системе вода–горная порода и ее внутренняя геологическая эволюция / Л.М. Шварцев // Литосфера. – 2008. – № 6. – С. 3–24.

156. Швыдкин Э.К. Геофизические и геохимические технологии прогноза и оценки нефтеносности перспективных объектов / Э.К. Швыдкин, А.С. Якимов, В.А. Вассерман. – Казань: ЗАО «Новое знание», 2008. – 164 с.

157. Шелохов И.А. Комплексование геофизических методов для прогноза скоростной модели верхней части разреза: дисс. канд. геол.-мин. наук / И.А. Шелохов. – Иркутск, 2022. – 103 с.

158. Шигаев В.Ю. Активное возбуждение геохимических процессов при исследовании горных пород, перекрывающих месторождения нефти и газа / В.Ю. Шигаев // Тез. докл. Всесоюз. ст. научн. конф. по геофизическим методам разведки (Пермь, 16–17 апреля 1991 г.). – Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 1991. – С. 15–16.

159. Шигаев В.Ю. Влияние постоянного тока на изменения физико-химических параметров горных пород / В.Ю. Шигаев // Цветные металлы. – 2009. – № 11. – С. 12–14.

160. Шигаев В.Ю. Выявление пространственных закономерностей размещения нефтегазоперспективных зон геоэлектрохимическим методом / В.Ю. Шигаев // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2005. – № 1. – С. 44–47.

161. Шигаев В.Ю. Геоэлектрохимическая прогнозно-поисковая модель нефтегазовых месторождений / В.Ю. Шигаев // Геофизика. – 2014. – № 3. – С. 72–77.

162. Шигаев В.Ю. Геоэлектрохимические исследования в системе решения инженерно-геологических и геоэкологических задач / В.Ю. Шигаев // Южно-Российский вестник геологии географии и глобальной энергии. – 2007. – № 1(25). – С. 84–91.
163. Шигаев В.Ю. Геоэлектрохимические исследования геологической среды / В.Ю. Шигаев. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2012. – 184 с.
164. Шигаев В.Ю. Геоэлектрохимические исследования при поисках нефтегазоперспективных объектов: дисс. канд. геол.-мин. наук / В.Ю. Шигаев. – Саратов, 1997. – 191 с.
165. Шигаев В.Ю. Геоэлектрохимические исследования при поисках нефтегазоперспективных объектов / В.Ю. Шигаев, Ю.Г. Шигаев. – Саратов: ГосУНЦ «Колледж». – 2002. – 147 с.
166. Шигаев В.Ю. Геоэлектрохимические исследования физико-химической обстановки надпродуктивных отложений / В.Ю. Шигаев, Е.Н. Волкова, Е.В. Аверченкова // Геофизика. – 2014. – № 1. – С. 53–56.
167. Шигаев В.Ю. Геоэлектрохимические критерии выбора объектов подземного захоронения экотоксикантов / В.Ю. Шигаев // Геология, география и глобальная энергия. – 2010. – № 3 (38). – С. 71–76.
168. Шигаев В.Ю. Геоэлектрохимический анализ физико-химической обстановки надпродуктивных отложений месторождений углеводородов / В.Ю. Шигаев, Ю.Г. Шигаев, С.А. Руднев // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2016. – № 1. – С. 48–52.
169. Шигаев В.Ю. Геоэлектрохимический метод - нетрадиционный способ прогнозирования нефтегазоносности локальных объектов / В.Ю. Шигаев // Тр. Междунар. форума по проблемам науки, техники и образования (Москва, 1–5 декабря 2003 г.). – М: Академия наук о Земле, 2003. – С. 100–102.
170. Шигаев В.Ю. Геоэлектрохимический метод поисков месторождений углеводородов / В.Ю. Шигаев // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2003. – № 6. – С. 64–68.

