Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Геолого-географический факультет

В. Н. Труфанов, М. И. Гамов, Л. К. Дудкевич, Ю. Г. Майский, А. В. Труфанов

ОСНОВЫ ПРИКЛАДНОЙ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ

Учебник по дисциплине «Основы термобарогеохимии» программы подготовки бакалавров по направлению 130100 «Прикладная геология»

Под редакцией доктора геолого-минералогических наук, профессора, заслуженного деятеля науки Российской Федерации **В. Н. Труфанова**

> Ростов-на-Дону Издательство Южного федерального университета 2008

Печатается по решению редакционно-издательского совета Южного федерального университета

Учебник подготовлен и издан в рамках национального проекта «Образование» по «Программе развития федерального госидарственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Южный федеральный университет" на 2007-2010 гг.»

Труфанов В. Н.

T 80

Основы прикладной термобарогеохимии: vчебник / В. Н. Труфанов, М. И. Гамов, Л. К. Дудкевич, Ю. Г. Майский, А. В. Труфанов. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2008. - 280 c.

ISBN 978-5-9275-0491-6

В учебнике даны основы нового направления в системе наук о Земле – прикладной термобарогеохимии, основанного на комплексных исследованиях флюидных включений в минералах, породах и рудах. Рассмотрены теоретические и методологические принципы прикладной термобарогеохимии, современные методы исследований расплавных, газовых, многофазовых и газовожидких включений, конкретные примеры применения этих методов для генетической типизации и прогнозирования месторождений рудных, нерудных и горючих полезных ископаемых, контроля качества минерального сырья, обнаружения флюидоактивных зон и оценки газового режима горнопородных массивов.

Предназначен для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Прикладная геология», по дисциплинам подготовки бакалавров «Основы термобарогеохимии», «Лабораторные методы исследований». «Основы учения о полезных ископаемых».

ISBN 978-5-9275-0491-6

УЛК 550.4(075.8) ББК 26.30я73

- © Труфанов В. Н., 2008
- Груфинов Б. нг., 2006
 С Гамов М. И., 2008
 Дудкевич Л. К., 2008
 С Майский Ю. Г., 2008
- © Труфанов А. В., 2008
- © Южный федеральный университет, 2008 © Оформление. Макет. Издательство Южного федерального университета, 2008

оглавление

Введение	9	. 6
Глава 1		
TEO	РЕТИЧЕСКИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ	
ПРИ	КЛАДНОЙ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ	. 8
1.1.	Методы и задачи прикладной термобарогеохимии	. 8
1.2.	Основные принципы отбора проб	
	и представительность анализов	11
1.2.1	Магматические породы	13
1.2.2	. Метаморфические породы	13
1.2.3.	Пегматиты	13
1.2.4	Скарны	15
1.2.5	. Гидротермальные жилы	15
1.2.6	. Осадочные породы, угленосные отложения	17
1.2.7	Подготовка проб к анализам	18
1.3.	Объемно-статистический анализ флюидных включений	
	в минералах	19
1.4.	Оптико-политермические методы исследований	
	флюидных включений	22
1.5.	Вакуумная декриптометрия систем «минерал-флюид»	25
1.6.	Определение давления среды минералообразования	37
1.7.	Расчет энергетического показателя флюидоносности	
	(флюидоактивности)	40
1.8.	Определение вещественного состава включений	41
1.9.	Определение температуры минералообразования методом	
	вакуумной декриптометрии	43
1.10	Вариационно-статистическая обработка декриптограмм	45
1.11.	Определение газового состава флюидных включений	53

Глава 2

TEP FEH MEC	МОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ЕТИЧЕСКОЙ ТИПИЗАЦИИ ЭНДОГЕННЫХ СТОРОЖДЕНИЙ, КРУПНОМАСШТАБНОГО ОКАЛЬНОГО ПРОГНОЗИВОРАНИЯ	
СКР	ЫТОГО ОРУЛЕНЕНИЯ	65
2.1.	Термобарогеохимические критерии типизации	00
	месторождений	65
2.2.	Термобарогеохимические критерии крупномасштабного	
	прогнозирования скрытого оруденения	81
2.3.	Термобарогеохимические критерии локального	
	прогнозирования рудных тел	85
2.3.1.	Основные закономерности строения ореолов	
	пропаривания	86
2.3.2.	Некоторые особенности проведения вакуумно-декрипто- метрического анализа околорудноизмененных пород	88

2.3.3. Особенности интерпретации вакуумных декриптограмм	
около-рудноизмененных пород	90
2.3.4. Обработка данных вакуумно-декриптометрического	
опробования околорудноизмененных пород	91
2.3.5. Полиметаллические месторождения Северной Осетии	94
2.3.6. Баритовые месторождения 1	00
2.4. Методика расчета предполагаемых глубин формирования	
месторождений по термобарогеохимическим данным 10	07

Глава 3

ОЦЕНКА И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА МИНЕРАЛЬНОГО			
СЫ	РЬЯ МЕТОДАМИ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ	121	
3.1.	Оценка качества формовочных песков	123	
2.2		107	

3.2. Минералого-технологическое картирование рудных тел 125

Глава 4

ПРИ ДЛЯ	ІМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ І РЕШЕНИЯ ВОПРОСОВ ПАЛЕОГЕОТЕРМИИ,	
ПАЈ	ІЕОГИДРО-ГЕОЛОГИИ И НЕФТЯНОЙ ГЕОЛО́ГИИ	129
4.1.	Палеогеотермические реконструкции	132
4.2.	Палеогидрогеохимические реконструкции	. 141
4.3.	Использование включений при решении некоторых задач	
	нефтяной геологии	146

Глава 5

ПРИ	МЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ	
ДЛЯ	ИЗУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ	152
5.1.	Некоторые теоретические и методические аспекты	
	термобарогеохимии ископаемых углей	152
5.2.	Отбор проб и подготовка их к анализу	154
5.3.	Влияние экспериментальных факторов	
	на термобарические характеристики ТГИ	155
5.4.	Влияние петрографического состава ТГИ	
	на характер термобарограмм	157
5.5.	Особенности вакуумной декриптометрии углей	
	различных генетических типов	160
5.6.	Результаты вакуумной декриптометрии ТГИ	
	разной степени метаморфизма	160
5.7.	Зависимость между выходом смолистых веществ в вакууме	
	и термобарогеохимическими характеристиками углей	165
5.8.	Зависимость выхода летучих от термобарогеохимических	
	характеристик угля	167
5.9.	Сравнительная термобарогеохимическая характеристика	
	углей и минеральных включений	169
5.10.	Природа газов, выделяющихся из углей в процессе нагрева	170

5.1	1. Термобарогеохимические критерии прогнозирования	
	некоторых технологических свойств углей	173
Глава 6		
0	СОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ТЕРМОБАРОГЕО-	
X	ИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ	
Ф.	ЛЮИДОАКТИВНЫХ ЗОН В УГОЛЬНЫХ ПЛАСТАХ	175
6.1	. Природа угольного метана	175
6.2	2. Формы нахождения метана в углях	189
6.3	 Закономерности формирования и локализации 	
	метанообильных зон в углепородных массивах	194
6.4	 Свойства углей и вмещающих пород в метанобильных зон 	lax
	флюидизации	199
6.5	5. Критерии прогнозирования и методы обнаружения	
	метанообильных зон	205
Глово 7		
плава /	ΡИΜΕΗΕΗИΕ ΜΕΤΟΠΟΡ ΤΕΡΜΟΓΑ ΡΟΓΕΟΧИΜИИ	
Π.	ТЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ГАЗОВОЙ СРЕЛЫ	
д. Г(
	ЛІС-ПОГОДИВІХ МАССИВОВ ІН И ІП ОХОДКЕ ЭЛЗЕМНЫХ ВЫРАБОТОК	213
71	Кратини обзор и ана наз ранее провеленных работ	213
/•1	выбор направления и метолов исследования	214
72	Метолика работ	214 217
7.2	1 Анализ геолого-структурных и минералого-петрографическ	217 ие
1.2	особенностей горио-поролного массива	217
7 3	2 Проведение термобарогоохиминеских и газово-	217
1.2	хроматографицеских исследований	210
7 3	хроматографических исследовании	217
7.2	2.5. Газовос опросование скважин	221
1.2	и токанции у газов в подземница виребатки	221
7 7	и токсичных газов в подземную выраоотку	221
7.2	2.5. Гасчет потреоных объемов вентиляционного воздуха	222
/	особонности горио, нородного массира на трасса норосой	
	особенности горно-породного массива на грассе пересе	чения 222
7	с газопроводом хр. всзымянного	223
/	к. 1 сзультаты термоварогсохими ческих и газово- упоматографициали изалогораний горно нородного масанра.	727
7/	хроматографических исследовании горно-породного массива	237
7.4	.1. Результаты по скважине № 10	237
7.4	~ 2 . Гезультаты по скважинам $\mathbb{N}^{\circ} 2\mathbb{C}$, 50	247
7.4		239
Dungar		262
рыв одь	I	203
2010-1-0		767
заключ	ение	207
Turner		260
литера	гура	269

введение

Термобарогеохимические методы исследования минералов, пород и руд в настоящее время находят широкое применение при решении ряда актуальных проблем геологии, поисков и разведки месторождений полезных ископаемых. Использование этих методов дает возможность с высокой степенью достоверности реставрировать физико-химические условия формирования геологических объектов, проводить возрастные корреляции «немых» осадочных и метаморфических толщ, устанавливать в них ореолы «пропаривания» и газовые аномалии различной природы, выявлять температурный режим, химический и газовый состав флюидных компонентов в зонах околорудноизмененных пород, а также решать некоторые задачи оценки качества и прогнозирования глубинных источников минерального сырья. Исследования в области прикладной термобарогеохимии имеют большой резонанс в связи с решением проблем региональной металлогении и геодинамики.

В последние годы открываются новые перспективы внедрения методов прикладной термобарогеохимии в гидрогеологию, топливно-энергетические отрасли промышленности химическую технологию, металлургию, материаловедение, радиационную экологию и другие современные направления науки и техники. Переход термобарогеохимии на межотраслевой уровень означает качественно новый этап в ее развитии, требующий обстоятельного научно-методологического и методического обеспечения.

Вместе с тем пока еще недостаточно разработаны специальные методики применения существующих способов изучения флюидных консерватов для прогноза, поисков и оценки различных видов минерального сырья. Имеющиеся в литературе разрозненные сведения по этому вопросу не систематизированы, хотя и представляют большой интерес в связи с новизной полученных данных. К числу таких работ относятся сборники научных докладов и сообщений, сделанных разными авторами на Международных совещаниях по термобарогеохимии, монографии Н. П. Ермакова и Ю. А. Долгова [34, 35], В. Н. Труфанова [98–100], А. В. Пизнюра с сотрудниками [86], Е. Роддера [60–61, 82–83] и др.

Исследования в области прикладной термобарогеохимии и особенно вакуумной декриптометрии более 30 лет проводятся в Ростовском государственном университете, преобразованном в 2006 г. в Южный федеральный университет [71, 72, 88, 90, 91, 98–112 и др.]. Они включают разработку оригинальной аппаратуры – вакуумных декриптографов типа ВД, различных методик применения этих приборов для анализа минералов, пород и руд, теоретических основ и практических способов интерпретации получаемых результатов. Созданные приборы и некоторые апробированные методики вакуумно-декриптометрических исследований используются в ряде геологических партий и экспедиций, в отраслевых и академических институтах, при проведении спецкурсов в вузах геологического профиля. Курсы лекций по термобарогеохимии реализуются в МГУ, Санкт-Петербургском горном университете, в Томском политехническом университете, в Новосибирском государственном университете, в ряде высших учебных заведений ближнего и дальнего зарубежья (Львов, Ташкент, Алма-Ата, Вашингтон, Краков и др.).

Вместе с тем в настоящее время отсутствуют учебники по прикладной термобарогеохимии, что создает определенные трудности при чтении этого курса для студентов геологических направлений и специальностей. Этот недостаток становится особенно ощутимым в связи с переходом на многоуровневую систему образования в нашей стране.

Очевидна настоятельная необходимость обобщения имеющихся результатов и унификации методов прикладных термобарогеохимических исследований, систематизации разнообразных приемов интерпретации экспериментальных данных, конкретизации способов их практического применения. Именно с этой целью написана настоящая книга, рассчитанная на широкий круг студентов – будущих геологов, интересующихся проблемами прикладной термобарогеохимии.

Учебник является коллективным трудом группы сотрудников Геотехцентра-Юг и кафедры месторождений полезных ископаемых ЮФУ. Авторы в полной мере отдают себе отчет, что при исследовании конкретных геологических объектов необходимы детализация и дальнейшее усовершенствование разработанных методов, и будут весьма признательны за все предложения и рекомендации в этой области.

Введение и заключение написаны авторами совместно, первая глава – Ю. Г. Майским и А. В. Труфановым, вторая глава – В. Н. Труфановым, и А. В. Труфановым, третья – Ю. Г. Майским и В. Н. Труфановым, четвертая и пятая – В. Н. Труфановым, шестая – М. И. Гамовым, седьмая – Л. К. Дудкевич и В. Н. Труфановым. В качестве приложений в учебнике представлены наиболее типичные примеры применения методов прикладной термобарогеохимии при исследованиях рудных и нерудных месторождений, систематизированных В. Н. Труфановым и Л. К. Дудкевич. После каждой главы приводится перечень вопросов для самостоятельной работы студентов.

В книге использованы некоторые результаты термобарогеохимических исследований рудных месторождений, проведенных ранее А. Г. Грановским, Н. В. Грановской и В. Г. Рыловым; нефтяных и газовых месторождений – Э. С. Сианесяном, угольных месторождений – Н. И. Славгородским.

При составлении общегеологической характеристики описанных в книге месторождений использованы полевые материалы сотрудников ОАО Севкавгеология и Южгеология К. В. Давыдова, М. В. Григоренко, В. А. Лихачева, Г. В. Зеленщикова, Ю. В. Неваленного, Н. С. Кандаурова.

Всем упомянутым лицам авторы выражают благодарность.

Глава 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИКЛАДНОЙ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ

Методы исследований геохимических систем флюидных включений в минералах, породах и рудах, разработанные Н. П. Ермаковым [33–34], Ю. А. Долговым [26–35], Г. Г. Леммлейном [54], А. И. Захарченко [39], В. А. Калюжным [40, 44], В. Ф. Лесняком [55], В. Н. Труфановым [98–100], Э. Рёддером [60, 61] и другими отечественными и зарубежными учеными, имеют ряд преимуществ по сравнению с иными способами изучения рудообразующих сред:

1) использование в качестве тест-объектов «законсервированных» в минералах частичек истинных минералообразующих растворов;

2) высокую чувствительность и разрешающую способность определения температур и давлений среды минералообразования;

3) возможность применения практически к любым минералам, породам и рудам, что позволяет получать данные по большому числу объектов;

4) широкое использование различных автоматизированных устройств и приборов, исключающих субъективные ошибки экспериментов, и т. д.;

5) возможность обработки данных на ПЭВМ и др.

Универсальность методов прикладной термобарогеохимии позволяет использовать их для определения условий формирования месторождений самого различного генетического типа. Вместе с тем имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные и некоторые теоретические положения, касающиеся вопросов исследования флюидных включений в минералах, позволяют определить и ряд ограничений существующих методик термобарогеохимического анализа для решения прикладных задач, которые рассмотрены в последующих разделах.

1.1. Методы и задачи прикладной термобарогеохимии

В историческом плане развитие термобарогеохимии прошло несколько этапов, каждый из которых определялся научно-техническим уровнем общества и конкретными теоретическими и практическими задачами, которые стояли перед геологической службой. Не затрагивая спорадических, хотя нередко весьма детальных наблюдений флюидных включений в минералах, которые известны со времен Аль-Бируни и которые имели в основном познавательный характер, можно констатировать, что до капитальных работ Н. П. Ермакова [33, 34], проведенных в 50-70-е годы прошлого столетия, включения минералообразующих сред изучались как в нашей стране, так и за рубежом главным образом с теоретических позиций.

Н. П. Ермаковым впервые было обращено внимание исследователей на прикладное значение термобарогеохимического анализа природных объектов, и начиная с 70-х годов это направление в области изучения флюидных включений становится все более значимым и доминирующим, что», несомненно, обусловлено возрастающими трудностями в прогнози-

что», несомненно, обусловлено возрастающими трудностями в прогнози-ровании, поисках и оценке скрытых источников минерального сырья. Развитие термобарогеохимии неизбежно пошло по пути расширения и усложнения объектов исследований, и если на первых этапах в качестве таковых выступали индивидуальные газово-жидкие и другие включения в монокристаллах, то в дальнейшем возникла необходимость проводить термобарогеохимический анализ минеральных ассоциаций, рудных тел, месторождений и даже крупных металлогенических провинций.

В научно-методическом плане важным шагом вперед является также переход от раздельного изучения минералов и находящихся в них включений к комплексному исследованию природных систем «минерал-флюид» в их диалектическом единстве и противоречии. Одна из возможных классификаций таких систем разработана В. Н. Труфановым [98] и приведена на рис. 1.1. Она основана на фундаментальных трудах Н. П. Ермакова и Ю. А. Долгова [34, 35], современных достижениях физики минералов, физической химии, оптической и электронной микроскопии и наглядно иллюстрирует чрез-вычайную сложность объектов изучения прикладной термобарогеохимии. В качестве примера на рис. 1.2 изображены фотографии некоторых характерных разновидностей систем «минерал-флюид» относительно «закрытого» типа, полученные с помощью оптического и электронного микроскопов, которые показывают не только поликомпонентность их агрегатно-фазового состава, но и весьма широкий диапазон структурно-морфологических параметров.

