

УДК 556.53.072.2

Петренко Василий Иванович, Петренко Николай Николаевич**КОЭФФИЦИЕНТЫ ОБОГАЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАМИ
ПАРОГАЗОКОНДЕНСАТНОЙ СМЕСИ
ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Рассмотрены коэффициенты обогащения химическими элементами парогазоконденсатной смеси газоконденсатного месторождения в системе морская вода – порода – парогазоконденсатная смесь.

Ключевые слова: парогазоконденсатная смесь, химические элементы, коэффициенты обогащения, газоконденсатное месторождение.

Petrenko Vassili Ivanovich, Petrenko Nikolay Nikolaevich**THE ENRICHMENT COEFFICIENTS BY ELEMENTS
OF VAPOR-GAS-CONDENSATE MIXTURE OF GAS-CONDENSATE FIELD**

The coefficients of chemical elements enrichment by vapor-gas-condensate mixture of gas-condensate field in the system of sea water – rock – vapor-gas-condensate mixture are shown.

Key words: vapor-gas-condensate mixture, chemical elements, enrichment coefficients, gas-condensate field.

В большинстве своем осадки отлагаются в морских условиях, следовательно, изначально их поровый объем содержал океаническую воду, солевой состав которой с конца кембрия (500 млн лет), оставался близким современному [1–3]. Это позволяет оценивать коэффициенты обогащения элементами парогазоконденсатных смесей за геологическое время.

В процессе превращения морских осадков в породы они претерпевают несколько стадий преобразования вместе с содержащимися в них органическим веществом (ОВ) и морской водой. Уже на иловой стадии происходит трансформация осадков и воды, которая в значительной степени зависит от состава пород, их обогащенности ОВ, микробиологической деятельности, скорости захоронения и т. д. [4]. Иловые воды обогащаются сероводородом, аммонием, метаном, биогенным азотом, фосфором, бором, углекислым газом, органическими кислотами, углеводородами (УВ) и другими веществами [4]. Происходит постепенное возрастание минерализации вод. По мере погружения осадков воды подвергаются литогенной метаморфизации, в период которой они взаимодействуют с осадками, являющимися основным поставщиком растворимых веществ. В постседиментационный период продолжается взаимодействие воды с породами, а также перераспределение воды между глинами и песчаниками [5, 6]. Воды из глин вытесняются в коллекторы, в проницаемых толщах формируются гидродинамические системы, воды которых могут иметь различную минерализацию, весьма значительную на больших глубинах. Жесткие термобарические параметры способствуют преобразованию захороненного ОВ, в результате которого генерируются жидкие и газообразные УВ. При наличии благоприятных тектонических и структурно-литологических условий формируются залежи нефти, газа, газоконденсата, приуроченные, как правило, к крупным гидродинамическим системам. В процессе заполнения ловушек углеводородами последние изолируют часть воды гидродинамического бассейна в виде так называемых «остаточных вод», метаморфизм которых с момента формирования залежей отличается от метаморфизма вод в водонапорной системе. В течение геологического времени воды гидродинамической системы продолжают перемещаться на значительные расстояния [7] и взаимодействовать в основном с породами. Остаточные воды залежей УВ в течение геологического времени являются составной частью сложной пластовой системы, представленной проницаемыми и непроницаемыми породами, насыщенными соответственно остаточной и поровой водами, а также УВ различного состава. Все части указанной системы находятся в квазистатическом равновесии.

Пластовая гомогенная газовая фаза газоконденсатной залежи всегда представлена газом-носителем разного состава, парами высококипящих УВ и парами воды [8], т. е. парогазоконденсатной смесью (ПГКС). ПГКС находится в постоянном контакте и равновесии с газонасыщенной остаточной водой и жидкими УВ через остаточную воду и жидкие УВ с вмещающей породой. Залежь УВ оказывает заметное влияние на минерализацию, солевой состав пластовых вод, примыкающих к месторождению, на содержание в них растворенных веществ.

Как известно, в нефтях [9], газоконденсатах [10] и конденсационных водах [11–13] присутствуют химические элементы. Ранее уже рассматривались коэффициенты распределения и фракционирования элементов при фазовых переходах вод газоконденсатных месторождений [14], когда предполагалось сопряжение между жидкой остаточной водой и парами воды, что характерно для чисто газовых залежей. В газоконденсатных залежах с остаточной водой контактирует ПГКС, в которой в парах высококипящих УВ также растворены химические элементы.