171. Шигаев В.Ю. Искусственная литификация вязкопластичных промышленных отходов геоэлектрохимическим методом / В.Ю. Шигаев // Вестн. Воронеж. Гос. ун-та. Сер. геология. – 2005. – № 2. – С. 155–159.
172. Шигаев В.Ю. К электрохимической взаимосвязи физико-химических параметров горных пород с содержанием в них тяжелых металлов / В.Ю. Шигаев // Докл. РАН. – 2011. – Т. 441, № 3. – С. 388–390.
173. Шигаев В.Ю. Комплексование геоэлектрохимических методов прогнозирования нефтегазоносности / В.Ю. Шигаев, М.В. Решетников // Геофизика. – 2011. – № 3. – С. 29–31.
174. Шигаев В.Ю. О взаимосвязи геоэлектрохимических аномалий с нефтегазоносностью / В.Ю. Шигаев // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2007. – № 8. – С. 11–15.
175. Шигаев В.Ю. О закономерностях изменения физико-химических свойств поверхностных отложений под влиянием постоянного электрического тока / В.Ю. Шигаев // Докл. РАН. – 2011. – Т. 436, № 1. – С. 106–108.
176. Шигаев В.Ю. О прикладном значении геоэлектрохимических эффектов при решении нефтегазопоисковых и инженерно-геологических задач / В.Ю. Шигаев // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 59, № 11. – С. 1276–1281.
177. Шигаев В.Ю. Опробование геоэлектрохимических методов исследований отложений, перекрывающих нефтегазовые залежи / В.Ю. Шигаев, Ю.Г. Шигаев // Недра Поволжья и Прикаспия. – 1993. – Вып. 5. – С. 62–67.
178. Шигаев В.Ю. Принципы прогнозирования нефтегазоносности с позиций активизации геохимических процессов постоянным электрическим током / В.Ю. Шигаев // Геология и геофизика. – 2018. – Т. 59, № 11. – С. 1883-1889.
179. Шигаев В.Ю. Физико-химические факторы локализации геоэлектрохимических аномалий при прогнозировании нефтегазоносности / В.Ю. Шигаев // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2012. – № 1. – С. 42–44.
180. Шигаев В.Ю. Формирование физико-геологической модели нефтегазовых объектов при геоэлектрохимических исследованиях / В.Ю. Шигаев // Юж-

но-Российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2007. – № 1. – С. 113–115.

181. Шигаев Ю.Г. Применение геоэлектрохимических методов исследований при прогнозировании нефтегазоносности горных пород / Ю.Г. Шигаев, В.В. Дудин // Комплекс геофизических методов исследований в сложных геологических условиях: Тез. докл. – Пермь, 1989. – С. 37–38.

182. Экспериментальное изучение геоэлектрохимического укрепления глинистых отложений как метода снижения оползневой опасности (на примере территории г. Саратова) / В.Ю. Шигаев, Ю.Г. Шигаев, А.В. Иванов и др. // Проблемы региональной экологии. – 2009. – № 2. – С. 204–207.

183. Экспресс-технология прямых поисков и разведки скоплений углеводородов геоэлектрическими методами / С.П. Левашов, Н.А. Якимчук, И.Н. Корчагин и др. // Нефтяное хозяйство. – 2008. – № 2. – С. 28–33.

184. Эльмаадави Х.Г. Новейшие представления о геологическом строении Прикаспийской впадины / Х. Г. Эльмаадави // Геология, география и глобальная энергия. – 2010. – № 1 (36). – С. 36–49.

185. Яблоков А.В. Алгоритмы определения скоростного строения верхней части геологического разреза на основе помехоустойчивого спектрального анализа многоканальных данных поверхностных волн и обращения дисперсионных кривых фазовых скоростей с применением искусственной нейронной сети: дисс. канд. физ.-мат. наук / А.В. Яблоков. – Новосибирск, 2021. – 145 с.

186. Явление парагенезиса субвертикальных зонально-кольцеобразных геофизических, геохимических и биохимических полей в осадочном чехле земной коры / Н.И. Белоликов, Л.Н. Давыдова, Л.М. Зорькин и др. // Открытия в СССР. М.: ВНИИПИ, 1981. – С. 34–37.

187. Якимов А.С. Новые представления о формировании естественных электрических полей углеводородных залежей / А.С. Якимов, Э.К. Швыдкин, В.А. Вассерман // Геология нефти и газа. – 2007. – № 1. – С. 39–45.