Естественно, что для изучения таких объектов и получения необ-ходимой информации приходится привлекать специфический арсенал современных физических и химических методов, на описании которых мы остановимся в последующих разделах. Здесь же необходимо лишь отметить, что для решения задач прикладной термобарогеохимии при-ходится анализировать не только одиночные включения в минералах, но и многие тысячи таких вакуолей и, следовательно, неизбежно привлечение методов вариационной статистики, а также использование автоматизированных приборов и устройств. Именно поэтому для прикладных термобарогеохимических исследований наиболее эффективным является метод вакуумной декриптометрии, хотя широко используются и дру-гие методы – гомогенизации, криометрии, водных вытяжек и т. д. Важно подчеркнуть также тот факт, что любая физико-химическая система, в том числе и система «минерал-флюид», характеризуется опре-

деленным энергетическим уровнем образования (в соответствии с минералогическим правилом Гесса - Ферсмана). Эта энергия (U) слагается в основном из внутренней энергии кристаллической решетки минерала (U_{cr}) и энергии, аккумулированной флюидной фазой при ее консервации (U_f):



Рис. 1.1. Структурно-генетическая классификация природных систем «минерал-флюид»



Рис. 1.2. Типоморфные разновидности включений в рудном кварце: а – многофазовое с минералами-«узниками» (ув. 200х); б – газово-жидкое с ореолом сателлитных вакуолей (ув. 1200х); в – ультрамикроскопическое (под электрон. микроск. ув. 200х)

$$U = U_{cr} + U_{f}, \qquad (1.1)$$

При переходе систем из одного состояния в другое относительный вклад энергии флюидной фазы в энтальпию системы «минералфлюид» будет неодинаков в зависимости от количества флюида, его состава и термодинамических параметров, что открывает новые возможности в исследовании динамики минералогенеза и определения интенсивности процессов рудообразования [105].

Эти теоретические предпосылки свидетельствуют о возможности развития новых методов прикладной термобарогеохимии, в основе которых находится не только определение агрегатного состояния, состава, температурных и барических параметров минералообразующих флюидов, но также их энергетических характеристик. Высказанные положения легли в основу разработанной нами методики прикладных термобарогеохимических исследований.

Что же касается конкретных задач прикладной термобарогеохимии, то их круг непрерывно расширяется и, как уже отмечено выше, в настоящее время затрагивает практически все актуальные проблемы наук о Земле.

К их числу относятся: генетическая типизация месторождений и рудопроявлений; выявление перспективных площадей при крупномасштабном прогнозировании и поисках скрытых рудных и нерудных месторождений; локальный прогноз «слепых» рудных тел и скоплений углеводородного сырья; геотехнологическое картирование месторождений; оценка качества минерального сырья; палеогидрогеологические и палеолитологические реконструкции; корреляция «немых» метаморфических и осадочных толщ, выявление зон флюидизации в угленосных толщах, определение флюидного режима горнопородных массивов и др.

Методические приемы и примеры решения этих задач приводятся в последующих разделах.

1.2. Основные принципы отбора проб и представительность анализов

При проведении прикладных термобарогеохимических исследований предусматривается выполнение двух основных принципов – реализация объемного термобарогеохимического анализа минералов и минеральных парагенезисов в пределах конкретных месторождений и применение адекватных методов изучения включений для однотипных минеральных ассоциаций в региональном плане.

Объемный термобарогеохимический анализ основан на отборе проб в «трехмерном» измерении – по площади месторождения в разных сечениях, по простиранию рудных тел или минерализованных зон и по их падению. Кроме того, важна наиболее полная характеристика минеральных парагенезисов по этапам и стадиям минералообразования, объективно свидетельствующая о динамике процессов – кристаллизации минералов. При этом важна максимально полная характеристика минеральных парагенезисов разных этапов и стадий минералообразования, свидетельствующих о динамике процессов кристаллизации минералов. Отсюда, при проведении термобарогеохимических исследований, вытекает необходимость предварительного парагенетического анализа минеральных ассоциаций, детальность которого устанавливается принадлежностью изучаемых объектов к определенному генетическому типу, масштабами поисковых или разведочных работ, морфологическими особенностями рудных тел, сложностью геологического строения территории и другими факторами.

В региональном плане отбор проб должен осуществляться не только по отдельным месторождениям и рудным полям, но и по безрудным участкам развития магматических и метаморфических пород, зонам тектонических нарушений, областям метасоматических изменений вмещающих осадочных или метаморфических комплексов с целью получения максимального объема термобарогеохимической информации о процессах минералообразования и рудогенеза на исследуемой территории.

Для получения объективных результатов термобарогеохимических исследований, пригодных для дальнейшей геологической интерпретации, необходим правильный отбор проб, общие правила которого можно сформулировать следующим образом:

• представительность опробования определяется прежде всего количеством проб и схемой опробования, которые, в свою очередь, зависят от масштабности (детальности) выполняемых работ;

 каждая проба должна качественно характеризовать определенную парагенетическую ассоциацию минералов; при изучении вмещающих оруденение пород необходима однотипность вещественного состава отдельных серий проб;

• для интерпретации результатов декриптометрических анализов необходим отбор штуфных проб, пригодных для исследования систем включений в минералах методом гомогенизации и контрольных анализов;

• размер проб определяется, главным образом, степенью однородности минеральных агрегатов в пределах опробуемого участка, размером зерен минералов и обычно составляет 50–100 г для одного штуфа;

• независимо от масштабов работ необходимо опробовать все генетические и типоморфные разновидности пород и минералов, в соответствии с вероятной последовательностью их образования;

• для декриптометрических анализов следует отбирать по возможности мономинеральные пробы, но в ряде случаев допускается либо необходим анализ полиминеральных агрегатов;

• для достоверной оценки геологических объектов, с точки зрения термобарогеохимии, необходим отбор серий проб одностадийных минеральных ассоциаций по их горизонтальным и вертикальным разрезам.

Опробование различных генетических разновидностей геологических формирований методами вакуумной декриптометрии имеет ряд специфических особенностей, на которых следует остановиться более подробно.

1.2.1. Магматические породы

Магматические образования существенно различаются размерами, сложностью морфологии, вариациями вещественного состава, зависящими от тектонического, литологического строения района и длительности их формирования. Методом вакуумной декриптометрии могут решаться следующие задачи:

 определение общей флюидоносности пород массива и их фациальных разновидностей;

 установление общих закономерностей и особенностей флюидного режима различных частей массива;

• изучение характера распределения летучих по вертикальным и горизонтальным сечениям;

выявление критериев связи постмагматических процессов изменения пород и потенциальной рудоносности массива;
 составление декриптометрических карт, разрезов, объемных моде-

• составление декриптометрических карт, разрезов, объемных моделей флюидоносности, сопоставимых с геолого-структурными, петрохимическими и металлогеническими схемами района.

В соответствии с поставленными выше задачами отбор проб для вакуумной декриптометрии образцов магматических пород необходимо проводить по сетке, определяемой масштабами работ и сложностью строения объекта. Однако зачастую целесообразным является более детальное опробование некоторых дифференциатов магматического процесса и сопоставление проб по вертикальным и горизонтальным сечениям массива. Учитывая необходимость прямого контрольного определения температур кристаллизации минералов методом гомогенизации, следует особое внимание обращать на относительно прозрачные вкрапленники и зерна полевых шпатов, кварца и других минералов.

1.2.2. Метаморфические породы

Метаморфические комплексы, как правило, отличаются частым чередованием весьма изменчивых по составу, текстуре и структуре пород, присутствием пликативной складчатости различного порядка, наличием опрокинутого или перевернутого залегания слоев с широко развитыми явлениями шарьяжа, мигматизации и анатексиса. К тому же, если учесть, что при метаморфических процессах (важнейшими факторами которых являются температура, давление и химическая активность вещества) происходит распад старых соединений, их молекулярная перегруппировка и образование новых, более устойчивых ассоциаций минеральных видов, (т. е. отмечается частичная или полная перекристаллизация пород с образованием новых структур и нередко новых минералов), то становится понятным, насколько сложным для изучения объектом являются метаморфические породы.

Тем не менее, методами вакуумной декриптометрии при изучении метаморфических образований могут быть решены следующие задачи:

• определение термобарогеохимических параметров, отражающих специфику условий трансформации вещества (т. е. температуру, давление и состав среды минералопреобразования);

• стратиграфическое расчленение немых метаморфических толщ на соответствующие серии, свиты и пачки;

• установление первичной природы метаморфитов, как пара- и ортопород;

• выявление закономерностей перераспределения и локализации рудного вещества, возникшего в результате метаморфических процессов;

• определение динамики флюидоносности метапород в пределах изучаемого геологического разреза;

• составление декриптометрических разрезов и карт, и прогнозирование на их основе скрытых оруденений и зон рудной минерализации.

Для успешного осуществления поставленных задач и получения достоверной информации опробование метаморфических образований следует проводить снизу вверх по разрезу, вкрест простирания основной слоистости пород. При этом, детальность опробования должна быть увязана с масштабом работ, однако, как показывает практика, наиболее информативным является послойное опробование, проведенное по каждой из выделенных пачек пород в масштабе 1:2000-1:10000. Опробование следует проводить сколковым способом из центральной части пласта, а при наличии периферийных закалочных явлений – дополнительно из приконтактовой зоны. Во время отбора проб необходимо учитывать наличие часто встречающихся (особенно в гнейсах и сланцах) кварцевых линз и прожилков, имеющих согласное и секущее залегание и, соответственно, отражающие сингенетическую и эпигенетическую природу. Подобные образования могут содержать в себе немало интересной и полезной информации и должны быть опробованы в первую очередь (с обязательной пометкой о потенциальной принадлежности к син- или эпигенетической формации). Следует также добавить, что такие кварцевые образования весьма пригодны для отбора монофракций, а также для проведения оптико-микроскопических и объемно-статистических исследований флюидных включений.

При интерпретации результатов термобарогеохимических анализов целесообразно сопоставлять как отдельные типы метапород (сланцы,

гнейсы, кварциты, амфиболиты и т. п.), так и целые пачки или серии. В отдельных случаях весьма информативными являются сопоставления однородных минералов, отобранных из разных частей разреза.

1.2.3. Пегматиты

Пегматиты, как известно, являются наиболее благоприятными объектами для термобарогеохимических исследований вследствие большой дифференцированности минеральных образований и значительных размеров минеральных индивидов, а также прозрачности большинства исследуемых минералов. Обычно в них наблюдается морфологически выраженная минералого-петрографическая зональность.

Учитывая эти особенности, опробование следует проводить:

• по структурно-морфологическим зонам, а в пределах зон – по их развитию в горизонтальном и вертикальном направлениях;

 в экзоконтактах, для изучения температурных ореолов и ореолов пропаривания вокруг пегматитовых тел; величина зон опробования экзоконтакта может быть в среднем принята равной удвоенной мощности жилы (тела);

 опробованию должны быть подвергнуты все минеральные разновидности, из которых в дальнейшем выделяются монофракции минералов;

• в камерных пегматитах, особым объектом опробования являются занорыши (погреба), содержащие цветные и драгоценные камни, в связи с генетической специфичностью их минерального выполнения;

 отдельные крупные зональные кристаллы должны изучаться всеми методами термобарогеохимии, так как их полигенность отражает динамику процесса формирования всего пегматита.

1.2.4. Скарны

Скарны представляют собой очень сложный объект для термобарогеохимических исследований с точки зрения геолого-структурных и минералогических признаков и реконструкции взаимоотношений различных парагенетических ассоциаций в них.

С учетом этих особенностей при изучении скарновых образований следует детально опробовать:

• эндоконтакты и экзоконтакты интрузивов в зоне скарнообразования;

• отдельные зоны скарна, а при отсутствии видимой зональности опробование следует осуществлять по разрезам скарновых тел;

• жильный комплекс минералов, пересекающий скарн;

• породы интрузивного массива, участвующие в скарновом процессе, по вертикальным разрезам (скважинам, выработкам) на глубину; • крупные минеральные обособления, друзы, занорыши, пригодные для декриптометрических исследований.

1.2.5. Гидротермальные жилы

Гидротермальные месторождения и рудопроявления являются наиболее сложными объектами для термобарогеохимических исследований. Своеобразие гидротермальных месторождений как узко локализованных минеральных скоплений в земной коре, обязанных происхождением исключительно горячеводным растворам, циркулировавшим по сложной системе различных тектонических нарушений, обусловливает и некоторую специфику отбора проб для термобарогеохимического анализа. Отбор проб для декриптации может осуществляться как по сетке (площадной), так и по секциям (по жилам, рудным телам, зонам и т. п.). Пробы, как правило, отбираются вкрест простирания рудных тел с захватом на флангах неизмененных или слабо измененных вмещающих пород.

Расстояние между точками отбора проб и их количество зависят от степени детальности изучения данного объекта и его размеров. При отборе проб независимо от размеров минерализованных зон и их структурно-морфологических особенностей соблюдается принцип прогрессирующего уменьшения интервалов между точками отбора проб по мере приближения к рудным телам или жилам. Для этого используется эмпирическая формула [71]:

$$l_n = (n-i)m/k + l_{n-1},$$
 (1.2)

где 1_n – интервал отбора проб; n – номер отбираемой пробы; m – мощность рудного тела или жилы; к – количество проб, отбираемых по рудному телу или жиле.

Например, если мощность жилы равна 20 см, а количество отбираемых по ней проб равно 2, то $l_1 = 0$ см, $l_2 = 10$ см, $l_3 = 23$ см, $l_4 = 37$ см, $l_5 = 53$ см и т. д., от предыдущей пробы соответственно.

Для выявления характера изменения физико-химических параметров гидротермальных растворов во времени и пространстве отбор проб целесообразно проводить не только вкрест простирания рудных тел, но и по их падению и простиранию. Это условие выполняется путем отбора проб по простиранию тел через определенные, преимущественно равные, интервалы, а также по их падению с использованием различного эрозионного среза рудопроявлений, разведочных скважин или подземных горных выработок. Как показывают проведенные нами исследования, заметные (фиксируемые применяемой в настоящее время аппаратурой) изменения температуры и давления растворов устанавливаются при относительных превышениях точек отбора проб порядка 70–100 м. Поэтому принят минимальный интервал отбора проб по глубине 40– 50 м, а оптимальный – 80–100 м. Для установления палеотемпературного градиента процесса минералообразования для крутопадающих рудных тел необходимо произвести равномерный отбор проб из одной (или каждой) парагенетической ассоциации по падению и простиранию жильных образований. Отбор проб из полиминеральной рудной жилы должен осуществляться с учетом установленных или предполагаемых генераций минералов и стадийности их образования, каждая из которых обычно характеризуется типоморфной кривой декриптограммы.

При определении термобарических особенностей, интенсивности и параметров ореолов пропаривания вокруг рудных тел отбор проб обычно производится совместно с литогеохимическим опробованием, в соответствии с требованиями литогеохимического профилирования для данного объекта. В одной из методик по прикладной термобарогеохимии В. С. Полыковским [79] рекомендуется достаточно детальная схема отбора проб при различных видах геолого-поисковых и разведочных работ, которая может быть принята за основу при проведении вакуумно-декриптометрического опробования (табл. 1.1).

Таблица 1.1

№ п/п	Стадия работ, масштаб	Расстояние между профилями, м	Шаг опробования, м	
1	Геолого-съемочные работы 1 : 50 000 1 : 25 000	1000 500	250 100	
2	Общие поиски 1:10 000	200	50	
3	Поисково-оценочные работы 1 : 5000 1 : 2000	50 25	10 5	
4	Геолого-разведочные работы 1 : 1000 1 : 500	10 5	2	

Рекомендуемая детальность отбора проб для термобарогеохимического опробования геологических объектов [79]

1.2.6. Осадочные породы, угленосные отложения

Осадочные породы, в том числе и угленосные комплексы, в отличие от выше рассмотренных случаев характеризуются широким площадным развитием их фациальных разновидностей, пластообразными формами залегания стратифицированных толщ, нередко ритмичностью осадконакопления и другими геолого-структурными особенностями, предопределяющими некоторую специфику их опробования для термобарогеохимических исследований.

В первую очередь это относится к частоте отбора проб, которая, как правило, обусловлена масштабом проводимых поисково-оценочных или

геолого-разведочных работ. Пробы отбираются по сетке или разведоч-

ным профилям в зависимости от технологии проведения ГРР. Во-вторых, в случае широкого развития речной сети весьма эффек-тивным является отбор проб по древним и современным аллювиальным россыпям.

В-третьих, при бурении разведочных скважин необходимо произ-водить отбор керновых проб, характеризующих вскрываемые породы (в том числе угленосные) на всех глубинных интервалах скважины. В-четвертых, при наличии открытых горных выработок (карьеров, канав) целесообразно осуществлять отбор проб по принципу «верти-кальной сетки» или секционного опробования.