Представляется важным сопоставление концентраций химических элементов в океанической воде и в конденсируемой фазе ПГКС газоконденсатного месторождения, а также в конденсируемой фазе ПГКС и в земной коре. Такое сопоставление позволяет определять коэффициенты обогащения ПГКС химическими элементами за геологическое время, а также познавать механизмы переноса элементов при фазовых переходах флюидов.

Конденсируемая фаза представлена газоконденсатом и конденсационной водой, для которых имеются осредненные данные по содержанию химических элементов [15, 16].

В таблице приведены коэффициенты обогащения (и обеднения) элементами конденсируемой фазы ПГКС за геологическое время. Содержание элементов в морской воде приведено по [17], содержание HCO_3^- , SO_4^{2-} заимствовано из работы [18]. Распространенность элементов в земной коре (состав: 2 части кислых пород + 1 часть основных пород) дана по [17].

В сопоставлении с содержанием элементов в захороненной океанической воде и в ПГКС с начальным содержанием в газовой фазе $185,3 \text{ г/м}^3$ высококипящих УВ и $2,5 \text{ г/м}^3$ паров воды химические элементы представлены следующим концентрационным рядом:

Ce>La>Cr>Eu>Yb>Pb>Hg>Ga>Th>Sm>Se>Fe>Mn>Lu>Co>V>Sc>Ni>Zn>Au>Cu>Al>Sb>Cs>I>U>Ba>As>Rb.

Численные значения коэффициентов обогащения элементами ПГКС по отношению к морской воде изменяются на 9 порядков. В рассмотренном случае из 41 элемента ПГКС обогащается 29 элементами, что составляет 70,7 %. При этом коэффициент обогащения для трех элементов (Ce, La, Cr) составляет более 5 порядков, для Eu, Yb, Pb – более 4 порядков, для Hg, Ga, Th, Sm – более 3 порядков, для Se, Fe, Mn, Lu, Co, V, Sc, Ni – более 2 порядков, для Zn, Au, Cu, Al, Sb, Cs, I, U, Ba – более одного порядка. Двенадцать элементов (Na, K, Mg, Ca, Cl, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Li, Si, Br, Sr, W) уменьшают свое присутствие в ПГКС (таблица и рисунки 1, 2).

Представленный материал выполнен на основе средних содержаний химических элементов в многочисленных пробах различных газоконденсатных месторождений.

В данной работе рассматривается обогащение элементами конденсируемых частей ПГКС, в газовой фазе которой пары высококипящих УВ и воды составляют незначительную долю (при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 0,1013 \text{ МПа}$): 1 м^3 смеси содержит $0,035 \text{ м}^3$ паров высококипящих УВ и $0,003 \text{ м}^3$ водяного пара. Для ПГКС газоконденсатного месторождения с другим содержанием паров высококипящих УВ и воды величины коэффициентов обогащения элементами будут отличаться от полученных выше.

Известны ПГКС со значительно большим содержанием конденсируемых фаз, чем в рассматриваемом случае. Так, например, некоторые залежи нефтегазоконденсатного месторождения «Русский хутор Северный» содержат до $1000 \text{ см}^3/\text{м}^3$ газоконденсата [19], а в высокотемпературной (178°C) газоконденсатной залежи месторождения «Арун» (Индонезия) содержание паров воды достигает 5,9 об. %. Естественно ожидать, что «сухие» газы, лишённые паров высококипящих УВ и воды, также способны транспортировать химические элементы, о чем свидетельствуют кластерные и металлоорганические соединения различных металлов [20].

Коэффициенты обогащения элементами конденсируемой фазы парогазоконденсатной смеси