188. A batch sliding window method for local singularity mapping and its application for geochemical anomaly identification / F. Xiao, Z. Chenc, J. Chen et al. // *Computers & Geosciences*. – 2016. – Vol. 90. – P. 189–201.
189. Akiya N. Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water / N. Akiya, P.E. Savage // *Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 102, N 8. – P. 2725–2750.
190. Aboukila F. Assessment of Saturated Soil Paste Salinity from 1:2.5 and 1:5 Soil-Water Extracts for Coarse Textured Soils / F. Aboukila, F. Abdelaty // *Alexandria sci. exchange journ.* – 2017. – Vol. 38, N 4. – P. 723–732.
191. Application of the mobile metal ion technique to routine geochemical exploration / A.W. Mann, R.D. Birrell, A.T. Mann et al. // *Journ. of Geochem. Explor.* – 1998. – N 61. – P. 87–102.
192. Benefits of the induced polarization geoelectric method to hydrocarbon exploration / P.C.H. Veeken, P.J. Legeydo, Y.A. Davidenko et al. // *Geophysics*. – 2009. – Vol. 74. – P. 1–15.
193. Carranza E. Geochemical anomaly and mineral prospectivity mapping in GIS / E. Carranza. – Amsterdam, 2009. – 347 p.
194. Characterization of water extracts of oil shale retorting residues form gaseous and solid heat carrier processes / J. Reinik, N. Irha, E. Steinnes et al. // *Fuel Processes/ Technol/.* – 2015. P. 443–451.
195. Chinese CHIM electrogeochemical method: Field trials 2007, South Australia / A. Fabris, J. Keeling, R. Fidler et al. – Adelaide; Department of Primary Industries and Resources. Report Book, 2009/3. – 147 p.
196. Collection and observation of nanoparticles and the significance for geochemical exploration / B. Zhang, X. Wang, R. Ye et al. // *Computing Techniques for Geophys. Geochemic. Explor.* – 2014. – N 36. – P. 708–714.
197. Demetriades A. General concepts of geochemical mapping at global, regional, and local scales for mineral exploration and environmental purposes / A. Demetriades, D.B. Smith, X. Wang // *Geochim. Brasil.* – 2018. – Vol. 32. – P. 136–179.

198. Direct and indirect surface geochemical methods in petroleum exploration: a case study from eastern part of the Polish Outer Carpathians / H. Sechman, P. Guzy, P. Kaszuba et al. // *Intern. Journ. Earth Scie.* – 2020. – Vol. 109. – P. 1853–1867.

199. Effects of mineral suspension and dissolution on strength and compressibility of soft carbonate rocks / M.O. Ciantia, R. Castellanza, G.B. Crosta et al. // *Engineering Geology.* – 2015. – Vol. 184. – P. 1–18.

200. Elberling B. Methodologically controlled variations in laboratory and field pH measurements in waterlogged soils / B. Elberling, H. Matthiesen // *European Journ. Soil Scie.* 2007. – Vol. 58. – P. 207–214.

201. Escudero C. Using CO₂ - gas to lower the pH of tunnelling waste water / C. Escudero, Ø. Garmo. – Oslo, 2014. – 16 p.

202. Geoelectric model of the section as an integral part of the oil and gas fields geological model (case study from the Kovykta gas condensate field) / I.V. Buddo, A.V. Pospeev, I.A. Shelohov et al. // *The fifth International scientific and practical conference «GeoBaikal–2018» (Irkutsk, 11–17 August 2018).* – Irkutsk: Proceedings of Geobaikal, 2018. – P. 1–6.

203. Guidelines for potentiometric measurements in suspensions Part A. The suspension effect (IUPAC Technical Report) / S.F. Oman, M.F. Camoes, K.J. Powell et al. // *Pure and Applied Chemistry.* – 2007. – Vol. 79, N. 1. – P. 67–79.

204. Hodges G. Voodoo methods: dealing with the dark side of geophysics / G. Hodges, F.A. Surveys // *18th EEGS Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems (Atlanta, 3–7 April 2005).* – Toronto: EAGE, 2005. – P. 315–327.