В-пятых, в случае обнаружения тектонических нарушений особое внимание должно уделяться зонам дробления и флюидизации пород, участкам с проявлениями дайкового магматизма и развития гидротермально-метасоматических процессов

1.2.7. Подготовка проб к анализам

Предварительная подготовка проб к анализу начинается с тщательпредварительная подготовка проо к анализу начинается с тщатель-ного макро- и микроскопического исследования образцов (описание структурных и текстурных особенностей, однородности состава и стро-ения минеральных агрегатов, установление парагенетической связи со-существующих минералов и т. п.) и включает их измельчение (дезинтег-рацию), отбор монофракций минералов, приготовление навески пробы для выполнения анализа. Для оптико-политермических исследований методами гомогенизации и криометрии во всех случаях целесообразно изготовление дублирующих полированных пластинок и шлифов по ме-тодикам, детально описанным Н. П. Ермаковым [33] и другими исследо-

 подикам, детально описанным п. п. прмаковым [55] и другими исследователями [4, 26, 28–31, 44, 62].
 Измельчение (дезинтеграция) пробы производится любым доступным способом с применением дробилок, мельниц или вручную с помощью металлических, фарфоровых, агатовых, яшмовых ступок, в зависимости от твердости и состава измельчаемого материала. Необходимым требованием является сохранение стерильности пробы, которая достигается последующей ее очисткой магнитом и контролируется просмотром под бинокуляром.

Фракционирование (разделение измельченного материала по крупности зерен) производится с помощью стандартного набора сит для выделения фракций, оптимально пригодных для анализа. Пра-вильный выбор фракции обеспечивает получение наиболее качественных характеристик декриптограмм, так как может оказывать вли-яние на морфологическую выраженность отдельных пиков газовыделения

Существует теоретическое и экспериментальное обоснование зависимости зерен анализируемой фракции от природы исследуемого минерала, размеров включений и их количества в единице объема пробы и других особенностей минерала [26, 67, 104, 121–123]. Рекомендуемые и наиболее часто применяемые в практике метода пределы измельчения образца заключаются в интервале 0,25–0,5 мм (диаметр зерна), с отклонениями в соответствии с насыщенностью и размером включений,

Рекомендуемые и наиболее часто применяемые в практике метода пределы измельчения образца заключаются в интервале 0,25–0,5 мм (диаметр зерна), с отклонениями в соответствии с насыщенностью и размером включений, которые можно установить только для прозрачных минералов. Оптимальные размеры измельчения зерен могут быть определены экспериментально, путем проведения пробных анализов и сравнения декриптограмм по степени разрешаемости пиков газовыделения при декриптации отдельных систем включений и их интенсивности. Сепарация проб на мономинеральные фракции может производиться до измельчения образца или после этой операции, что зависит от особенностей исследуемого материала.

При анализе таких минеральных агрегатов, как жильный кварц, штуфная массивная руда, образцы горных пород, сепарация проб не обязательна, однако их следует внимательно изучить под микроскопом с целью выявления микросростков минералов, явлений псевдоморфного замещения, продуктов процессов выветривания и других особенностей, способных повлиять на динамику и интенсивность газовыделения при нагревании образца в вакууме.

образца в вакууме. В этом случае сростки минералов и полиминеральные агрегаты сначала диспергируются, а затем любым известным способом делятся на монофракции. Таким образом, информативность анализа прямо зависит от степени очистки исследуемой пробы. Чистотой анализируемой мономинеральной фракции определяется качество декриптограмм и возможности ее интерпретации, особенно если это касается изучения типоморфных особенностей отдельных минералов. В таких случаях сепарацию следует проводить особенно тщательно. В то же время в некоторых случаях, например при определении общей декриптационной активности породы, безотносительно к отдельным минералам, сепарацию и разделение на фракции минералов производить не следует.

Резюмируя все вышеизложенное, подчеркнем, что подготовительные операции составляют важную часть комплекса метода вакуумной декриптометрии и требуют наряду с механическим их выполнением творческого подхода, которым определяется качество последующего анализа.

1.3. Объемно-статистический анализ флюидных включений в минералах

К числу объемно-статистических методов термобарогеохимии относятся наиболее ранние способы оценки температур гомогенизации газовожидких включений по измерениям соотношений объемов газовой и жидкой фазы, использованные впервые Г. Сорби и в последующем развитые Н. П. Ермаковым [33]. В этих исследованиях выделяются первичные, вторичные и первично-вторичные включения, определяются их размеры и соотношения флюидных компонентов с помощью окуляр-микрометра, устанавливаются показатели преломления минералов- «узников» с целью их диагностики и т. п.

В процессе наших исследований получены новые данные, позволяющие применять объемно-статистические анализы включений в другом аспекте. Если рассматривать не изолированные вакуоли в минерале, а всю систему «минерал-флюид» в координатах температура-давление-время, то важнейшими индикаторами условий минералообразования могут быть не только фазовые соотношения внутри включений, но также их форма, размеры, количество в единице объема минерала-«хозяина», особенности распределения систем вакуолей в кристаллической матрице и т. п. [108, 109].

С целью реализации этих возможностей разработана методика объемно-статистического анализа систем «минерал-флюид», позволяющая значительно полнее использовать генетическую информацию, «закодированную» во включениях. По этой методике определяется количество включений в единице объема минерала-«хозяина» (степень насыщенности минерала фазовыми включениями E_f), средние размеры включений l и уровень насыщения минерала флюидной фазой (L), равный отношению суммарного объема включений к общему объему включающего минерала:

$$L = V_f / V_m. \tag{1.3}$$

Величины Е_f и l определяются оптико-микроскопическими методами с использованием окуляр-микрометра и интеграционного столика по известным методикам ультрамикроскопических включений, находящихся за пределами разрешенных в оптическом микроскопе, могут исследоваться электронно-микроскопическими методами, впервые разработанными В. Н. Труфановым и С. А. Куршевым. Полученные данные используются для выяснения степени равновесности системы «минерал – маточный раствор» и сравнительной характеристики условий формирования изученных рудопроявлений.

Степень насыщенности минерала фазовыми включениями E_f или количество включений в единице объема вещества минерала-«хозяина» определяется минимально возможными (критическими) их размерами, меньше которых граница раздела фаз исчезает, фазовые включения превращаются в клатратные соединения или изоморфные примеси [10]. Естественными минимальными размерами фазовых включений являются параметры элементарных ячеек кристаллов a, b, c, a максимальное количество включений теоретически равно числу пустот плотнейшей упаковки атомов в структуре, находящихся в четверной или иной координации: Основным жильным минералом многих рудных и нерудных месторождений является кварц. Если принять для кварца величину параметра элементарной ячейки равной примерно $5\cdot10^{-8}$ см (точное значение $a = 4,9029\cdot10^{-8}$ см, с['] = $5,3936\cdot10^{-8}$ см), то при $l = 2a \approx 10^{-7}$ см в 1 мм³ кристалла может быть законсервировано $2,5\cdot 10^{17}$ флюидных включении, как это очевидно из следующего расчета:

$$E_{l} = l/4V_{m}/V_{l} = l/4 \cdot 10^{-3}/10^{-21} \text{ см}^{3} = 2,5 \cdot 10^{17}, \text{ ед.},$$

где $E_{\rm f}$ – теоретически возможная степень насыщенности 1 мм³ кварца включениями с минимальными размерами 10⁻⁷ см; V_m – измеренный объем кристалла 1 мм³; V_{fi} – теоретический объем включения. При l=10⁻⁶ см, E_f = 2,5·10¹⁴, а при l=1 мкм E_f = 2,5·10⁸ единиц и т. д. Насколько реальное количество включений соответствует этим величи-

При $l=10^{-6}$ см, $E_f = 2,5 \cdot 10^{14}$, а при l=1 мкм $E_f = 2,5 \cdot 10^8$ единиц и т. д. Насколько реальное количество включений соответствует этим величинам, видно из получаемого конкретного фактического материала. Сравнение этих двух величин может служить мерой степени равновесности системы «кристалл – маточный раствор» [53].

Вместе с тем определение уровня насыщения образца включениями и расчет их среднестатистических размеров позволяют подойти к оценке важнейших показателей агрегатного состояния рудоносных гидротерм – их плотности и концентрации растворенных веществ.

Практическое применение метода основывается на следующих теоретических предпосылках [53, 83].

 существует прямая зависимость между количеством включений в единице объема кристалла и степенью пересыщения маточного раствора;

2) наблюдается обратная зависимость между размерами включений и степенью пересыщения (концентрацией) маточного раствора, из которого кристаллизовался данный минерал. Плотность флюида во включении есть функция концентрации минералообразующего раствора, последняя может быть вычислена при условии определения качественного состава включений, их средних размеров и количества в единице объема минерала-«хозяина».

Плотность растворов во включениях определяется по следующей формуле:

$$\mathbf{M}_{_{\mathrm{H3M}}} = \mathbf{M}_{_{\mathrm{Teop}}} - \mathbf{V}_{_{\mathrm{f}}} \boldsymbol{\Theta}_{_{\mathrm{Teop}}} + \mathbf{V}_{_{\mathrm{f}}} \cdot \boldsymbol{\Delta},$$

где $V_{\rm f}-$ объем включений; $M_{_{\rm теор}}$ и $\Theta_{_{\rm теор}}-$ теоретическая масса и плотность минерала-«хозяина»; $M_{_{\rm ИЗМ}}$ и $\Theta_{_{\rm ИЗM}}-$ реальная масса и плотность кристалла; $\Delta-$ плотность раствора во включениях.

Измерение плотности минерала проводится по методике, описанной И. Н. Гусевой, И. Е. Каменцевым и В. А. Франк-Каменецким [22].

1.4. Оптико-политермические методы исследований флюидных включений

Оптико-политермические методы определения температуры и давления среды минералообразования по включениям состоят в нагревании прозрачных препаратов, содержащих флюидные консерваты, с регистрацией фазовых превращений во включениях до их перехода в геологическое (однородное) состояние (метод гомогенизации), или их охлаждении (метод криометрии). Метод гомогенизации, наиболее детально разработанный Н. П. Ермаковым [33, 34], широко применяется в практике термобарометрии и постоянно совершенствуется главным образом в направлении создания нового оборудования [26–28, 64].

Как известно, в основе метода гомогенизации находится теоретическая предпосылка о соответствии температуры перехода содержимого включений в однородное агрегатное состояние минимальной температуре кристаллизации минерала. Это положение многократно проверено экспериментальными исследованиями процессов кристаллизации и захвата включений искусственно выращиваемыми минералами [127] и в общем виде, очевидно, является справедливым. Поправки к температурам гомогенизации на давление флюидов для получения истинных температур могут быть значительными, до +150–200°С, однако в большин-стве случаев находятся в пределах до +70–80°С* даже при относительно высоких давлениях [122]. Это объясняется, во-первых, содержанием во включениях высокоминерализованных флюидов и, во-вторых, эффектами высаливания, обусловленными присутствием различных газов. Во всяком случае, эти поправки могут быть учтены при комплексном исследовании включений в минералах и проверены отдельными «реперными» замерами температур по наиболее «независимым» геотермометрам (например, по точкам полиморфных превращений).

Не останавливаясь детально на методологических аспектах оптикополитермического анализа флюидных включений в связи с их детальным изложением в отмеченных выше работах, следует подчеркнуть три существенных момента, связанных с новым подходом к изучению природных систем «минерал-флюид» как целостных природных объектов.

Во-первых, для получения объективных данных о температурах гомогенизации включений необходимо исследовать их с позиций системного анализа и, в частности, широко применять методы вариационной статистики, что впервые было показано Э. Рёддером [82], но, к сожалению, слабо используется в отечественных методиках. Для каждой системы флюидных консерватов следует проводить замеры температур гомогенизации по нескольким десяткам (50–70) включений с последующим определением температурных интервалов максимальных частот их встречаемости в данном образце.

Во-вторых, критерием остановки опыта (т. е. замера температуры гомогенизации) является не момент оптически регистрируемого «исчезновения» газового пузырька, а достижение динамического равновесия в системе «минерал-флюид», при котором разница между температурой «оптической гомогенизации» и гетерогенизации (при охлаждении) содержимого вакуоли становится минимальной [109].

В-третьих, в сложных поликомпонентных системах P-Q-типа (с двумя критическими точками) возможны явления «двойной гомогенизации» [100], заключающаяся в появлении критических флюидных фаз во включениях при достижении второй критической точки Q. В таких случаях вопрос об истинной температуре консервации флюида может быть решен только с привлечением дополнительных независимых геотермометров (рис. 1.3).



Газово-жидкое включение в горном хрустале альпийской жилы при t = 20 °C (Армянский перевал, Северо-Западный Кавказ)

Гомогенизация газово-жидкового включения в горном хрустале альпийской жилы при t = 280 °C



Вторичная гомогенизация в надкритический флюид газово-жидкого включения в горном хрустале альпийской жилы при t = 320 °C



Рис. 1.3. Двойная гомогенизация газово-жидкого включения в горном хрустале

В разработке методики наблюдения за фазовыми превращениями во включениях при их нагревании и аппаратуры для этих исследований достигнуты определенные успехи [48]. Применяются универсальные кварцево-керамические микротермокамеры, рассчитанные на широкий диапазон температур (до 1400°), снабженные длиннофокусными объективами и хромель-алюмелевыми или платина-платинородиевыми термопарами. Установки эталонируются по точкам плавления стандартного набора солей и металлов, погрешность измерения температур (до 400°) и достигает $\pm 10^{\circ}$ при максимальных условиях опытов. Конструкции термокамер для исследования флюидных включений существенно различаются по конструкции и функциональному назначению – от простых нагревательных столиков Кофлера до сложных электромеханических устройств с фотонасадкой и компьютерным оснащением типа (рис. 1.4–1.5).

Метод криометрии предусматривает получение дополнительной информации при определении температур и давлений среды минералообразования, а также служит источником важных сведений о составе и концентрации компонентов, законсервированных в вакуоли.

Наиболее удачной является конструкция охлаждающей установки, описанная Ф. П. Мельниковым [62] и Л. Ш. Базаровым [4]. Она состоит из криокамеры, устройства для регулирования скорости охлаждения препаратов, сосуда Дьюара с жидким азотом, микроскопа, жидкостного термометра и термопары с гальванометром. Рабочий диапазон температур на установке – от +20° до –150°, погрешность измерения при использовании ртутного или спиртового термометра не более ±0,5°, с применением термопары ±1°. На установке определяется концентрация; солей во включениях (по NaCl-эквиваленту), качественный и количественный состав газов (по температурам замерзания) по методикам, описанным И. Л. Добрецовой [25] и Ю. А. Долговым и Н. П. Поповой [30].



Рис. 1.4. Общий вид микроскопа со столиком Кофлера 1 – покрывающее стекло; 2 – рамка; 3 – ручка рамки; 4 – термометр



Рис. 1.5. Внешний вид микротермокамеры для исследования высокотемпературных включений минералообразующих растворов и расплавов*

Конструкция Ю. А. Долгова, Л. Ш. Базарова

1.5. Вакуумная декриптометрия систем «минерал-флюид»

Декриптометрические методы исследования минералов, пород и руд получили в последнее время широкое распространение в связи с их универсальностью, высокой автоматизацией и производительностью, а также в результате разработки специальной аппаратуры. На смену первым термозвукорегистраторам-декрепитографам, обладавшим рядом недостатков [22], созданы новые термовакуумные приборы, отличающиеся высокой чувствительностью, отсутствием помех, практически 100%-ной воспроизводимостью экспериментов и другими положительными характеристиками.

Теоретическое и практическое обоснование метода вакуумной декриптометрии базируется на эффекте резкого возрастания давления в вакуолях включений после достижения температуры гомогенизации. Повышение давления при нагреве препаратов вызывает разрыв стенок включающего минерала и выброс флюидной фазы в вакуумированную полость датчика прибора – эффект декриптации (вскрытия). Суммарные эффекты микровзрывов включений обусловливают изменение вакуума в системе, что служит основной информацией для суждения о количестве систем включений, газонасыщенности образца, перепадах давления и температуры. Экспериментально установлена зависимость температуры декриптации включений от их фазового наполнения, размеров, прочности минералов, величины фракции и температуры гомогенизации, что позволяет получать дополнительные данные о термодинамических условиях минералообразования [48, 49, 80].

В наших исследованиях применяются вакуумные декриптографы типа ВД нескольких модификаций (ВД-5, ВД-6, ВД-7), разработанные на основе изобретения «Устройство для определения температур газовыделения» [24].

В основу работы декриптографа положен принцип непрерывной регистрации изменения давления в вакуумированном объеме при динамическом равновесии в системе «откачка – натекание» в процессе нагревания определенной навески исследуемого вещества. Для этого декриптограф снабжен интеграционной камерой и форбаллоном, разделенными вакуумным краном с отверстием изменяемого сечения. К интеграционной камере через резиновый торр подсоединяется кварцевая капсула – реактор с образцом и вакуумная манометрическая лампа. При установлении в интеграционной камере динамического равновесия в системе «откачка – натекание», что достигается поворотом вакуумного крана с соответствующим изменением сечения отверстия, через которое осуществляется откачка газа, исследуемое вещество нагревается. При выделении газовой или паровой фазы динамическое равновесие в системе нарушается, что фиксируется потенциометром КСП-4 в виде эффекта газовыделения на кривой записи сигнала, поступающего от манометрической лампы.