Элемент	Содержание в морской воде, мг/кг ($X_{\text{ВМ}}$)	Содержание в земной коре (кларк), мас. % ($X_{\text{КЛ}}$)	Содержание в газоконденсате, мг/кг ($X_{\text{ГК}}$)	Содержание в конденсационной воде, мг/кг ($X_{\text{ВК}}$)	Содержание в ПГКС, мг/кг ($X_{\text{ПГКС}}$)	$\lg (X_{\text{ПГКС}}/X_{\text{ВМ}})$	$\lg (X_{\text{ПГКС}}/X_{\text{КЛ}})$
Na	10150	2,50	0,48	28,6	0,85	-4,077	-4,468
K	380	2,50	Нет свед.	2,42	2,42	-2,196	-4,014
Mg	1272	1,87	То же	3,02	3,02	-2,624	-3,792
Ca	400	2,96	-«-	26,1	26,1	-1,185	-3,055
Cl	18974	0,017	17,5	81,6	18,3	-3,016	-0,968
HCO ₃ ⁻	142	-	Нет свед.	117,9	117,9	-0,081	-
SO ₄ ²⁻	2710	-	То же	26,5	26,5	-2,110	-
Li	0,147	0,0032	-«-	0,09	0,09	-0,213	-2,551
Al	0,01	8,05	-«-	0,56	0,56	1,748	-5,158
Si	2,94	29,5	-«-	2,8	2,8	-0,021	-5,023
Sc	0,00004	0,001	0,006	Нет свед.	0,006	2,176	-3,222
V	0,003	0,009	0,5	То же	0,5	2,222	-2,255
Cr	0,00002	0,0083	2,9	0,07	2,9	5,161	-1,457
Mn	0,002	0,1	0,46	2,37	0,48	2,380	-3,319
Fe	0,0098	4,65	2,0	165,4	4,63	2,674	-4,002
Co	0,00049	0,0018	0,10	0,11	0,10	2,310	-2,255
Ni	0,0020	0,0058	0,27	0,53	0,27	2,130	-2,332
Cu	0,003	0,0047	0,14	3,78	0,19	1,802	-2,393
Zn	0,0098	0,0083	0,92	3,78	0,96	1,991	-1,937
Ga	0,00003	0,0019	Нет свед.	0,11	0,11	3,564	-2,237
As	0,003	0,00017	0,0046	Нет свед.	0,0046	0,186	-2,568
Se	0,0001	0,00005	0,075	То же	0,075	2,875	-0,839
Br	65	0,00023	4,6	0,09	4,54	-1,156	0,295
Rb	0,196	0,015	0,29	Нет свед.	0,29	0,170	-2,714
Sr	7,84	0,034	Нет свед.	0,58	0,58	-1,131	-2,768
Sb	0,00049	0,00005	0,02	Нет свед.	0,02	1,611	-1,398
I	0,049	0,00004	0,98	6,7	1,06	1,335	0,423
Cs	0,00036	0,00037	0,01	Нет свед.	0,01	1,444	-0,564
Ba	0,0196	0,065	0,2	0,8	0,2	1,009	-3,512
La	0,0000029	0,0029	0,0052	Нет свед.	0,52	5,254	-1,746
Ce	0,0000013	0,007	0,44	То же	0,44	5,530	-2,202
Sm	0,00000042	0,0008	0,0013	-«-	0,0013	3,491	-3,789
Eu	0,0000011	0,00013	0,044	-«-	0,044	4,602	-1,476
Yb	0,00000052	0,000033	0,016	-«-	0,016	4,488	-1,314
Lu	0,0000012	0,00008	0,00027	-«-	0,00027	2,352	-3,472
W	0,098	0,00013	0,017	-«-	0,017	-0,761	-1,883
Au	0,000004	0,00000043	0,00036	-«-	0,00036	1,954	-1,077
Hg	0,00003	0,0000083	0,12	-«-	0,12	3,602	0,160
Pb	0,00003	0,0016	Нет свед.	0,40	0,40	4,125	-1,602
Th	0,00001	0,0013	0,034	Нет свед.	0,034	3,531	-2,582
U	0,003	0,00025	0,05	То же	0,05	1,222	-1,699
Итого	34104,34	52,32	32,18	474,31	506,49	-1,828	-3,014