205. Hoover D.B. CHIM - an electrogeochemical partial extraction method: A historical review / D.B. Hoover, D.B. Smith, R.W. Leinza. – U.S. Geological Survey, 1995, 35 p.

206. In situ measurements reveal extremely low pH in soil / K.E. Nielsen, A. Irizar, L.P. Nielsen et al. // *Soil Biology & Biochemistry.* – 2017. – Vol. 1115. – P. 63–65.

207. Integration of non-seismic methods in identifying oil and gas deposits in keeping with the geo-soliton theory / M.I. Ryskin, E.N. Volkova, V.Y. Shigaev et al. // 7th EAGE Saint Petersburg International Conference and Exhibition: Understanding the Harmony of the Earth's Resources through Integration of Geosciences. – 2016. – P. 234–238.
208. Lahav O. Measurement of pH, alkalinity and acidity in ultra-soft waters / O. Lahav, B.E. Morgan, R.E. Loewenthal // *Water SA*. 2001. – Vol. 27, N. 4. – P. 423–432.
209. Latysh N. Investigation of differences between field and laboratory pH measurements of national atmospheric deposition program/national trends network precipitation samples / N. Latysh, J. Gordon // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2004. – Vol. 154. – P. 249–270.
210. Leinza R.W. NEOCHIM: an electrochemical method for environmental application / R.W. Leinza, D.B. Hoover, A.L. Meier // *Journ. Geochem. Explor.* – 1998. – N 1–3. – P. 421–434.
211. Mark A.F. Results of Mobile Metal Ions Process (MMI-M) Soil Geochemical Surveys on the Marble Mountain Property of Cascadero Copper Corporation / A.F. Mark, P.E. Fedikow, R.K. Bezys – Sudbury Area, Ontario, Canada. – 2012. – 40 p.
212. Nanoscale metals in Earthgas and mobile forms of metals in overburden in wide-spaced regional exploration for giant deposits in overburden terrains / X. Wang, Z. Cheng, Y. Lu et al. // *Journ. Geochem. Explor.* – 1997. – N 2. – P. 63–72.
213. Otu E.O. Temperature effects in the extraction of metal ions by dialkyl-substituted diphosphonic acids / E.O. Otu, R. Chiarizia // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2001. – Vol. 119, N 5. – P. 885–904.
214. Putikov O.F. Geoelectrochemistry and Stream Dispersion / O.F. Putikov, Wen Baihong // *Geochemical Remote Sensing of the Subsurface: Handbook of Exploration Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2000. – Vol. 7, N 1. – P. 17–79.
215. Sangeeta D. Inorganic Materials Chemistry Desk Reference / D. Sangeeta, J.R. LaGraff. – London, 2005. – 384 p.

216. Shigaev V.Y. Foundations of petroleum prediction based on the activation of geochemical processes by direct current / V.Y. Shigaev // *Russian Geology and Geophysics*. – 2018. – Vol. 59 (11). – P. 1508–1513.
217. Shigaev V.Yu. Electrochemical effects in rocks: petroleum exploration and engineering-geological applications / V.Yu. Shigaev // *Russian Geology and Geophysics*. – 2009. – Vol. 50 (11). – P. 991–994.
218. Shigaev V.Yu. Tendencies of the evolution of physicochemical properties of surface deposits under the influence of direct electric current / V.Yu. Shigaev // *Doklady Earth Sciences*. – 2011. – Vol. 436 (1). – P. 58–60.
219. Shigaev V.Yu. The electrochemical interrelation of physicochemical parameters of rocks containing heavy metals / V.Yu. Shigaev // *Doklady Earth Sciences*. – 2011. – Vol. 441 (1). – P. 1595–1597.
220. Soil Salinity Using Saturated Paste and 1:1 Soil to Water Extracts / H. Zhang, J. Schroder, J.J. Pittman et al. // *Soil Sci. Soci. Amer. Journ.*.. – 2005. – Vol. 69, N 4. – P. 1146–1151.
221. Vertical ionic migration: mechanisms, soil anomalies, and sampling depth for mineral exploration / A.W. Mann, R.D Birrell, A.F. Fedikow et al. // *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. – 2005. – Vol. 5. – P. 201–210.
222. Viscarra Rossela R.A. Rapid, quantitative and spatial field measurements of soil pH using an Ion Sensitive Field Effect Transistor / R.A. Viscarra Rossela, C. Walter // *Geoderma*. – 2004. – Vol. 119. – P. 9–20.
223. Wang X.Q. Leaching of mobile forms of metals in overburden: development and application / X.Q. Wang // *Journ. Gochem. Explor.* – 1998. – N. 61. – P. 39–55.
224. Wang, X.Q. Findings of nanoscale metal particles: evidence for deep-penetrating geochemistry / X.Q. Wang, R. Ye // *Acta Geoscientica Sinica*. – 2011. – N 32. – P. 7–12.
225. Zuo R. Identification of geochemical anomalies associated with mineralization in the Fanshan district, Fujian, China / R. Zuo // *Journ. Geochem. Explor.* – 2014. – N 139. – P. 170–176.