Ческой лампы. Нагрев образца осуществляется с помощью нагревательного блока, снабженного сменными нагревательными печами, автоматическим регулятором подаваемого на них напряжения и термопарой типа XA-1000. Изменение величины термоЭДС термопары регистрируется потенциометром, что позволяет проводить исследования при разных режимах нагревания пробы. Количество эффектов газовыделения и их относительная величина являются мерой декриптационной активности исследуемой пробы.

Для определения состава газов, выделяющихся в процессе нагревания минералов и других твердых веществ в вакууме, в конструкции датчика декриптографа предусмотрено соединение с интеграционной камерой крана-дозатора с реактором из кварцевого стекла U-образной формы. В последний помещается исследуемая проба, реактор вакуумируется и нагревается одновременно с капсулой, соединенной с интеграционной камерой. После регистрации эффекта газовыделения через кран-дозатор осуществляется продувка U-образного реактора инертным газом (гелием), и смесь образовавшихся при нагреве пробы газообразных веществ направляется в блок анализатора хроматографа. Состав газов определяется по известным методикам в зависимости от времени их удержания сорбентом в колонке хроматографа.

сорбентом в колонке хроматографа. Общий вид прибора ВД-5 и принципиальная схема устройства приведены на рис. 1.6. и 1.7. Прибор ВД-5 отличается от предыдущих моделей более высоким уровнем автоматизации анализов, применением автоматизированных блоков и узлов, расширенным диапазоном температур и скоростей нагрева препаратов, а также рядом технических усовершенствований в блоке датчика, которые обеспечивают проведение анализов в режиме динамического равновесия «откачка – натекание» в диапазоне температур от 20° до 1000° при давлении в капсуле с образцом n·10⁻¹–n·10 Па.



Рис. 1.6. Общий вид вакуумного декриптометра типа ВД-6



Рис. 1.7. Принципиальная схема вакуумного декриптометра ВД: 1 – кварцевая капсула-реактор; 2 – вакуумный кран жиклер;
3 – интеграционная камера; 4 – термопарная лампа; 5 – самописец; 6 – вакуумметр; 7 – камера предварительного вакуума; 8 – вакуумный насос; 9 – регулятор напряжения печи; 10 – термопара; 11 – нагревательная печь

В схеме прибора ВД-5 предусмотрено параллельное подключение хроматографа, что дает возможность одновременно проводить качественный и количественный анализ газов, выделяющихся при взрыве включений.

Методика проведения анализов на ВД-5 заключается в отборе представительной пробы исследуемого минерала, ее дроблении до фракции 0,1– 0,5 мм, многократном квартовании до получения навески величиной порядка 50-300 мг, помещении образца в капсулу прибора, соединенную через интеграционную камеру с системой вакуумирования, и включе-нии прибора по заданной программе. В дальнейшем анализ осуществля-ется автоматически до необходимой температуры, при которой прибор выключается. Полученные кривые изменения давления в датчике прибора в зависимости от температуры служат основной информацией для последующей интерпретации результатов вакуумно-декриптометрических исслелований.

Количественный вакуумно-декриптометрический анализ. Де-криптометры ВД-4 и ВД-5, работающие в режиме «откачка-натекание» позволяют получить информацию о динамике газовыделения из образцов минералов, руд, пород, о положении максимумов газо-выделения на температурной шкале и рассчитать F-показатели. При этом информация о количестве выделившейся флюидной фазы явэтом информация о количестве выделившеися флюидной фазы яв-ляется неполной, так как часть ее удаляется при непрерывной от-качки газов из реакционной капсулы. Кроме того, теряется инфор-мация о газовыделении на нисходящей ветви кривой декриптации. В то же время в некоторых случаях крайне необходимо оценить коли-чественно объемы газовыделения в различных температурных интервалах, например при оценке газоотдачи ископаемых углей.

Количественное определение объемов газовыделения можно проводить на сконструированном нами вакуумном декриптометре ВД-6. От предыдущей модели ВД-5 он отличается тем, что поступление газов из образца при его нагревании происходит в замкнутый объем с последую-щим периодическим их удалением для восстановления исходного вакуума. Принципиальная схема ВД-6 приведена на рис. 1.8. Основными узлами ВД-6 являются:

1. Реакционная капсула из кварцевого стекла, позволяющая произво-дить нагревание образца до t < 1000°С.

2. Интеграционная камера, имеющая объем в десятки раз превышающий объем реакционной капсулы.

3. Термопарная лампа ЛМТ-2, позволяющая регистрировать величину давления в интеграционной камере.

 Регистрирующий блок, с помощью которого на ленте самописца отображаются кривые изменения температуры образца и давления в интеграционной камере.

5. Форвакуумный насос, с помощью которого предварительно вакуумируется система и периодически удаляются поступившие в интеграционную камеру газы.

6. Вакуумный кран, соединяющий реакционную капсулу с интеграционной камерой.

Вакуумный кран, соединяющие форвакуумный насос с интеграционной камерой.

7. Нагревательный элемент, позволяющий с помощью редуктора производить нагревание реакционной капсулы с различной скоростью (от 10°С до 100°С в минуту).

8. Платино-платинородиевая или хромель-алюмелевая термопара, с помощью которой регистрируется температура нагревания образца.



Рис. 1.8. Принципиальная схема декриптографа ВД-6: 1 – реакионная капсула; 2 – интеграционная камера; 3 – термопарная лампа ПМТ-2; 4 – регистрирующее устройство; 5 – форвакуумный насос; 6–7 вакуумные краны; 8 – нагревательный элемент; 9 – хромель-алюминиевая термопара

Для проведения анализа необходимо произвести следующие операции:

1. Запитать форвакуумный насос (5) в сеть 380 вольт.

2. Включить тумблер «сеть».

3. Установить ток накала термопарной лампы, соответствующий ее характеристике.

4. Закрыть оба вакуумных крана (6 и 7).

5. Включить форвакуумный насос (5).

6. При закрытом кране (6)открыть кран (7) и откачать воздух из интеграционной камеры (2) до давления 1–2 •10⁻² мм/рт. ст. Перед каждой серией опытов необходимо выяснить динамику поступления воздуха из реакционной капсулы (1) в интеграционную камеру (2) при вакуумировании всей системы. Для этого периодически открываем кран 6 и закрываем кран 7. Через определенные временные или температурные интервалы меняем положение кранов до установления исходного вакуума в интеграционной камере. В результате получим кривую удаления воздуха из пустой реакционной капсулы (1), отображенной на рис. 1.9.

По окончании данной операции закрываем кран 6 и отсоединяем реакционную капсулу, помещаем в реакционную капсулу пробу, вес которой может составлять от 10 мг и менее до 100–200 мг и более в зависимости от предполагаемого объема газовыделения из пробы.



Рис. 1.9. Кривая, отображающая динамику удаления воздуха из пустой реакционной капсулы

Например, для проведения анализа по определению газоотдачи ископаемых углей достаточна навеска 5–10 мг, а для установления флюидонасыщенности метаморфогенного кварца навеска должна составлять не менее 200 мг.

7. Соединяем реакционную капсулу (1) с интеграционной камерой (2) при закрытом кране 6.

8. Помещаем реакционную капсулу в нагревательный элемент (8), устанавливаем величину первоначального напряжения.
9. При включенном нагревателе закрываем кран 7 и открываем кран
6. Воздух из реакционной капсулы и сорбированные на образце газы поступят в интеграционную камеру, в результате чего термопарной лампой (3) будет зафиксировано повышение давления в системе.
10. Через определенные временные или температурные интервалы меняем положение кранов 6 и 7 как было описано ранее. В результате меняем положение кранов 6 и 7 как было описано ранее.

мы получим суммарную кривую поступления в интеграционную ка-меру воздуха из капсулы и газов, выделяющихся из образца без его нагревания.

11. После достижения давления в интеграционной камере 2–3 •10⁻² мм рт. ст. устанавливаем первоначальное напряжение нагрева-теля, включаем редуктор, регулирующий скорость нагревания и нагре-ваем образец до необходимой температуры, периодически регистрируя

ваем образец до необходимой температуры, периодически регистрируя изменение давления в интеграционной камере. В результате проведения описанных выше операций будут получены две кривые, одна из которых отражает изменение давления в интеграционной камере при удалении из нее воздуха, а вторая – изменение давления при удалении воздуха и газов, выделяющихся из пробы. Определение объемов газовыделения при проведении анализов на декриптометре ВД-6 основывается на том, что газы поступают в интеграционную камеру, имеющую постоянный объем, в нашем случае равший 460 см³

равный 460 см³.

Регистрация изменения давления в интеграционной камере про-изводится на ленте самописца по показаниям термопарной лампы ПМТ-2. Из графика характеристики этой лампы (рис. 1.10) следует, что изменение ЭДС лампы происходит относительно равномерно в интервале давлений от 1•10⁻² до 1•10⁻¹ мм. рт. ст. Желательно проводить анализы именно в этом диапазоне давлений. На ленте самописца изменение давления фиксируется в милливольтах. Для перевода показаний милливольтметра в объемы газа разработана специальная показании милливольтметра в ооъемы газа разраоотана специальная шкала, приведенная на рис. 1.11. Разработка данной шкалы базиро-валась на положении о том, что если при давлении 760 мм. рт. ст. в интеграционной камере содержится 460 см³ газов, то при давлении 2• 10⁻² мм. рт. ст. ⁻ 13 мм³, что соответствует 61 мv. При давлении 1• 10⁻¹ мм. рт. ст. в интеграционной камере содержится 60 мм³ газа. Таким образом, используя эту шкалу, мы определяем количество вы-

делившихся газов в каждом температурном интервале и путем суммиро-вания находим общий объем газовыделения из образца.

В качестве примера рассмотрим результаты анализа аргиллита из угленосных отложений Восточного Донбасса. На рис. 1.12 приведена кривая газовыделения из пробы. На первой части кривой отображает-ся суммарное количество воздуха, содержавшегося в пробирке и газов,

выделяющихся из образца, при его вакуумировании без нагревания. По разнице между этими двумя величинами определяем количество выделившихся газов из пробы весом 10 мг, которое составляет 77 мм³.

После этого включаем нагревательный элемент и редуктор, регулирующий напряжение. Затем определяем величину газовыделения в интервале от 20 до 150°C от 150 до 250°C и от 250 до 400°C. В результате при нормальной температуре из исследуемой пробы выделилось 77 мм³ газов, в интервале от 20 до 150°C – 32 мм³, от 150 до 250°C – 17 мм³ и от 250 до 400°C – 50 мм³. Суммарное газовыделение составило 176 мм³ из 10 мг образца.

Зная исходный вес пробы и количество выделившихся газов можно рассчитать их содержание в килограмме, тонне или м³ минерала или горной породы. В нашем примере газовыделение из данной породы при нормальных условиях и исходном вакууме 4•10⁻² мм. рт. ст. составляет 7.7 м³/т; при нагревании до 150°С – 3. 2 м³/т; от 150°С до 250°С – 1.7 м³/т и от 250 до 400°С – 5 м³/т.



Рис. 1.10. График зависимости ЭДС термопарной лампы РМТ-2 от давления газов в системе







Рис. 1.12. Кривая объемов газовыделения из 10 мг пробы аргиллита при ее нагревании в вакууме до 400° С

Изучение флюидонасыщенности минералов и горных пород на декриптометре ВД-6 позволяет решать общетеоретические, минерагенические и прикладные задачи. Например, определение флюидонасыщенности ископаемых углей шахты «Синегорская № 17» (Восточный Донбасс) при переходе от «спокойного» угля к зоне флюидизации и полости выброса показало закономерное увеличение количества газов при приближении к зоне флюидизации. В угле из полости выброса содержание газов минимальное в результате обезгаживания углей в момент выброса (рис. 1.13).



Рис. 1.13. Диаграмма изменения относительных и абсолютных объемов газовыделения из ископаемых углей шахты Синегорской № 17 при переходе от «спокойного» угля (обр. 34-с) к зоне флюидизации (обр. 29-с) и полости выброса (обр. 25-с, 27-с) при термовакуумной обработке
1.6. Определение давления среды минералообразования

Давление среды минералообразования устанавливается по низкотемпературным системам газово-жидких включений по диаграмме состояния H₂O, для углекислотно-водных включений – путем совмещения диаграмм состояния H₂O и CO₂ [44], для средневысокотемпературных включений – методом приведения систем «H₂O – CO₂ – соли» к гомогенному состоянию [97], а также путем расчета критических давлений разрыва стенок вакуолей [82]. Оценка давления в расплавных включениях проводится по методике Ю. А. Долгова, Л. Ш. Базарова и И. Т. Бакуменко [29]. Наиболее распространенным является барометрический анализ с использованием диаграмм состояния системы H₂O – CO₂, в которых исходными данными являются относительные содержания CO₂ в составе законсервированного флюида и температуры гомогенизации включения (рис. 1.14).

Для относительно крупных включений может применяться методика индивидуального барометрического анализа по соотношениям объемов газов, вымораживающихся при охлаждении препаратов на криостолике [25, 26]. Отмеченные методы достаточно хорошо известны и апробированы многими исследователями, хотя их достоверность неодинакова. Метод Наккена-Калюжного дает погрешность в пределах 8–10 %, Малинина-Наумова – 10–15 %, различные объемностатистические способы – от 10 до 20 %.

Для оценки давления среды минералообразования используются также результаты объемно-статистического анализа включений, описанного в разделе 1.3, и расчеты суммарного барического эффекта, создаваемого в капсуле декриптографа при взрывах однотипных систем флюидных включений. Суммарный барический эффект, отнесенный к определенному объему исследуемого минерала, является количественной характеристикой декриптационной активности образца и может быть привлечен для определения давления в среде минералообразования [99, 100].

На рис. 1.15 приведена типовая декриптограмма, полученная на приборе ВД-5 и показывающая характер изменения давления в капсуле декриптографа за счет суммарных эффектов взрывов включений при их нагревании в вакууме.



Рис. 1.14. Диаграмма состояния H₂O–CO₂ по С. Д. Малинину (а) и совмещенная диаграмма H₂O–ČO₂, по В. А. Калюжному (б)



Рис. 1.15. Типовая вакуумная декриптограмма кварца с расчетом давления минералообразования (Р) и энергетического показателя флюидосности (F)

Обозначим начальное давление и объем газа в капсуле прибора Ро и Vo, температуру начала декриптации T_o, приращение давления на определенный температурный интервал ΔP , объем флюидной фазы включений V_p, суммарный объем флюида, выделившегося при декриптации, V, модальную температуру декриптации T_a, температуру максимума эффектов взрывов T_{max}, температуру минералообразования T_{мин}, давление минералообразования Р_{мин}, давление во включениях в момент декриптации P_a, суммарный барический эффект данной системы включений P. Тогда, используя уравнение Менделеева-Клапейрона, а также формулу (1.3), получаем ряд зависимостей для определения давления минералообразования:

$$\begin{split} P_{_{\mathcal{A}}} V_{_{f}} T_{_{\mathcal{A}}} &= P_{_{\mathcal{M}HH}} V_{_{f}} / T_{_{\mathcal{M}HH}}; P_{_{\mathcal{M}HH}} = P_{_{\mathcal{A}}} T_{_{\mathcal{M}HH}} / T_{_{\mathcal{A}}}; \\ P_{_{f}} V / T_{_{\mathcal{A}}} &= P_{_{\mu}} L V_{_{m}} / T_{_{\mathcal{A}}}; P_{_{\mu}} = P_{_{f}} V / L V_{_{m}}; \\ P_{_{f}} &= \Delta P (T_{_{max}} - T_{_{0}}); \\ P_{_{0}} Vo/To &= P_{_{max}} V / T_{_{max}}; V = P_{_{0}} V_{_{0}} T_{_{max}} / T_{_{0}} P_{_{max}}; \\ P_{_{\mathcal{A}}} &= \Delta P (T_{_{max}} - To) PoVoT_{_{max}} / L V_{_{m}} ToP_{_{max}}; \\ P_{_{\mathcal{M}H}} &= \Delta P (T_{_{max}} - To) PoVoT_{_{Ta}} T_{_{max}} T_{_{min}} / L V_{_{m}} T_{_{0}} P_{_{max}} T_{_{\mathcal{A}}}. \end{split}$$
(1.5)

Если принять $T_{_{MHH}} = (T_{_{\pi}} + T_{_{TOM}})/2$, то в этом случае давление минералообразования равно:

$$P_{_{MUH}} = \Delta P (T_{_{max}} - To) PoV_{_{o}}T_{_{max}} (T_{_{A}} + T_{_{FOM}}) / 2LV_{_{m}}T_{_{0}}P_{_{max}} T_{_{A}}$$

Так как $T_{max} (T_{_{\pi}} + T_{_{\Gamma 0M}})/2 \approx ToT_{_{\pi}}$ для приближенных расчетов формулу (1.5) можно упростить:

 $P_{_{MHH}} = \Delta P (T_{_{max}} - To) PoV_o/LV_m P_{_{max}}.$ (1.6) В более точном варианте расчета необходимо вводить поправки на несоответствие содержимого включений (например, воды) идеальному газу по известным формулам Ван-дер-Ваальса, однако, как показывают сравнительные расчеты, эти поправки находятся в пределах точности самого метода. Последняя оценивается для низких и средних давлений порядка 10–15%, для высоких (более 100 МПа) – 15–20 %.