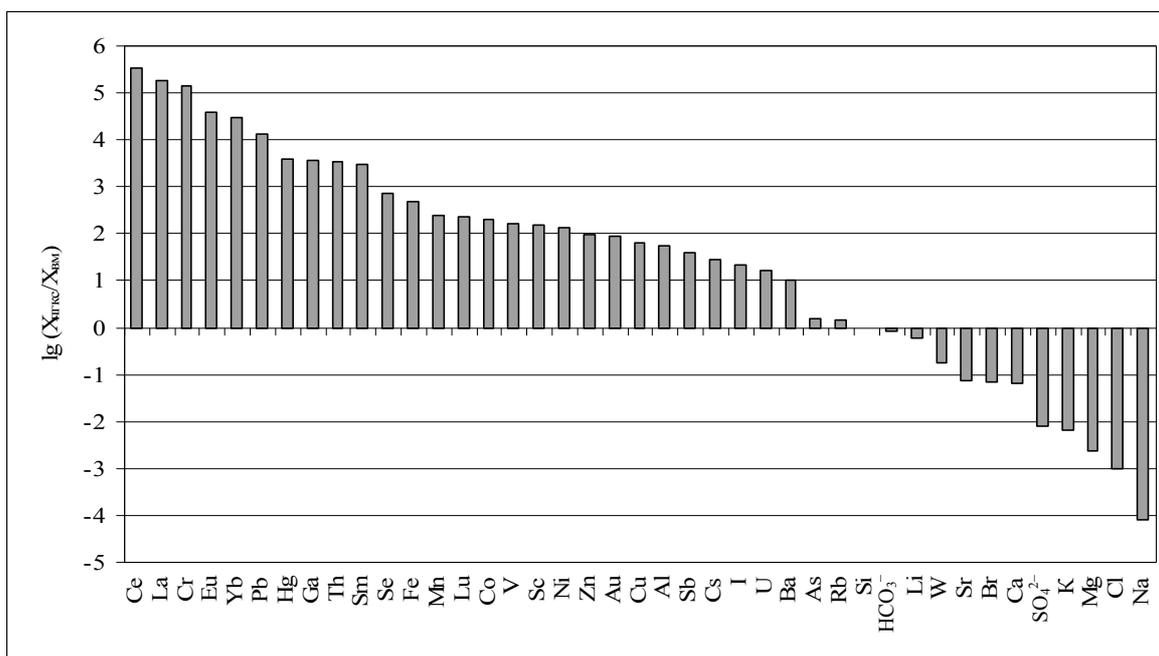


Рис. 1. Коэффициенты обогащения элементами ПККС

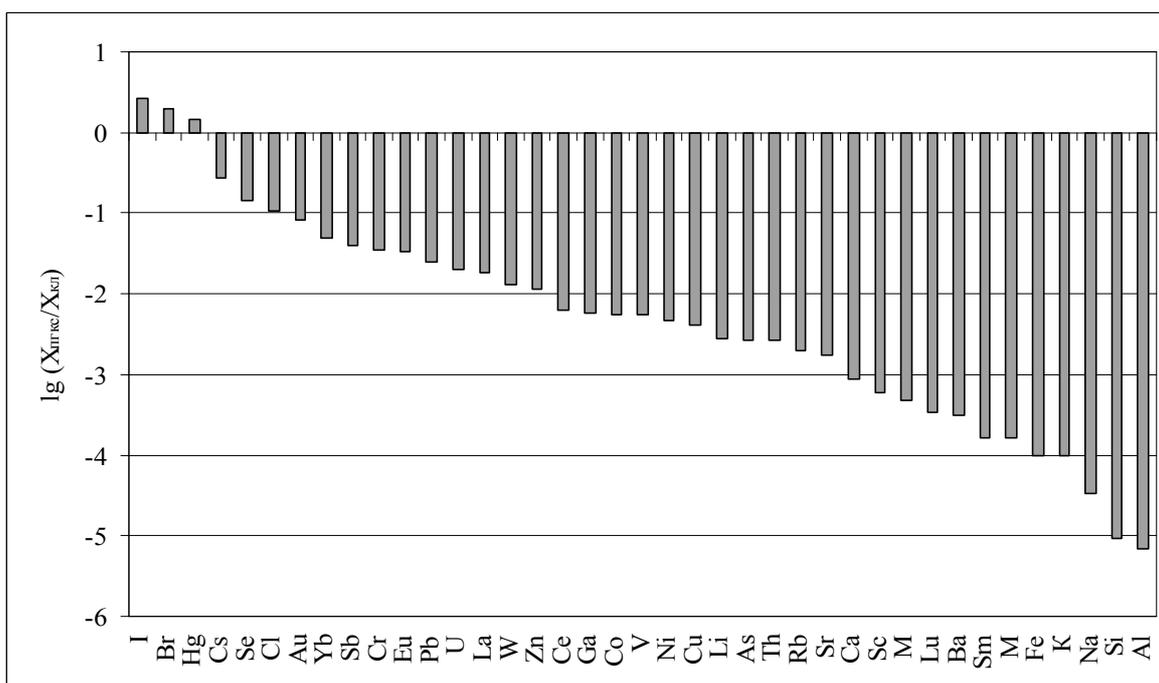


Рис. 2. Коэффициенты распределения элементов в системе «порода – ПККС»

Таким образом, полученные величины коэффициентов обогащения ПККС химическими элементами свидетельствуют о том, что в течение геологического времени в результате фазовых переходов флюидов, а также сложных физико-химических процессов в сопряженных твердых, жидких и газообразных системах происходит перераспределение химических элементов с обогащением газовой фазы, роль которой в массопереносе элементов в земной коре значительно возрастает.