Фондовая литература

226. Акимова А.Б. Отчет о работах Королевской сейсморазведочной партии № 0685 / А.Б. Акимова, В.А. Кузнецов // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 1988. – 180 с.

227. Акимова А.Б. Отчет о работах Куриловской сейсмической партии № 0480 / А.Б. Акимова, В.Н. Селенков // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 1980. – 84 с.

228. Аниканов А.Ф. Отчет о работах Степновской сейсморазведочной партии 0292 / А.Ф. Аниканов, В.В. Ряховский // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 1997. – 68 с.

229. Аниканов А.Ф. Отчет о работах Степновской сейсморазведочной партии 0296 / А.Ф. Аниканов, В.В. Ряховский // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 1999. – 99 с.

230. Аниканов А.Ф. Паспорт на Алексеевскую площадь / А.Ф. Аниканов, Г.Ф. Кангас, А.И. Лукашов // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 1997. – 22 с.

231. Аниканов А.Ф. Паспорт на Восточно-Пионерскую структуру, подготовленную МОГТ к поисково-разведочному бурению / А.Ф. Аниканов, В.В. Ряховский // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 1998. – 25 с.

232. Аниканов А.Ф. Паспорт на группу структур (Западно-Грязнушинская, Грязнушинская, Щегловская, Ручьевская), подготовленных сейсморазведкой МОГТ-3Д к поисково-разведочному бурению в пределах Ясневско-Грязнушинского участка / А.Ф. Аниканов, В.В. Ряховский // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 2002. – 29 с.

233. Аниканов А.Ф. Паспорт на Западно-Грязнушинскую структуру, подготовленную сейсморазведкой МОГТ к поисково-разведочному бурению / А.Ф. Аниканов, В.В. Ряховский // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 2001. – 18 с.

234. Бородина В.А. Уточнение геологического строения Вольновского месторождения на основе имеющихся и новых геолого-геофизических данных / В.А. Бородина, Э.В. Кучук // Саратов, – фонды ЗАО «ВНИИнефть-Поволжье», 2007. – 147 с.

235. Гончарова О.П. Отчет по теме $\frac{Д.1.1}{101(9)}74$. Детальная термогазометрическая съемка по Октябрьской, Петропавловской площадям с целью прогноза нефтегазоносности выявленных сейсморазведкой структур по внутрипалеозойским горизонтам / О.П. Гончарова, Э.Л. Озерков, Т.П. Гурьянова // Саратов, – фонды НВ НИИГГ, 1988. – 285 с.

236. Григорьев Н.С. Отчет о работах Розовской сейсморазведочной партии 0290 / Н.С. Григорьев, В.В. Ряховский // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 1993. – 97 с.

237. Зозырев Ю.Н. Геологическое строение среднего течения р. Медведица. Отчет гидрогеологической партии о результатах геологического доизучения масштаба 1:50 000 листов М-38-30-В-2; М-38-30-Т-в; М-38-42-А-б; М-38-42-Б; М-38-42-Г-б; М-38-43-А-а, в за 1986-1989 гг. / Ю.Н. Зозырев, В.Ф. Салтыков // Саратов, – фонды НИИ Геологии СГУ, 1989. – 114 с.