1.7. Расчет энергетического показателя флюидоносности (флюидоактивности)

Рассматривая систему «минерал-флюид» в координатах «температура-давление», нетрудно видеть, что в момент взрыва включений и выделения флюидной фазы совершается некоторая работа, эквивалентная освобождающейся части энергии системы в соответствии с уравнением

$$PV = nRT, (1.7)$$

где Р – давление флюида; V – объем; n – число молей газа; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Как известно, универсальная газовая постоянная имеет размерность энергия/град., т. е. характеризует работу изобарного расширения моля идеального газа при повышении температуры на один градус. Поэтому величина PV/Т может служить мерой энергии взаимодействия флюидной фазы, находящейся во включениях, с минералом-«хозяином». Это видно также и из кинетического уравнения состояния газов

$$PV = RT = 1/3Nmu^2 = 2/3Mu^2/2,$$
 (1.8)

где N – число Авогадро; М – моль газа; m – масса отдельной молекулы газа; u – среднее значение квадрата скорости молекул газа.

Так как основным условием работы прибора ВД-5 является достижение динамического равновесия в системе «откачка – натекание», имеется возможность рассчитать по декриптограмме значение PV/T для любой системы флюидных включений в абсолютных или относительных единицах. Эта величина объективно характеризует тот запас внутренней энергии, который заключен в вакуолях включений. Одним из авторов предложено назвать ее энергетическим показателем флюидоносности (F-показателем флюидоактивности) и использовать для количественной оценки энергии взаимодействия флюидной фазы с вмещающим минералом [105]:

$$F = P_1 V_1 / T_1 + P_2 V_2 / T_2 + \dots + P_n V_n / T_n, \qquad (1.9)$$

где каждый член уравнения относится к определенной системе включений. Если установлено, что рудообразование связано с характерными интервалами температуры и давления, которым соответствуют также определенные системы включений в минерале, то отношение Fi показателя этих систем к суммарному значению F даст нам коэффициент, показывающий относительную интенсивность рудного процесса:

$$K_n = F_i / F_i$$

На большом фактическом материале установлено, что величины F и К_р можно использовать для выявления масштабов взаимодействия флюидов с вмещающими породами и перспективной оценки малоизученных рудопроявлений, так как между коэффициентом К_р и содержанием металлов в рудных телах существует высокая положительная корреляция [109].

1.8. Определение вещественного состава включений

Определение вещественного состава флюидных включений в минералах – одна из сложных задач термобарогеохимии, трудность решения которой обусловлена как малыми размерами исследуемых объектов, так и объективными препятствиями в оценке степени сопоставимости результатов, полученных разными методами. Поэтому в наших исследованиях наряду с применением различных вариантов способа вытяжек [39] предпочтение во всех возможных случаях отдается анализу газов и солевого состава индивидуальных включений. Качественный и объемный полуколичественный анализ газов проводится методами криометрии [31], солевой состав растворов включений определяется оптическим, электронографическим и лазерным микроспектральным анализом. Методика оптического анализа содержимого включений разработана Н. П. Ермаковым [33] и В. А. Калюжным [45]. Электронографические методы впервые были применены В. Н. Труфановым и С. А. Куршевым [52], а также В. А. Калюжным и Н. А. Миколайчуком [46]. Лазерный микроспектральный анализ проводится на установке МА-10 по методике, разработанной В. Н. Труфановым и С. Л. Шутенко, а также по методике Ф. Г. Рейфа и Ю. М. Ишкова [86].

Методика электронной микроскопии флюидных включений в минералах, основанная на известных приемах фрактографии, описана В. Н. Труфановым и С. А. Куршевым [52], атакже применена Р. В. Боярской [9], Н. В. Петровской и В. И. Васильевым [77] для исследования включений в рудных и жильных минералах ряда полиметаллических, золоторудных и ртутных месторождений. За рубежом аналогичные исследования проведены Т. Дейшем [130], использовавшим метод электронной микроскопии для изучения скульптуры поверхностей соприкосновения минеральных зерен и морфологии газово-жидких включений. Вместе с тем приоритет в разработке этого метода принадлежит сотрудникам лаборатории термобарогеохимии Ростовского государственного университета, которые получили интересные результаты по электронной микроскопии флюидных включений (рис. 1.16). В настоящее время методы электронной микроскопии широко внедряются в практику термобарогеохимических исследований, так как они дают возможность наблюдать фазовые взаимодействия в



Рис. 1.16. Электронно-микроскопические снимки поверхности скола минералов хрустальных полостей:
 а – изометричные равновесные включения в кварце;
 б – трубчатые включения в флюорите; в – кристалл-«узник»;
 г – взорвавшиеся включения в термически
 обработанном кварце; д – перисто-гофрированная структура кварца;
 е – оспенно-мозаичная структура метакристалла кварца. Ув. 100СО, самооттененная угольная реплика

системах «минерал-флюид» на субмолекулярном уровне, определять степень насыщенности минерала флюидными включениями, изучать структурно-морфологические особенности и состав ультрамикроскопических вакуолей, размеры которых находится за пределами разрешающей способности оптической микроскопии.

1.9. Определение температуры минералообразования методом вакуумной декриптометрии

Декриптометрия минералов возникла как один из методов определения температур минералообразования [35], но до сих пор нет единого мнения о способе и возможностях применения ее для этих целей. Степень достоверности любого метода исследований по оценке каких-либо параметров устанавливается величиной возможной ошибки в условиях проведения эксперимента. Результаты определений температур минералообразования любым из известных методов (по модификационным переходам, распаду и гомогенизации твердых растворов, составу смешанных кристаллов, фотоупругому эффекту вокруг твердых включений, гомогенизации газово-жидких включений и т. д.) всегда являются приближенными и требуют поправок. Не составляет исключения в этом отношении и метод декриптометрии. Поэтому обсуждение возможности использования его в качестве палеогеотермометра следует начать с определения величины ошибок, анализа причин их возникновения и способов учета.

Наиболее достоверными температурами минералообразования являются температуры синтеза кристаллов в лабораторных и промышленных установках. Процесс кристаллизации в автоклаве идет обычно в изотермических условиях с отклонениями ±5°. Газово-жидкие включения, содержащиеся в кристаллах, имеют состав и плотность маточного раствора.

Опубликованные В. Б. Наумовым, В. С. Балицким, Л. Н. Хетчиковым и С. Д. Малининым данные по соотношению температур синтеза кристаллов кварца и температур гомогенизации и декриптации включений в нем представляют в этой связи большой интерес. Появилась возможность оценить величину ошибок в определении температур минералообразования при использовании обоих термобарогеохимических методов – гомогенизации и декриптометрии. Оказалось, что для кварца, выращенного в интервалах температур 317–360° и давлений 19–180 МПа, разница между температурой синтеза и температурой гомогенизации составила по 17 определениям от +10° до +111° (среднее + 49,6°), а с температурой декриптации по 11 определениям от -40° до + 61° (среднее с учетом знака -5,4°, без учета знака -31,5°).

Соотношения между всеми тремя параметрами (T_{син}, T_{гом}, T_{декр}) показаны на рис. 1.17. Здесь четко прослеживается зависимость температур гомогенизации и декриптации от давления. И в том, и в другом случае повышение давления ведет к понижению температуры, но при определениях по методу гомогенизации это способствует только возрастанию ошибки, а по методу декриптации – вначале ее уменьшению, а затем возрастанию. Величина ошибки при определениях по методу декриптации больше, чем по методу гомогенизации только в области очень низких давлений (до 35 МПа).

43

Области ТР-параметров гомогенизации и декриптации накладываются на область ТР-параметров синтеза, но площадь наложения различна.



Рис. 1.17. Диаграмма зависимости между температурами консервации (треугольники), гомогенизации (крестики) и декриптации (кружки) газово-жидких включений в искусственном кварце (составлена Ю. Г. Майским по данным Л. Н. Хетчикова [78] и В. Б. Наумова [49]). А и Б – области совпадения температур минералообразования, гомогенизации и декриптации включений. Цифрами обозначены фигуративные точки анализов

Наблюдается совпадение ТР-параметров гомогенизации и синтеза в интервале 310–330° и 0–35 МПа, декриптации и синтеза 330–345° и 60–130 МПа (или же ошибка составляет менее 6 %).

Из изложенного материала можно сделать вывод, что метод декриптации не менее пригоден для целей термометрии, чем метод гомогенизации, если кварц в природе образуется в условиях, близких к экспериментальным (T-320–350°, P = 35–130 МПа).

Давления, определенные разными исследователями, при образовании кварца в этом интервале температур, в природном гидротермальном процессе составляют 60–70 МПа [35], 58,5–60 МПа [29], 60 МПа [44], 65–70 МПа [40], 80–100 МПа [100].

Однако температуры декриптации включений отсчитывались В. Б. Наумовым и другими от начала «массового растрескивания», что является методически неверным и вносит погрешности (причем неопределенные) в результаты эксперимента. Вероятно, если брать температуру декриптации по ее модальному значению, то возрастет надежность метода, хотя это и приведет к некоторому увеличению ошибки в области низких давлений. Учитывая, однако, что давление среды минералообразования в природных процессах, при температурах 300–350° обычно не превышает 100 МПа, метод декриптации следует считать вполне пригодным для целей термометрии.

Но если в описанном случае достаточно ограничиться лишь указанием какой-то температурной точки, считая ее характеризующей процесс декриптации, то по отношению к природных образцам этого делать нельзя, так как процесс кристаллизации минералов происходит обычно в каком-то интервале температур. Каждой точке в пределах этого температурного интервала соответствует определенная точка на декриптограмме, процесс можно описать только совокупностью этих точек, т. е. начала, максимума и конца эффектов газовыделения.

1.10. Вариационно-статистическая обработка декриптограмм

Вакуумная декриптограмма – это кривая, характеризующая процесс деструкции систем «минерал-флюид» при их нагревании в вакууме, сопровождающийся эффектами газовыделения, которые регистрируются в координатах «температура – приращение давления». Конфигурация этой кривой зависит от множества факторов, но главным из них является природа флюидных консерватов. Морфология, размеры, количество в единице объема минерала-«хозяина», состав содержимого фазовых включений объективно отражают условия их консервации, поэтому первой задачей, которая решается при расшифровке декриптограмм, является реконструкция T-P-X- параметров среды минералообразования. Основными характеристическими показателями декриптограмм являются: число декриптационных эффектов, положение их на температурной шкале, приращение давления или объем газовой фазы в каждом из них, конфигурация максимумов декриптации.

температурной шкале, приращение давления или ооъем газовой фазы в каждом из них, конфигурация максимумов декриптации. Число декриптационных эффектов определяется обычно количеством семейств (систем) сингенетичных включений, содержащихся в минерале. Поэтому по числу декриптационных эффектов можно установить количество стадий минералообразования. Иногда наблюдается несоответствие между этими показателями, что может быть связано с модификационными превращениями минерала (например, б→в трансформация кварца), растрескиванием его по спайности (десорбцией газов, термическим разложением минерала) и т. п. Наиболее сложно диагностируемыми являются эффекты за счет растрескивания минерала по спайности. Модификационные превращения происходят, как правило, при одной и той же температуре, совершаются в ограниченный промежуток и легко определяются на декриптограммах по островершинной форме эффектов газовыделения. Термическое разложение минералов также начинается при определенных температурах, обычно в вакууме при более низкой температуре, чем на воздухе (если разложение не свя-

зано с окислением, как, например, у сульфидов). Эффекты газовыделе-ния имеют при этом характерный вид «плато». Декриптометрические исследования минералов теряют смысл выше температуры их разложения. В этом случае, если разлагающийся минерал содержится в исследуемом образце в качестве примеси и температура его разложения совпадает с температурным интервалом декриптации включений, различить эти два явления практически невозможно. Если же за счет разложения образуется самостоятельный, несовмещенный пик, то он обычно характеризуется резким увеличением числа импульсов растрескивания или возрастанием давления и столь же быстрым выполаживанием и исчезновением этих эффектов. Такая ступенчатая или платообразная форма пиков обусловлена самой динамикой процесса разложения, совершающегося в изотермичных условиях. Величина пика зависит от количества минерала-примеси, поэтому тщательная подготовка мономинеральной фракции к анализу является одним из непременных условий его про-ведения. Возможность проявления таких дополнительных максимумов следует всегда учитывать при декриптометрических исследованиях полиминеральных агрегатов (пород).

Положение пиков декриптации на температурной шкале определяется точками начала, максимума и конца эффектов газовыделения. Процесс декриптации так же, как и процесс минералообразования, не происходит мгновенно, а развивается по схеме цепной реакции. Степень растянутости пика декриптации по температурной шкале, достигающей несколько десятков градусов, нельзя объяснить только запаздыванием взрывов включений, находящихся в центре зерен, по сравнению с периферийными вакуолями. Общеизвестно, что температуры гомогенизации содержимого включений даже в пределах одной их системы тоже могут различаться на первые десятки градусов. Строго изотермичных условий, в том числе при кристаллизации одной и той же части (зоны) кристалла, в природе, по-видимому, не бывает.

Поэтому при расшифровке декриптограмм нельзя ограничиваться определением какой-либо одной точки – начала, максимума или конца определением какои-лиоо однои точки – начала, максимума или конца декриптации, а необходимо учитывать все эти три параметра. Количест-во импульсов взрывов или объем газовыделения характеризует степень насыщения образца флюидной фазой. Мало установить положение пика на температурной шкале, его нужно описать количественно. Сравнительный анализ декриптограмм по объему газовыделения позволяет иногда определить разницу в условиях образования минералов при наличии максимумов взрываемости в одних и тех же интервалах тем-

ператур.

Конфигурация максимумов декриптации отражает характер распре-деления импульсов взрывов или высвобождения газов из включений в процессе растрескивания. Нагревание образца проводится равномер-но, следовательно, изменение формы максимумов декриптации связано

только с особенностями самих газово-жидких включений (плотность и состав растворов, размер вакуолей, распределение их в зернах минерала и т. д.). Выявление закономерностей в распределении импульсов взрывов по температурному интервалу анализа может приобретать в этой связи важный генетический смысл.

Метод декриптации по своей сути статистичен. Каждый анализ одержит информацию о десятках и сотнях тысяч включений. Не случайно поэтому результаты экспериментов неоднократно подвергались математической обработке [30, 59, 70] с целью излучения дополнительных (кроме температуры начала, максимума и конца декриптации) характеристик декриптограмм. Рассмотрим возможную конфигурацию пиков декриптации в пределах одного и того же температурного интервала (рис. 1.18). При полном совпадении температур начала, максимума и конца декриптации (см. рис. 1.18 а, б, г) форма кривых даже в таком упрощенном варианте различна. Еще больше эта разница ощущается при смещении максимума растрескивания (см. рис. 1.18 в, г). Учет этих особенностей возможен путем определения следующих характеристик: $T_{\rm cp}, M_{\rm o}, A_{\rm s}, e_{\rm x}, y.$



Рис. 1.18. Различная форма термовакуумных кривых при совпадении температур начала, максимума и конца декриптации включений

T_{ср} – средняя температура декриптации, зависящая от характера распределения импульсов взрывов (газовыделения) по температурному интервалу анализа. Обычно бывает близка к максимуму взрывания, иногда совпадает с T_{max} (рис. 1.7 а). М_о – мода распределения импульсов, т. е. температурный интервал, на который приходится наибольший процент импульсов (объем газовыделения или приращение давления в датчике прибора).

У – среднее квадратичное отклонение, которое характеризует разброс импульсов по температурному интервалу анализа и равно примерно половине ширины гистограммы на уровне половины высоты ее максимального пика.

А_s – коэффициент асимметрии, который для симметричного распределения (см. рис. 1. 18 а) равен 0. Для асимметричного распределения его значение больше или меньше нуля и зависит от того, в какую сторону от максимума вытянута гистограмма: в сторону больших или меньших температур.

Е – эксцесс. При нормальном распределении импульсов равен 0. В других случаях показывает, в какой мере крутизна пика больше или меньше, чем при нормальном распределении импульсов.

Расчет статистических характеристик возможен при обработке декриптометрических анализов, проведенных любым способом (визуальным, акустическим, вакуумным и др.). Для этого необходимо по результатам анализов построить гистограмму. При построении гистограммы предполагается равномерное распределение импульсов взрывов в пределах малого (10° – 20°) температурного интервала. Различия между интервалами только количественные. Поэтому гистограмма имеет ступенчатый вид (внутри каждого температурного интервала кривая ограничена линией, параллельной оси абсцисс). Такое упрощение, безусловно, вносит погрешность тем большую, чем больше ширина температурного интервала. В действительности природные процессы описываются более сложными кривыми.

Для уменьшения погрешности следовало бы брать величину (ширину температурного интервала) меньше, а число интервалов больше. Однако при этом усложняются расчеты без должной необходимости. Рационально брать ширину интервала, достоверно определяемую по шкале прибора; для декриптометров серии ВД – это 20°. Декриптографы серии ВД являются приборами, работающими по

Декриптографы серии ВД являются приборами, работающими по принципу «открытой» системы с сохранением динамического равновесия «откачка – натекание» в рабочем объеме. На ленте самописца одновременно записываются показания термопары и термопарной лампы ЛТ-2 или ЛТ-4, т. е. переведенные в условные единицы (милливольты) температура образца и давление газов в рабочем объеме. По этим данным можно построить декриптограмму в координатах: величина приращения давления в условных единицах-температура. Для того, чтобы определить температуры начала, максимума и конца декриптации включений, лучше перестроить декриптограмму таким образом, чтобы по оси ординат вместо Р (давления) было отложено АР (приращение давления в каждом единичном двадцатиградусном интервале). Рассмотрим правомерность таких построений с точки зрения математической логики.