Литература

1. Монин А. С. Геологическая история океана // Океанология. Геология океана. М.: Наука, 1980. 464 с.
2. Кеннет Дж. П. Морская геология: в 2-х томах. М.: Мир, 1987. Т. I. 397 с.; Т. II. 384 с.
3. Шкала геологического времени / У. Б. Харленд, А. В. Кокс, П. Г. Ллевеллин, К. А. Г. Пиктон, А. Г. Смит, Р. Уолтерс. М.: Мир, 1985. 140 с.

4. Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: НЕДРА, 1998. 366 с.
5. Мухин Ю. В. Процессы уплотнения глинистых осадков. М.: Недра, 1965. 200 с.
6. Магара К. Уплотнение пород и миграция флюидов // Прикладная геология нефти. М.: Недра, 1982. 296 с.
7. Рогожин Д. И. Новые данные к изучению гидродинамики нижнемеловой водонапорной системы Западного Предкавказья // Геологический сборник. Труды КФ ВНИИ. Вып. 13. Л.: Недра, 1964. С. 233–247.
8. Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа / Д. Л. Катц, Д. Корнелл, Р. Кобаяши, Ф. Х. Поетманн, Дж. А. Вери, Р. Еленбаас, Ч. Ф. Уайнауг. М.: Недра, 1965. 676 с.
9. Пуанова С. А. Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М.: Недра, 1974. 216 с.
10. Курганская Э. В., Старобинец И. С. Микроэлементы в газоконденсатах и их геохимическое значение (на примере нефтегазоконденсатных месторождений Средней Азии) // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 2. С. 454–457.
11. Влияние обводнения многопластовых газовых и газоконденсатных месторождений на их разработку / Г. В. Рассохин, И. А. Леонтьев, В. И. Петренко, П. Т. Шмыгля, Ю. В. Коноплев. М.: Недра, 1973. 262 с.
12. Колодий В. В. Подземные конденсационные и солюционные воды нефтяных, газоконденсатных и газовых месторождений. Киев: Наукова думка, 1975. 124 с.
13. Магусевич В. М. Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. М.: Недра, 1976. 157 с.
14. Петренко В. И., Новожилов А. Л. Распределение и фракционирование элементов при фазовых переходах пластовых вод газоконденсатных месторождений // Доклады РАН. 1996. Т. 347. № 4. С. 528–530.
15. Петренко В. И. Взаимосвязь природных газов и воды / В. И. Петренко, Н. В. Петренко, В. Г. Хадыкин, В. Д. Щугорев. М.: Недра, 1995. 279 с.
16. Геолого-геохимические процессы в газоконденсатных месторождениях и ПХГ / В. И. Петренко, В. В. Зиновьев, В. Я. Зленко, И. В. Зиновьев, С. Б. Остроухов, Н. В. Петренко. М.: Недра, 2003. 511 с.
17. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
18. Драйвер Дж. Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 440 с.
19. Научные основы прогноза фазового поведения пластовых газоконденсатных систем / А. И. Гриценко, И. А. Гриценко, В. В. Юшкин, Т. Д. Островская. М.: Недра, 1995. 432 с.
20. Губин С. П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. М.: Наука, 1987. 263 с.

УДК 911.3

**Шальнев Виктор Александрович, Игнатенко Анастасия Михайловна,
Савченко Светлана Игоревна**

ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ТУРИЗМА НА СЕВЕРНОМ КАВКАЗЕ И НОВЫЕ РЕАЛИИ В ТЕОРИИ ТЕРРИТОРИАЛЬНОЙ РЕКРЕАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

Активное развитие малых и средних туристических предприятий, их взаимодействие и формирование новых структурных единиц в туристической сфере, требует новых подходов в теории территориальной рекреационной системы (ТРС). Излагается опыт изучения новых видов ТРС и рассматривается кластерная модель туризма в СКФО.

Ключевые слова: кластерная модель туризма, территориально-рекреационная система, рекреационная география, рекреационный район, рекреационное место, рекреационная территория.

PROBLEMS OF DEVELOPMENT OF TOURISM IN THE NORTH CAUCASUS AND NEW REALITIES IN THE THEORY OF TERRITORIAL RECREATIONAL SYSTEM

The active development of small and medium-sized tourism enterprises, their interaction and the formation of new structural units in the tourism sector requires new approaches in the theory of territorial recreational redundant system (TRS). The article describes the experience of learning new TRS and is considered the cluster model of tourism in the North Caucasus Federal District.

Key words: cluster model of tourism, territorial and recreation system, recreational geography, recreational area, recreational space, recreational territory.

В начале 90-х в России произошла смена политического устройства страны, повлекшая за собой изменения на всех уровнях. Переход на рыночные отношения пагубно сказался на экономике страны. Наряду со всеобщим упадком государственных учреждений кризис распространяется и на