238. Коган Я.Ш. Отчет «Поиски и оценка залежей нефти и газа на Заветной площади» / Я.Ш. Коган, О.А. Коновалова, С.И. Коган // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегаз», 2004. – 68 с.

239. Колкунов В.В. Рекомендация на поисково-разведочное бурение на Алексеевско-Стрепетовском участке / В.В. Колкунов, И.И. Осипова // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 2001. – 128 с.

240. Мусаев С.И. Отчет по структурному и структурно-поисковому бурению на Сузакской, Чигирчинской площадях / С.И. Мусаев // Кочкар-Ата, – фонды «Киргизнефтегаз, 1965. – 61 с.

241. Пахомов И.Б. Отчет тематической партии № 259 «Обобщение и переинтерпретация данных сейсморазведки и бурения по палеозойским отложениям

Волгоградско-Саратовской части Прикаспийской впадины» / И.Б. Пахомов, М.Е. Шпак // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 1987. – 58 с.

242. Подметалин В.С. Отчет о работах Языковской сейсмической партии № 0181 / В.С. Подметалин, Л.И. Шишкин // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 1982. – 88 с.

243. Феоктистов А.В. Программа работ по теме: «Анализ и обобщение результатов сейсморазведки и бурения на Алексеевско-Осиновском участке с целью поисков малоразмерных структур горст-грабенного типа на основе внедрения новых технологий обработки и интерпретации материалов сейсморазведки и ГИС» / А.В. Феоктистов, Я.Ш. Коган // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегаз», 2001. – 193 с.

244. Харитонов И.Г. Отчет «Бурение поисковой скважины 4 Западно-Грязнушинской площади Степновского лицензионного участка» / И.Г. Харитонов, Р.А. Соболева, Л.Н. Харитонова // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегаз», 2009. – 74 с.

245. Ценарев В.Н. Отчет «Бурение оценочной скважины № 5 Западно-Грязнушинской площади Степновского лицензионного участка» / В.Н. Ценарев // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегаз», 2010. – 58 с.

246. Шебалдин В.П. Отчет о результатах работ тематической партии № 309 «Изучение тектонического строения Степновского сложного вала на основе переинтерпретации, анализа и обобщения геолого-геофизических данных с целью выявления новых объектов для постановки дальнейших геолого-разведочных работ на нефть» / В.П. Шебалдин // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 2000. – 144 с.

247. Шебалдин В. П. Тектоника и перспективы нефтегазоносности Саратовской области / В.П. Шебалдин, Ю.И. Никитин // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 1993. – 84 с.

248. Шебалдина М.Г. Отчет о работах тематической партии № 264. Обобщение геолого-геофизических материалов и анализ строения разведочных площадей в Саратовской области с применением новых программ обработки на ЭВМ с

целью повышения эффективности сейсморазведочных работ. Т. II. «Модели ловушек нефти и газа в каменноугольных и девонских отложениях Октябрьской, Лиманно-Прибрежной и Марьевской зон нефтегазонакопления Саратовской области» / М.Г. Шебалдина, Г.В. Козлов, М.Д. Федорова // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегеофизика», 1987. – 168 с.

249. Шигаев Ю.Г. Отчет «Проведение геоэлектрохимических работ на Алексеевском месторождении и Заветной площади» / Ю.Г. Шигаев, В.Ю. Шигаев // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегаз», 2001. – 102 с.

250. Шигаев Ю.Г. Отчет «Проведение геоэлектрохимических работ на Западно-Грязнушинской площади» / Ю.Г. Шигаев, В.Ю. Шигаев // Саратов, – фонды ОАО «Саратовнефтегаз», 2003. – 81 с.

УТВЕРЖДАЮ

Директор по промышленно-
геофизическим работам
АО "Саратовгеофизика"
В.А.ШЕЛЕХОВ
1997 г.