мерность таких построений с точки зрения математической логики. Анализ начинается при каком-то исходном давлении P_o, при котором установлено динамическое равновесие между количеством газов, поступающих в систему за счет «натекания» и откачиваемых в единицу времени насосом, т. е. при P_o удовлетворяется равенство Vi=V₂. Здесь Vi – объем газа, откачиваемого насосом в единицу времени, а $\rm V_2$ – объем газа, поступающего в систему за счет натекания.

Если при нагревании минерала не будет происходить поступление дополнительных порций газа, это равенство будет удовлетворяться на протяжении всего опыта, а декриптограмма будет иметь вид прямой, параллельной оси абсцисс. Если же в результате взрывов включений начнется поступление газа в капсулу, то V_2 станет больше Vi, и кривая отклонится в сторону оси ординат тем круче, чем интенсивнее приток газа. Тангенс угла, образуемого кривой декриптации и осью абсцисс в данном температурном интервале, и будет характеризовать величину эффекта декриптации:

tg a =
$$\Delta P/h$$

где ΔP зависит от разности объемов Vi и V₂, а h – ширина температурного интервала. Если брать величину h постоянной, равной, предположим, 20°, и приравнять ее к единице, то tga = ΔP ; 1 = ΔP . В каждом температурном интервале, где V₂ >V₁, ΔP будет величиной положительной; в интервале, где V₂ = Vi, она будет равна 0 и при V₂<Vi – иметь отрицательное значение.

² Наибольший интерес представляют те интервалы, в которых V₂>Vi, т. е. количество газа, поступающего в интеграционную камеру, больше, чем откачиваемого.

В качестве примера построим гистограмму декриптации по декриптограмме кварца из гидротермальной жилы О. Бугра (Донбасс) (рис. 1.19). Разобъем площадь максимума декриптации на двадцатиградусные интервалы. Затем определим разницу (ΔP) в давлении в каждом последующем интервале . по сравнению с предыдущим. Эту разницу берем в условных единицах (в мм) и для удобства увеличиваем, масштаб в 5 раз. Полученные величины откладываем в середине каждого температурного интервала и ограничиваем прямой, параллельной оси абсцисс. В результате получается гистограмма, показывающая закономерности в распределении газовыделений при взрывании включений, по которой можно определить момент начала, максимума и конца декриптации, а также рассчитать статистические характеристики.



Рис. 1.19. Пример построения гистограммы декриптации включений в кварце из гидротермальной жилы О. Бурга (Донбасс)

Расчет статистических характеристик производится в определенной последовательности. Схема расчета кажется громоздкой, но так как она состоит из простейших, арифметических действий, программа расчета может быть заложена в любую ЭВМ, которая за ограниченное время может обработать сотни декриптометрических анализов.

Начинается расчет с составления таблицы (табл. 1.2), в первой графе помещаются значения границ температуры каждого интервала h. Во вторую графу помещают результаты подсчета процентов, приходящихся на температурный интервал (M₁). Величина M₄ может определяться по количеству индексов по показаниям счетчика или по площади части построенной гистограммы, приходящейся на данный интервал. В третьей графе приводятся средние значения температур в каждом температурном интервале. Затем по гистограмме на глаз определяют интервал, ордината которого делит площадь гистограммы пополам (см. рис. 1.19). Среднее значение этого интервала обозначим То. В нашем примере То=230°. Величина То вводится только для упрощения вычислений и ее выбор не влияет на конечный результат. Если величина Т_о выбрана не оптимальной, то вычисления будут лишь более громоздкими. Разность между средними значениями температур данного и вспомогательного интервалов (T-To) вписывается в четвертую графу. В остальные графы вписываются данные, необходимые для расчета начальных и центральных моментов и проверки результатов.

Величину первоначального момента получаем путем деления алгебраической суммы цифр в шестой графе на 100:

$$Vi = \Sigma Xi \cdot M / \Sigma Mi = 27/100 = 0,27.$$

Второй начальный момент получают суммированием чисел седьмой графы и делением суммы на 100:

$$V_2 = \Sigma X_i^2 \cdot M_i / \Sigma M_i = 255 / 100 = 2.55.$$

Аналогично получают значения третьего и четвертого начальных моментов соответственно для восьмой и девятой граф:

$$V_2 = \Sigma X_i^2 \cdot M_i / \Sigma M i = 33/100 = 0,33.$$

 $V_4 = \Sigma X_i^4 \cdot M_i / \Sigma M i = 1731 / 100 = 17,31.$

С числами двенадцатой графы проводят подобные действия:

$$\Sigma(X_i+1)^4 M_i / \Sigma Mi = 3601/100 = 36,01.$$

Полученные результаты являются исходными для дальнейших расчетов статистических характеристик гистограмм. Правильность полученных значений следует проверить, для чего надо убедиться, выполняется ли равенство в пределах погрешности расчетов:

ſ	Ż
1	7
	nhnı

Табл Истолные панные пла распета статистических характеристик пеклинтоговами

	$(x_i)^4M_i$	162	48	6	0	24	432	1134	1792	3601
MILLOI DAMM	$(x_{i} + 1)^{4}$	81	16	1	0	1	16	81	256	
	(x _i +1)	-3	-7	-	0	1	2	3	4	
THN ACK	x _i ⁴ M _i	512	243	144	14	0	27	224	567	1731
NICPIN	x _i ³ M _i	-128	-81	-72	14	0	27	112	189	33
וא אמעים	$\mathbf{x_i}^2 \mathbf{M_i}$	32	27	36	14	0	27	56	63	255
IJUUN	x,M,	-8	6-	-18	-14	0	27	28	21	27
1019 AU	$\begin{array}{c} X_{i} = \\ (t_{mi}^{0} - t_{n}^{0} - t_{n}) / h_{i} \end{array}$	-4	-3	-2		0	1	2	3	
וכ איזא המר	$t_{mi}^{0} = t_n^{0} c_p^{0}$	-80	-60	02-	-20	0	20	40	09	
с даппр	t_n^0	150	170	190	210	230	250	270	290	
ILLAUAUDI	M=h _i / h, %	2	3	6	14	24	27	14	7	100
1	$hi_i = t_0^0 - t_i^0$	240-160	160–180	180–200	200–220	220–240	240–260	260–280	280–300	

$$\begin{array}{l} 1+4V_{1}+6V_{2}+4V_{3}+V_{4}=&\Sigma(X_{i}+1)^{4}Mi/\Sigma M_{i};\\ 1+4\cdot0.27+6\cdot2.55+4\cdot0.33+17.31+36.01\end{array}$$

Правая часть равенства – результат деления суммы двенадцатой графы на 100.

По начальным моментам рассчитываются величины центральных моментов. Сначала определяют степени первого начального момента (V $_1^2, V_1^3, V_1^4$), а затем известные величины подставляют в формулы:

$$M_{2} = V_{2} \cdot V_{1}^{2} = 2,59 - 0,07 = 2,52;$$

$$M_{3} = V_{3} - 3 V_{2} \cdot V_{1} + 2 V_{3}^{3} = 0,33 - 2,1 + 0,02 = -1,79;$$

$$M_{4} = V_{4} - 4V_{3}V_{1} + 6V_{2}V_{1}^{2} - 3V_{1}^{4} = 15,42 - 0,36 + 0,19 - 0,01 = 15,24.$$

Теперь можно приступить к расчету статистических характеристик декриптограмм:

$$T_{ep} = T_{o} + hV_{1} = 230 + 20 \cdot 0.27 = 235.4^{\circ};$$

$$M_{0} = T_{x}^{ep} + h(Mi_{2} - Mi_{1}) / [(Mi_{2} - Mi_{1}) + (Mi_{2} - Mi_{3})],$$

где T_x – начало температурного интервала, к которому приурочен максимум гистограммы, а Mi, Mi₂, Mi₂, Mi₃ – соответственно частота импульсов в домодальном, модальном и послемодальном интервалах. При построении гистограмм по описанному выше методу рассчитывать моду нет необходимости

$$y = hM_2^{1/2} = 20 \cdot 2.52^{1/2} = 20 \cdot 1.59 = 31.8;$$

$$A_s = M_3/M_2 M_2^{1/2} = -1.79/2.52 \cdot 1.59 = -0.45;$$

$$e_x = M_4/M_2^{-2} - 3 = 15.24/6.35 - 3 = 2.55 - 3 = -0.45.$$

После проведения работы по расшифровке декриптограмм должны получиться следующие основные их характеристики: способ проведения анализа (термозвуковой, вакуумный), начальная и конечная температуры, размер исследуемой фракции, скорость нагревания, общее число взрывов или величина газовыделения и температурный интервал их отсчета, количество пиков декриптограмм. По каждому отдельному пику: температура начала и конца декриптации, объем газовыделения или число взрывов, T_{cp} , Mo, y, A_{s} , e_x . Наряду с описанными приемами вариационно-статистической об-

Наряду с описанными приемами вариационно-статистической обработки вакуумных декриптограмм нередко возникает необходимость построения типоморфных кривых и гистограмм газовыделения, объединяющих результаты анализов большого числа однотипных проб. Эта задача может быть решена двумя способами: графическим совмещением декриптограмм или среднестатистическим интегрированием эффектов газовыделения через определенные температурные интервалы.

В первом случае совмещаются декриптограммы, нанесенные на кальку или любой аналогичный прозрачный материал, с последующей обрисовкой совпадающих максимумов газовыделения. Во втором случае суммируются приращения давления дискретно через равные интервалы температур (в нашем случае 20°), определяется среднеарифметическая по каждому интервалу и строится «усредненная» вакуумная декриптограмма. Последняя операция легко выполняется на любом компьютере.

1.11. Определение газового состава флюидных включений

Определение содержания газов и воды во включениях минералов диктуется необходимостью выяснения закономерностей изменения химического состава минералообразующих растворов, а также установления корреляций между степенью восстановленности (окисленности) флюидов и масштабами оруденения.

Из большого количества существующих способов определения со-става газов одним из наиболее достоверных и быстрых является хростава газов одним из наиоолее достоверных и оыстрых является хро-матографический, который может применяться при использовании приборов типа ВД, совмещенных с газовыми хроматографами. Хрома-тография – это физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении компонентов смеси между неподвижной и подвижной фазами. В газоадсорбционной хроматографии неподвижной ной фазой (сорбентами) являются твердые тела с большой удельной поверхностью, а подвижной – служит инертный газ. Суть метода заклю-чается в перемещении смеси газов в хроматографической колонке вдоль сорбента потоком газа-носителя, при котором происходит многократное повторение процессов сорбции и десорбции, что и обусловливает раз-деление сложных смесей. После разделения на хроматографических колонках компоненты анализируемой пробы фиксируются и измеряются детектором по тепловодности различных газов, что обеспечивает высокую селективность и точность данного метода. Вместе с тем существует ряд ограничений метода, на которых следует обращать внимание при проведении анализов.

Явления обратимой и необратимой адсорбции хроматографируемых соединений на межфазных поверхностях раздела и на поверхностях хро-матографической аппаратуры имеют место в любом хроматографическом анализе.

Обратимая адсорбция сказывается на величине удерживания газов, вызывает дополнительное размывание хроматографических зон и приводит к зависимости величин удержания от величины пробы и концентрации компонентов в смеси.

Необратимая адсорбция может приводить к частичному или полному поглощению отдельных компонентов смеси, что может быть причиной несистематических ошибок при интерпретации результатов анализа. Существенные помехи в анализе микрокомпонентов возникают также при появлении «ложных пиков», причинами которых могут являться десорбция компонентов смеси с поверхности аппаратуры или твердых сорбентов соединений (например, H₂O), прочно адсорбировавшихся из предыдущих проб, выделение летучих из резиновых уплотнений, а также из других деталей и узлов, находящихся в газовых линиях прибора. Вероятность появления на хроматограмме ложных пиков вследствие выделения летучих особенно велика при использовании метода программирования температуры из-за нестационарности процесса и эффекта «концентрирования». Еще одной особенностью анализа нестандартных смесей является элюирование зоны основного компонента в виде очень широкого пика с сильно размытым задним фронтом, что, как правило, приводит к маскировке пиков примесей, выходящих вслед за зоной основного компонента. ного компонента.

Самого тщательного изучения и внимания требует способ отбора и хранения проб, поскольку адсорбция примесных компонентов материалами сосудов и реакторов, используемых для их подготовки, может приводить к систематическим ошибкам и даже к полному изменению исходного состава смеси.

Таким образом, хроматографический анализ газовой фазы включений имеет ряд специфических особенностей, обусловливающих использова-ние специальных приемов, направленных на увеличение чувствитель-ности анализа и на уменьшение маскирующего действия зоны основного компонента.

Компонента. Исследования последних лет однозначно указывают на то, что зна-чительная часть флюидных компонентов в минералах заключена не только в газово-жидких включениях, наблюдаемых визуально, но и в вакансиях кристаллической структуры, растворена в объеме кристалла на субмолекулярном уровне [8, 10, 60]. Это обстоятельство обусловило развитие газового хроматографического метода анализа за счет объем-ной дегазации пробы путем дробления либо нагрева ее в вакууме или среде инертного газа [3].

среде инертного газа [3]. В литературе весьма оживленно дискутируется вопрос извлечения флюидной фазы из матрицы минерала. Одни исследователи [64] счита-ют возможным извлечение газовой фазы только путем механического дробления в шаровых вакуумных мельницах, другие [59] предлагают термическое вскрытие с непрерывной продувкой и накоплением продук-тов дегазации под запорными жидкостями. Группа саратовских иссле-дователей предложила для «влечения газово-жидкой фазы включений использовать СВЧ-поле [92]. При выборе способа вскрытия и извлечения флюидной фазы следует весьма тщательно его обосновать, так как меха-

нический метод (дробление), и термический (в токе инертного газа и в вакууме) имеют каждый сам по себе и ряд преимуществ, и ряд серьезных недостатков, которые описаны в литературе. К их числу относятся:
генерация свободного водорода при механическом истирании пробы;
увеличение сорбции на поверхности сильно измельченного минерала и

 увеличение сородни на поверхности сильно измельченного минерала и как следствие невозможность полного извлечения газов с его поверхности;
 аномально высокие содержания CO₂, H₂S и других газов при термическом разложении низкотемпературных минералов (карбонатов, сульфидов и т. д.);

возможность протекания химических реакций между выделивши-мися газами в процессе термического вскрытия вакуолей;
 разложение органики и синтез углеводородов. Все эти вопросы были учтены при выборе методики извлече-

ния флюидной фазы из минералов, пород и руд. Ф. А. Летниковым и Пля флондной фазы из минералов, пород и руд. Ф. А. летниковым и Т. А. Шкарупой [56] был предложен термический способ извлечения с непрерывной продувкой реактора инертным газом и консервацией сме-си в замкнутом объеме под запорной жидкостью. Недостатками данного метода являются:

• сильное разбавление извлеченной газо-паровой фазы инертным газом (в 100–200 раз), вследствие чего газы, находящиеся во флюидной фазе в микропримесях (метан, закись углерода и др.), при разбавлении ее инертным газом уходят за порог чувствительности метода; • прогрев пробы до критических температур (800–1000°) без учета

динамики газовыделения;

раздельное, косвенное определение воды (посредством продувки выделившейся H₂O через прокаленный карбид кальция) последующими достаточно громоздкими пересчетами по содержанию C₂H₂.
 К достоинствам данной методики авторы относят непрерывную про-

дувку образца, исключающую возможность реакций между выделившимися компонентами.

Принципиально отличной является схема, предложенная В. В. Ма-лаховым [59]. Здесь за основу взят принцип прогрева пробы в инертной среде с накоплением газо-паровой фазы в замкнутом объеме под из-быточным давлением. Как и предыдущая, она не лишена недостатков, главным из которых является отсутствие предварительной информации о динамике газовыделения из минерала, что дает возможность определять только его валовый состав.

Интересную схему ввода газа предложили Д. Н. Хитаров [64] и В. И. Блажко [7]. Заполненную сорбентом ловушку в виде петли объемом до 1 мл помещают в жидкий азот (минус 195,5°) и продувают через нее вы-делившуюся при нагреве газовую смесь. В петле вымораживаются все компоненты за исключением H₂ и He. Затем производится перевод содер-жимого в систему хроматографа путем размораживания ловушки. Отрица-

тельным моментом метода является потеря для анализа Н₂, а также малая экспрессивность анализа.

В результате анализа всех возможных приемов извлечения паро-га-зовых смесей и методов их ввода в хроматограф наиболее приемлемой признана схема, приведенная на рис. 1.20. Разработанное авторами уст-ройство, включающее в себя кран-дозатор оригинальной конструкции и реактор из кварцевого стекла, позволяет:

• предварительно перед термическим воздействием на пробу вакуумировать ее с целью десорбции оклюдированных газов;

• определять динамику процесса газовыделения с выяснением его температурных границ;

исключить возможность натекания атмосферного воздуха;
анализировать конкретный эффект газовыделения в любом интервале температур назависимо от его природы.



Рис. 1.20. Принципиальная схема коммутации вакуумного декриптографа с газовым хроматографом ЛХМ-80: 1 – баллон с газом-носителем; 2 – понижающий редуктор; 3 – осушитель газа; 4 – блок подготовки газа; 5 – блок анализатора с разделительными колонками; 6 – детектор катарометр; 7, 20 – блоки регулировки температур (БРТ); 8, 18 – блоки управления (БУ); 9 – потенциометры; 10 – кран-дозатор хроматографа; 11 – перепускной вакуумный кран; 12 – интеграционная камера декриптометра; 13, 14 – кварцевые капсулы-реакторы; 15 – нагревательная печь; 16 – форбаллон (ФБ); 17 – форвакуумный насос (ФН)

Для решения вышеперечисленных задач на приборе ВД рекомендуется использовать детектор по теплопроводности. Обычно он пред-ставляет собой металлический блок, в цилиндрические отверстия которого помещены чувствительные элементы – очень тонкие металлические спирали из платины или вольфрама. Они нагреваются постоянным током до температуры, превышающей температуру блока. Нагретые чувствительные элементы обдуваются в двух камерах (измерительной и сравнительной) потоком газа-носителя; их сопротивление сбалансировано. При прохождении через детектор смеси, состоящей

из газа-носителя и определяемого компонента с отличающейся от чистого газа-носителя теплопроводностью, в измерительной ячейке нарушается стационарный теплообмен, изменяется температура чувствительного элемента и, как следствие, его сопротивление. Происходит разбалансировка моста и возникает разность потенциалов, которая преобразуется в сигнал, непрерывно регистрируемый автоматическим потенциометром.

В качестве сорбента в газоадсорбционной хроматографии используются активированные угли, силикагели, цеолиты, пористые полимеры и другие вещества. Обычно они поступают в продажу в виде гранул или зерен большого размера. Поэтому перед использованием их необходимо дополнительно обрабатывать, т. е. дробить до оптимального размера, отсеивать от пыли и прокаливать в муфельной печи. Наиболее широко применяемыми при газовом анализе флюидных включений в минералах являются такие сорбенты, как цеолиты NaX, CaX и пористый полимер полисорб-1 с оптимальной крупностью зерен 0,25–0,5 мм. Перед началом работы хроматографические колонки, заполненные полисорбом-1 и цеолитами, прогреваются в течение 4–6 часов в потоке газа-носителя при температуре 180° для полисорба и 350° – для цеолитов. Если в результате длительной работы на приборе наблюдается ухудшение разделения между отдельными газовыми компонентами, то в таком случае необходимо проводить регенерацию сорбентов при вышеописанных параметрах.

В качестве подвижной фазы в газоадсорбционной хроматографии используются инертные газы: гелий, аргон, азот. При работе с детектором по теплопроводности в качестве газа-носителя рекомендуется применять гелий, который, по сравнению с другими газами, обладает высокой теплопроводностью, взрывобезопасностью, инертностью к разделяемым веществам и сорбентам. Его расход устанавливается таким, чтобы при хорошем разделении анализ длился минимум времени. Оптимальный расход гелия 30–60 мл/мин.

В настоящее время известно большое количество методик по определению газового состава флюидных включений в минералах. Одну из наиболее удачных методических разработок с определением из одной навески гаммы типичных для них газовых компонентов, таких, как водород, азот, кислород, окись и двуокись углерода, сероводород, вода и группа углеводородов – от метана: до изобутана включительно, предложили Э. С. Александрова и О. Ф. Миронова [3]. Названная гамма газов анализируется на одном хроматографе с использованием обеих камер катарометра в качестве рабочих. Для разделения газов применяются две последовательно соединенные хроматографические колонки длиной 3 м. Одна из колонок заполняется полисорбом-1 и помещается в термостат, температура которого поддерживается на уровне 100°. Другая колонка, с цеолитами, находится вне; термостата при комнатной температуре. Для регулировки времени поступления компонентов из первой колонки во вторую между ними находится линия задержки газа, представляющая собой хлорвиниловую трубку длиной 20 м.

При хроматографическом изучении флюидной составляющей включений в минералах наиболее остро стоит проблема максимального извлечения и сохранности выделившегося газообразного «материала».

Для решения данной проблемы нами сконструирован и изготовлен специальный кран-дозатор. Он выполнен из нержавеющей стали в виде набора цилиндрических деталей, содержащих в себе каналы газовых линий. Между металлическими поверхностями помещаются фторопластовые прокладки и весь набор деталей соединяется между собой с помощью штока. Для создания вакуумноплотных соединений между частями крана используется мощная пружина, установленная на штоке, путем поворота которого можно соединять или разъединять реактор с пробой и газовые линии хроматографа.

Отличительной особенностью крана-дозатора является возможность вакуумировать реактор, подключая его по мере необходимости к вакуумной установке. С целью устранения возможной конденсации паров воды и низкокипящих веществ в газовых линиях, ведущих к детектору, и самом кране, его конструкцией предусмотрен обогрев их до 100°.

При помощи созданного крана-дозатора перед началом анализа производится вакуумная, а при необходимости и термовакуумная дегазация пробы с целью удаления сорбированных газов. Кроме того, он выполняет еще одну важную функцию – «извлечение» флюидной фазы производится в вакууме, что способствует максимальному выделению газообразных продуктов и исключает возможность вступления их в химические реакции.

Мические реакции. Порядок проведения газохроматографического анализа заключается в том, что предварительно обработанная проба образца определенной навески, которая в зависимости от газонасыщенности варьирует от 10 мг до 1 г, засыпается в U-образную кварцевую капсулу хроматографа. Для удаления сорбированного пробой и попавшего в пробирку атмосферного воздуха с помощью крана-дозатора проводится вакуумная дегазация капсулы с образцом. После этого она устанавливается в печь и поинтервально нагревается в соответствии с результатом предварительного анализа этой же пробы на вакуумном декриптографе. После окончания первого интервала нагрева выделившиеся газообразные продукты в виде газовой «пробки» вводятся краном-дозатором в хроматографическую колонку с полисорбом, где H₂, N₂, O₂ и CO не разделяются и по выходе из колонки регистрируются одним общим пиком (рис. 1.21).



Рис. 1.21. Типовая хроматограмма многокомпонентной смеси газов, полученная на приборе ВД-5

После этого они поступают в линию задержки газов, которая обеспечивает запаздывание их поступления в колонку с цеолитами. В это время на хроматограмме регистрируются пики углекислого газа, сероводорода, воды, азота, кислорода и газообразных углеводородов. Для сохранения разделительной способности колонки с цеолитами вода после выхода из детектора попадает в ловушку, которая представляет собой колонку длиной 0,5 м, заполненную ангидроном, где полностью поглощается. В это время газовая смесь из линии задержки газов поступает в колонку с цеолитами, разделяется на составные компоненты и, проходя через вторую камеру детектора, регистрируется на хроматограмме отдельными пиками.

Таким образом, ввод проб газа в прибор повторяется столько раз, сколько декриптационных эффектов зафиксировано для данного образца. Результатом анализа является хроматографическая кривая в виде пиков, где площадь каждого пика пропорциональна содержанию определенного компонента газовой смеси. При хроматографических исследованиях основным признаком для определения природы компонента газовой смеси является время его выхода из колонки после ввода пробы на анализ при постоянной скорости газа-носителя и режиме работы прибора. Основным параметром хроматограммы, характеризующим коли-

Основным параметром хроматограммы, характеризующим количество анализируемого компонента, является площадь пика, ограниченная контуром хроматографической кривой и продолжением нулевой линии.

Однако при неполном разделении компонентов во время количественной расшифровки хроматограммы вместо площади можно определять только амплитуды пиков. Количественный анализ газов проводят на основе абсолютной калибровки хроматографа для тех газов, определение которых предполагается. Для метрологической стандартизованной калибровки можно использовать стандартный набор газов либо воспользоваться методикой получения химически чистых газов. Калибровка производится с использованием крана-дозатора, имеющего несколько калибровочных и технологических дозированных объемов от 1,0 до 15,0 мм³, по результатам калибровки строятся калибровочные графики (рис. 1.22) «объем – площадь пика» либо рассчитываются поправочные коэффициенты единицы объема газа на единицу площади пика. Учитывая различную чувствительность катарометра к разным газам, для расчета концентраций необходимо вводить поправочные коэффициенты для каждого анализируемого газа. Рекомендуется использование поправочных коэффициентов, приводимых в работе В. В. Малахова [59].

Использование в комплексе с вакуумным декриптографом и газовым хроматографом интеграторов и системы подготовки программ СПП-15-ИПГ с матричной печатью и устройством ввода позволили произвести весьма точную калибровку прибора по эталонным газам и контрольным смесям. На рис. 1.16 даны калибровочные графики для газов H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, NH3, H₂S, SO₂, H₂O и примеры их разделения на различных сорбентах.

Чувствительность катарометра хроматографа зависит от теплопроводности анализируемых газов. В табл. 1.3–1.5 даны значения теплопроводности различных газов и рассчитаны коэффициенты теплопроводности при 0° и 100°, приведенные к теплопроводности воздуха. Для расчета абсолютного объема анализируемого газа необходимо умножить значение калиброванного объема единицы площади данного пика или данных интегратора на величину всей площади пика и на поправочный коэффициент теплопроводности данного газа.



Рис. 1.22. Калибровочные графики для определения содержания газов, выделяющихся из флюидных включений, на хроматографе ЛХМ-80

Таблица	1.3
---------	-----

Теплопроводность газов [37]

Газ	При 00	Возд. при 0 ⁰	Возд. при 100°			
Воздух	5,83	1,00	1,00			
Водород	41,60	7,14	7,10			
Гелий	34,80	5,97	5,53			
Метан	7,21	1,25	1,45			
Кислород	5,90	1,012	1,032			
Азот	5,81	O. 996	0. O96			
Окись углерода	5,59	0,959	0,924			
Ацетилен	4,53	0,777	0,900			
Этан	1,36	0,750	0,315			
Этилен	4,19	0,720	0,980			
Аргон	4,07	0,645	-			
Пропан	3,58	0,615	0,832			
CO ₂	3,52	0,605	0,700			
н-Бутан	3,22	0,552	0,741			
н-Пентан	3,12	0,535	0,702			
Изопентан	3,00	0,515	0,718			
Кислород	5,90	1,012	1,032			

Таблица 1.4

Fre	Вод	цород	Азот		
1 83	К	1/ К _в	K _a	1/K _a	
Воздух	0,49	2,04			
Азот	0,495	2,02			
Кислород	0,47	2,13			
CO ₂	0,565	1,77			
СО	0,495	2,02			
CH ₄	0,43	2,33			
Этан	0,60	1,67	0,19	5,3	
Этилен	0,565	1,77	0,20	5,0	
Ацетилен	0,483	2,07	_	_	
Пропан	0,77	1,30	0,67	1,5	
Сероводород	_	4,48	_	_	

Рекомендуемые коэффициенты чувствительности

Таблица 1.5

№ п/п	Наименование газа	Величина поправочного коэффициента		
1	Двуокись углерода	0,0176		
2	Этан	0,017		
3	Этилен	0,016		
4	Ацетилен	0,015		
5	Сероводород	0,032		
6	Пары воды	0,044		
7	Двуокись серы	0,036		
8	Водород	0,515		
9	Кислород	0,033		
10	Азот	0,019		
11	Метан	0,024		
12	Окись углерода	0,026		
13	Аммиак	0,03		
14	изо-Бутан	0,022		
15	н-Бутан	0,028		

Рекомендуемые поправочные коэффициенты для определения относительных содержаний газов в пробе

Глава 2

ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ТИПИЗАЦИИ ЭНДОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, КРУПНОМАСШТАБНОГО И ЛОКАЛЬНОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СКРЫТОГО ОРУДЕНЕНИЯ

Разработка критериев генетической типизации месторождений, крупномасштабного и локального прогнозирования скрытого оруденения представляет собой одну из наиболее актуальным задач прикладной термобарогеохимии. Ее решение в комплексе с другими методами необходимо не только на ранних стадиям поисково-оценочных работ, но и в условиях предварительной и детальной разведки рудных объектов. Однако сочетание применяемых способов исследования флюидных включений существенно различается в зависимости от этих стадий геологических работ, что предопределяет их раздельное рассмотрение термобарогеохимических критериев, типизации и прогнозирования месторождений.

2.1. Термобарогеохимические критерии типизации месторождений

Данная группа критериев направлена на определение генетической принадлежности малоизученных рудопроявлений и обусловливает перспективную оценку оруденения по аналогии с известными типами месторождений. К числу этих критериев следует отнести: агрегатное состояние и состав включений рудообразующих флюидов; максимальные температурные и барические параметры минералообразования, установленные методами гомогенизации и декриптометрии для всех этапов (стадий) рудогенеза; признаки преемственности (или отсутствия связи) магматического и рудного процесса, выявляемые путем сопоставления сообществ флюидных включений в магматических породах, рудных и жильных минералах [94].

Указанные критерии неоднократно рассматривались в обобщающих работах Н. П. Ермакова [34–35], Ю. А. Долгова [27], В. А. Калюжного [45] и многих других исследователей. Результаты, полученные нами, не отличаются принципиально от установленной классической схемы: минералы магматогенных месторождений характеризуются присутствием включений расплава, претерпевшего разные стадии раскристаллизации – от полностью раскристаллизованных газово-твердых вакуолей до «капель» вулканического стекла, которые во времени сменяются включениями гидротермальной рапы, кристалло-газовыми (газовыми), газово-жидкими и жидкими консервантами. Однако, согласно нашим исследованиям, в эту упрощенную схему следует внести ряд существенных дополнений, обусловленных разными способами эволюции магматогенных флюидных систем Р-типа и P-Q-типа [99–100]:

а) магма → расплав I +расплав I I +газовая фаза → расплав II + флюид II → гидротермальный раствор;

б) магма → расплав I +рудный расплав – раствор II → гидротермальная «рапа» + газовая фаза → углекислотно-водноуглеводородные термы переменного состава;

в) магма → твердая фаза + газ → гидротермальный конденсат (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Термобарогеохимические критерии определения генетического типа рудных месторождений

	Критерии выделения генотипа месторождения					
Генетический тип месторож- дения	Агрегатное состояние и состав включений рудообразующих флюидов	Макси- мальная Т _{гом} ⁰ С	Макси- мальная Т _{дек} ⁰ С	Макси- маль- ное давле- ние, МПа	Преемс- твенность с РТХ-па- раметрами включений в магма- тических спородах	
1	2	3	4	5	6	
I. Магматоген- ный ликвационный	Затвердевшие раскристал- лизованные и стекловид- ные, ликвированные, рудно- силикатные, азотно-метано- во-водородные Р-типа	1100–1350	Выше 1000	500-600	Полная	
II. Магматоген- ный гистеро- магматический	Затвердевшие раскристал- лизованные, рудно-сили- катные, азотно-метановые, P-Q-типа	800-1100	Выше 800	300–500	Полная	
III. Пегмати- товый	Газово-твердые, силикатные, водно-метаново-галогенные, углекислотные, Р-Q-типа	750–800	800-1000	200–300	Прямая эво- люционная	
IV. Скарновый	Кристалло-газовые, поли- компонентные, силикатно- галогенные, азотно-мета- новые, P-Q-типа	600–700	700-800	100–200	Частично эволюцион- ная	
V. Грейзено- вый	Существенно газовые, газово-жидкие, углекис- лотно-водно-метановые, галогенно-карбонатные, Р-Q-типа	450-500	500-600	80-100	Параген- ная неясно выражен- ная	

Окончание табл. 2. 1

1	2	3	4	5	6
VI. Колчедан- ный, вулкано- генный (гидротермально осадочный)	Крустификацион- ные, синеретические, рудно-силикатные гели, газово-жидкие, углекислотно- метаново-сероводо- родные, хлоридно- сульфатные, Р-типа	450–500	550-600	8–10 60–70	Частичная, эволюци- онная
VII. Гидротер- мальный а) постмагмати- ческий (плуто- ногенный)	Многофазовые, газово- жидкие, водно-мета- ново-углекислотные, хлоридно-карбонатно- сульфатные, Р-типа газово-жилкие, волно-	450–500	550-600	80–100	Параген- ная, эволю- ционная, неясно вы- раженная
б) телетермаль- ный (амагмати- ческий)	изово жидине, водно углеводородные, сульфатно- карбонатные, Р-типа	250-300	375–425	25–30	Отсут- ствует
в) гидрогенно- осадочный (эли- зионный)	Существенно жидкие, водные сложного состава, Р-типа	180–220	200–300	менее 30	Отсут- ствует
VIII. Карбонати- товый	Ликвированные, кристалло-газовые, газовые, углекислотно- углеводородные, га- логенно-карбонатные, Р-Q-типа	600–650	650–700	250-300	Прямая эволюци- онная
IX. Эксплозив- ный а) вулканоген- но-пневматоли- товый б)трубок взрыва (диатремный)	Существенно газовые поликомпонентные, Р-типа Кристалло-газовые, многофазовые, си- ликатно-галоидные, Р-Q-типа	550–600 650–700	600–800 700–800	80–100 300	Частичная, эволюци- онная Частичная, эволюци- онная
 Х. Метаморфо- генный а) метаморфи- ческий 	Сверхплотных жид- костей и газов, газово- жидкие, многофазо- вые, Р-типа	550-600	5520-600	Более 1000	Отсут- ствует
 о) метаморфи- зованный 	Сателлитные, крусти- фикационные, поли- компонентные, вакуум- ные Р-типа	Аномаль- но низкие (менее 450-500)	Аномаль- но высо- кие, более 600 ⁰	Менее 50, до вакуума	Отсут- ствует

Рассмотренная схема типизации месторождений по термобарогеохимическим критериям получает в последнее время дальнейшее развитие на основе классификации эндогенных месторождений по энергетическим показателям рудообразующих флюидных систем и степени их окисленности (восстановленности), которые могут быть оценены методами вакуумной декриптометрии и газовой хроматографии, как это отмечено в разделе 1.7.