А К Т

на внедрение в производство результатов
научно-исследовательских работ

Мы, нижеподписавшиеся, аспирант кафедры геофизики ШИГАЕВ Виталий Юрьевич и главный геофизик ГОЛОВИН Борис Александрович составили настоящий акт в том, что результаты геоэлектрохимических исследований, проведенных на Королёвской площади В.Ю.ШИГАЕВЫМ, были использованы при проведении тематических работ "Геологическое строение структур Тенгиз и Королевской по геофизическим данным".

Главный геофизик  В.А.ГОЛОВИН
Представитель СТУ  В.Ю.ШИГАЕВ

УТВЕРЖДАЮ

Директор по промышленно-технологическим работам



В.А.ШЕЛЕХОВ

12 марта 1997 г.

А К Т

на внедрение в производство результатов
научно-исследовательских работ

Мы, нижеподписавшиеся, аспирант кафедры геофизики ШИГАЕВ Виталий Юрьевич и главный геофизик ГОЛОВИН Борис Александрович составили настоящий акт в том, что результаты геоэлектрохимических исследований, проведенных на Михайловской площади В.Ю.Шигаевым, были использованы при проведении работ по теме № 286 "Разработка моделей месторождений Саратовской области".

Главный геофизик

Б.А.ГОЛОВИН

Представитель СТУ

В.Ю.ШИГАЕВ

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор Саратовского
Филиала ПАО НК «РуссНефть»



Девяткин М.П.

«03»

03

2021 г.

М.П.

АКТ

на внедрение в производство результатов научно-исследовательских работ

Мы, нижеподписавшиеся, доцент кафедры геофизики Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского Шигаев Виталий Юрьевич и главный геолог Саратовского Филиала ПАО НК «РуссНефть» Мезиков Сергей Евгеньевич составили настоящий акт о том, что результаты геоэлектрoхимических исследований, проведенных на Заветной и Западно-Грязнушинской площадях (Степновский сложный вал) в 2001, 2003 г.г., привлекались ОАО «Саратовнефтегаз» для подготовки указанных структур к поисково-разведочному бурению в 2004, 2009, 2010 г.г.

Главный геолог Саратовского
Филиала ПАО НК «РуссНефть»
Представитель СГУ
имени Н.Г. Чернышевского

 /С.Е. Мезиков/

 /В.Ю. Шигаев/



Общество с ограниченной ответственностью «Тюменьгеоспектр»

Юридический адрес: РФ, 410015, г. Саратов, ул. им. Орджоникидзе Г.К., д. 13/4, помещение V
Почтовый адрес: РФ, 410015, г. Саратов, ул. им. Орджоникидзе Г.К., д. 13/4
Тел/факс 8 (8452) 75-88-85; E-mail: office@tgeos.ru, сайт: www.tgeos.ru
ИНН 7203296540, КПП 645101001, ОКПО 21764888



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «Тюменьгеоспектр»
Соколов К.А.
« 01 » 02 2022 г.
М.П.

Акт

о внедрении материалов диссертационного исследования Шигаева Виталия Юрьевича в организации ООО «Тюменьгеоспектр»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе председателя комиссии – Главный инженер ООО «Тюменьгеоспектр» Морозов К.С.; членов комиссии: главного геолога Альбаева И.К., ведущего геолога Гудзь А.М. составили настоящий акт о том, что материалы диссертационной работы доцента кафедры геофизики Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского Шигаева Виталия Юрьевича на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.6.9 – Геофизика, используются на объектах работ ООО «Тюменьгеоспектр», для выявления продуктивных интервалов разреза при бурении разведочных скважин на Уткинском и Восточно-Бирлинском месторождениях углеводородов.

Председатель комиссии:

Главный инженер ООО «Тюменьгеоспектр»

К.С. Морозов

Члены комиссии:

Главный геолог

И.К. Альбаев

Ведущий геолог

А.М. Гудзь



Общество с ограниченной ответственностью «Тюменьгеоспектр» ИНН / КПП 7203296540 / 645101001

Соответствует требованиям:

ГОСТ Р ISO 9001-2015;

ГОСТ Р ISO 14001-2016;

ГОСТ Р 54934-2012