Первым шагом на пути разработки такой классификации явилась систематизация эндогенных рудных месторождений в соответствии с термодинамическими барьерами минералообразования, которая была проведена В. Н. Труфановым [99] на примере металлогенической провинции Большого Кавказа. На вариационно-статистической обработке результатов термобарогеохимического анализа более 500 проявлений цветных и редких металлов выявлены оптимальные РТ-параметры рудогенеза для каждого формационного типа месторождений, что дало возможность классифицировать их по числу термодинамических барьеров минералообразования и абсолютным значениям термобарических параметров флюидных систем. В качестве примера приводим РТ-диаграммы формирования ртутных, полиметаллических и колчеданных месторождений Большого Кавказа, которые могут быть использованы также для генетической типизации месторождений при металлогеническом анализе в других регионах (рис. 2.1–2.3).

Вместе с тем более эффективным, по нашему мнению, является дальнейшее совершенствование отмеченной методики генетической типизации оруденения с использованиием экспериментально установленных энергетических уровней рудообразования для каждого из термодинамических барьеров формирования эндогенных месторождений.

Накопленный сейчас фактический материал по данному вопросу не охватывает всего спектра месторождений, но полученные предварительные результаты представляются многообещающими, что однозначно следует из приводимой ниже диаграммы (рис. 2.4).



Рис. 2.1. РТ-диаграмма ртутных местрождений и рудопроявлений Большого Кавказа: 1 – Краснополянско-Абхазного; 2 – Аксаут-Белореченского; 3 – Кубанского; 4 – Осетино-Сванетского; 5 – Дагестанского районов





Рис. 2.3. Рт-диаграмма медно-цинково-колчеданных (I) и колчеданных полиметаллических (2) месторождений и рудопроявлений Большого Кавказа



Рис. 2.4. Классификационная диаграмма рудных месторождений, построенная в координатах: энергетический показатель флюидоносности – коэффициент восстановленности флюидов. Заштрихованные области на диаграмме соответствуют концентрациям фигуративных точек термобарогеохимических анализов минералов телетермальных ртутных (I), гидротермальных полиметаллических (II), колчеданно-полиметаллических (III), медно-колчеданных (IV), редкометально-гидротермально-метасоматических (V), скарновых (VI) и пегматитовых (VII) месторождений

По крайней мере, семь из рассмотренных десяти генотипов месторождений занимают вполне определенные позиции в координатах: энергетический показатель флюидоносности (F) – степень окисленности (восстановленности) флюидов. Так как в оценках величины F, согласно разделу 1.7, используются важнейшие термобарогеохимические параметры: температура – давление – объем летучих, а в определении степени окисленности-восстановленности флюидов – химический состав флюидных фаз, то предложенная схема типизации месторождений имеет фундаментальный характер и позволяет решать задачу определения генотипа месторождения на корректной количественной основе. Дальнейшая разработка и детализация термобарогеохимической классификации эндогенных месторождений даст возможность, очевидно, выделять не только крупные таксономические единицы, которыми являются генотипы, но и более дробные подразделения внутри каждого генотипа. Одним из ярких примеров в этом отношении являются монографии П. Ф. Иванкина и Н. И. Назаровой, вышедшие в 2001 и 2005 гг. и посвященные глубинной флюидизации земной коры, ее роли в петрогенезе, соле- и нефтеобразовании [41-42]. В этих монографиях авторы фактически реализовали идею типизации рудных, нерудных и нефтегазовых месторождений по признакам их энергетической принадлежности и степени восстановленности – окисленности глубинных флюидов.

Ниже приводятся примеры использования термобарогеохимических критериев для генетической типизации ряда рудных месторождений, изученных авторами.

Термобарогеохимическая типизация вольфрамитового оруденения (на примере месторождений и рудопроявлений Дальнего Востока и Северо-Востока России). Вольфрамитовая минерализация в изоморфном ряду гюбнерит-ферберит характеризуется многообразием геологических условий проявления и встречается в месторождениях различных формаций и генетических типов. В соответствии с этим появляется необходимость определения физико-химических параметров формирования различного вольфрамитового оруденения и выяснения характера эволюции гидротермальных рудообразующих систем. Эта работа была основана на изучении газово-жидких включений в минералах вольфрамитовых месторождений Дальнего Востока и Северо-востока России [16, 95, 104].

Для исследований были выбраны месторождения и рудопроявления различных формаций плутоногенной и вулканогенно-плутоногенной генетических групп, расположенные как в однотипных, так и в разнотипных структурно-формационных зонах. В основу фактического материала легли пробы вольфрамита и кварца месторождений Чукотки (Иультинское, Светлое, Скалистое, Эльвенейское), Приколымья (Няркинское), Приморья (Забытое, Тигриное), Приамурья (Учаминское, Судулюнэ) и некоторых других. Пробы отбирались из продуктивных ассоциаций с разных гипсометрических уровней рудных тел с учетом первичной минералогической зональности оруденения.

Основной задачей исследований, выполненных А. Г. Грановским и В. Н. Труфановым [104] являлось определение температурных и барических условий образования вольфрамитовой минерализации и газового состава включений в вольфрамитах для выяснения некоторых физикохимических параметров гидротермальных растворов.

Включения в кварце плутоногенных кварцево-грейзеновых месторождений (Иультинское, Светлое, Забытое и др.) имеют обычно правильную округлую форму, размеры – 5–15 мкм, относительно постоянный преимущественно газово-водный, с двуокисью углерода фазовый состав. Расположение включений и минерале равномерное и часто определяется зонами роста кристаллов. При нагревании трехфазовых включений (водный раствор – жидкая CO₂ – газ) частичная гомогенизация с исчезновением жидкой фазы происходит при температуре 31°, а полная гомогенизация сингенетичных газово-жидких включений в жидкую фазу при 180-320°. Давление минералообразования, определяемое методом В. А. Калюжного [44], составляет величину порядка 90-120 МПа. Несколько более высокие значения давления (110–130 МПа) получены при использовании методики В. Б. Наумова и С. Д. Малинина [69]. Близкие значения приведены В. Б. Наумовым и Г. Ф. Ивановой [68] для кварца Иультинского месторождения – 125 МПа. На декриптограммах проб месторождений Иультинское, Светлое наблюдается наиболее интенсивный пик газовыделения в области 200-360° с максимумом при 250-320°, а месторождения Забытое - 180-380° с максимумом при 250-320° (табл. 2.2, рис. 2.5).

Для кварца вулканогенно-плутоногенных гипабиссальных месторождений (Няркинское, Судулюнэ, Эльвенейское, Тигриное) характерен набор включений, в общем близкий предыдущей серии проб. Однако в минералах этих месторождений включения более мелкие 5–8 мкм, часто имеют неправильную форму, неравномерно распределены в площади шлифа. Температура гомогенизации первичных включений в жидкую фазу составляет 180–300°. Вторичные включения гомогенизируются также в широком интервале температур от 90 до 180°. Декриптограммы проб вольфрамитов этих месторождений характеризуются более низкой интенсивностью эффектов газовыделения в примерно тех же интервалах температур 200–300° с максимумом при 200–270°, соответствующем вскрытию первичновторичных и 60–140° – вторичных включений (см. табл. 2.2). Давление минералообразующих растворов, определяемое по включениям в кварце, составляет 70–90 МПа.

Минералы близповерхностных вулканогенно-плутоногенных месторождений (Скалистое, Ольгинское) – кварц, кальцит и некоторые образцы гюбнерита – содержат большое количество мелких, менее 5 мкм, включений газово-жидкого состава с температурой гомогенизации 180–280°. На декриптограммах проб вольфрамитов месторождений этой группы отчетливо видно, что температура максимума декриптации, вероятно, соответствующая взрыву первичных включений, составляет 250–290°. Величина давления, определяемая по включениям в сингенетичном кварце, не превышает 56–80 МПа.
Термобарические п	тараметры минералообр	разования вольфрамито	вых месторождений Да	Таблица 2.2 альнего Востока [104]
	Минерал	Пар	аметры минералообразовани	131 IIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIII
Месторождение	(кол-во проб)	T^0_{row}	$T^0_{_{ m Aek}}$	P, MIIa
		Плутоногенные месторож	сдения	
Иультинское	Кварц (6) Вольфрамит (13)	180–320 –	200–300 220-360	90–130 –
Светлое	Кварц (10) Вольфрамит (12)	200–320 _	220-360 200-360	95–130 –
Забытое	Кварц (5) Вольфрамит (10)	190–320 –	240-360 160-320	90-110 -
Тенкергин	Вольфрамит (8)	1	180-280	I
Верхнее	Вольфрамит (6)	1	200-330	1
Пыркакай	Вольфрамит (4)	I	160-340	Ι
	Вулка	аногенно-плутоногенные ме а) гипабиссальные	сторождения	
Няркинское	Кварц (6) Ферберит (14)	160–300 –	200–280 160–280	70–90 –
Учаминское	Кварц (14) Ферберит (16)	200–260 –	220–300 180–300	70-80
Турман	Ферберит (4)	I	200–280	I
Судулюнэ	Гюбнерит (5)	190–240	200–260	I
		б) близповерхностны	e	
Скалистое	Кварц (4) Гюбнерит (6)	180–280 185–260	220–340 180–300	56–80 _
Ольгинское	Кварц (12) Ферберит (16)	260-300	180-380 180-260	70–90
Эльвенейское	Кварц (4) Ферберит (3)	1 1	200–310 180–300	I



Рис. 2.5. Типовые декриптограммы вольфрамитов и кварцев месторождений Дальнего Востока: 1, 3, 5, 6, 8, 9, 10 – вольфрамиты Иультинского, Светлого, Забытого, Скалистого, Няркинского, Тигриного, Учаминского месторождений; 2, 4, 7, 11 – кварцы Иультинского, Светлого, Скалистого, Тигриного месторождений

По литературным данным, образование вольфрамитовых руд в месторождениях различных формационных типов происходило в довольно широком интервале температур – 100-450°, однако для минералов отдельных ассоциаций характерен строго определенный температурный интервал минералообразования, составляющий, по данным Г. Б. Наумова, В. Б. Наумова [70], для касситерита 300-450°, турмалина - 250-400, вольфрамита - 250-400, галенита - 100-250, флюорита - 120-250, кальцита – 100–200°. К близким значениям температур минералообразования пришли З. В. Студеникова и др. [95], О. В. Брызгалин [10]. По результатам наших исследований, гомогенизация первичных и первично-вторичных включений в минералах происходит в интервале 160-320°, причем первичным разностям характерна температура 220-320°, а первично-вторичным – 160–260°. Для кварца плутоногенных месторождений (Иультинское, Светлое) присущи температуры гомогенизации включений 180-320°. Гомогенизация первичных включений в кварце вулканогенно-плутоногенных гипабиссальных месторождений (Тигриное, Няркинское) происходит при 160-300°, а в гюбнерите и кварце близповерхностных месторождений (Скалистое, Ольгинское) – 180-280°. Несмотря на некоторое расхождение значений температуры гомогенизации включений в минералах месторождений различных генетических групп для них всех характерен единый среднетемпературный интервал минералообразования – 180–320°. С учетом некоторой заниженности значений температур гомогенизации относительно истинных температур минералообразования верхний температурный предел кристаллизации вольфрамитов определяется в 340-360°.

В результате газово-хроматографических анализов включений в минералах вольфрамитовых месторождений и рудопроявлений Дальнего Востока, в частности гюбнеритах, ферберитах и собственно вольфрамитах, которые являлись непосредственными объектами наших исследований при температурах, вероятно, соответствующих условиям их образования, установлены преимущественно Н₂О и СО₂ при резко подчиненном количестве CO, CH₄, NH₃, H₂S, N₂, O₂ и др. Из возможных вариантов соотношений газовых компонентов во включениях и вольфрамитах наиболее важными для суждения о химизме рудообразующих растворов и имеющими определенный физико-химический смысл являются отношения $\Sigma(CO_2, CO, CH_4, NH_2)/H_2O$ и $\Sigma(CO, CH_4, NH_2, H_2S)/CO_2$. Первое из этих отношений представляет собой показатель насыщенности (преимущественно водных) растворов газовыми компонентами и может коррелировать с их концентрацией, а второе – является по существу восстановительно-окислительным показателем среды минералообразования. По результатам анализов рассчитаны величины всех показателей для вольфрамитов месторождений разного генезиса, построена треугольная диаграмма газового состава включений в вольфрамитах и диаграммы изменения описанных выше отношений для всех рассматриваемых месторождений (рис. 2.6). На треугольной диаграмме состава включений в вольфрамитах видно преобладание в растворе (см. рис. 2.6 а) H_2O , колебание значений которой от суммы всех газов составляет 46–94 %. Вторым по значимости является CO_2 , количество которой изменяется от 4 до 37 %. Сумма всех остальных газов (CO, CH_4 , NH_3 , H_2S) весьма незначительна и лишь в единичных случаях достигает 18–35 % объема газовыделения. Независимо от химического состава вольфрамитов и генетической принадлежности месторождения поле фигуративных точек газового состава включений локализуется в верхней части треугольника. При этом не наблюдается значительного варьирования количеств таких компонентов, как CO, CH_4 , в то время как содержание CO_2 и H_2O изменяется на 30–40 %.



Рис. 2.6. Треугольные диаграммы составов газовых компонентов включений в кварце вольфрамитовых месторождений Дальнего Востока: 1– Иультинского; 2 – Светлого; 3 – Забытого; 4 – Верхнего; 5 – Няркинского; 6 – Учаминского; 7 – Тигриного; 8 – Тенкергин; 9 – Скалистого; 10 – Эльвенейского; 11 – Высокого; 12 – Судулюнэ

На диаграммах (рис. 2.7-2.8) вынесены результаты анализов изученных проб. Так как в общей сумме газов количество таких компонентов, как H₂O, СО₂ и других, неодинаково, то и масштабы значений этих газов на осях ко-ординат диаграмм неодинаковы, что несколько искажает ориентировку результирующего направления распространения точек. Отмечаются единые закономерности в расположении точек для разнотипного вольфрамитового оруденения. К числу таких закономерностей следует прежде всего отнести направленное изменение значения обоих показателей от глубинных месторождений через гипабиссальные к близповерхностным. Максимальные значения показателя газонасыщенности характерны для плутоногенных мезоабиссальных месторождений. Включения в вольфрамитах этих месторождений содержат наибольшее количество газов относительно H₂O. В вольфрамитах вулканогенно-плутоногенных гипабиссальных месторождений величина этого показателя закономерно убывает и достигает минимума в собственно близповерхностных месторождениях. Обрат-ная картина наблюдается для восстановительно-окислительного показателя, который возрастает от глубинных к близповерхностным проявлениям вольфрама. Отмеченные два показателя по результатам анализов проб всех изученных месторождений характеризуются различной крутизной наклона линий усредненных значений рассматриваемых отношений. Это может свидетельствовать о близких значениях каждого показателя для конкретного отдельно взятого месторождения и их различиях для месторождений разных уровней глубинности формирования.







Рис. 2.8. Диаграммы изменения значений отношения CO, CH₄; NH₃, H₂S/CO₂ во включениях вольфрамитов плутогенных (1–3) и вулканогенно-плутоногенных (4–7) месторождений Дальнего Востока

Факт уменьшения количества газовой фазы во включениях в вольфрамитах (по отношению к H₂O) вулканогенных близповерхностных месторождений относительно глубинных плутоногенных объектов вполне объясним относительной закрытостью гидротермальной системы в плутоногенных кварцево-грейзеновых вольфрамитовых месторождениях и существованием в ней длительное время высокого парциального давления растворенных газов. В этих условиях количество газов, консервируемых во включениях в вольфрамитах, наиболее высоко. В случае относительно открытой гидротермальной системы в близповерхностных условиях вследствие интенсивного спада давления происходит вскипание гидротерм, увеличение объема флюидов с расщеплением их на легкоподвижную и малоподвижную составляющие, первая из которых, обогащенная газовыми компонентами и прежде всего СО,, мигрирует по трещинам и порам во вмещающие породы и на поверхность с образованием прожилков, жил, метасоматических зон, а иногда минерализованных зон дробления кварцевого и кварцкарбонатного состава и даже травертиноподобных пород, отмеченных на Скалистом месторождении. В связи с этим, во включениях вольфрамитов (как в гюбнеритах, так и в ферберитах), образование которых происходило из более концентрированной части растворов, консервировалось незначительное количество таких подвижных газов, как СО, и несколько возрастало относительное содержание CO, CH₄, H₂S, а также более ощутимо – H₂O. Не исключено участие в гидротермальных растворах при формировании некоторых месторождений погребенных вадозных и метеорных вод. Закономерное, относительно плавное возрастание окислительно-восстановительно потенциала от глубинных плутоногенных месторождений к близповерхностным хорошо согласуется с геологическими наблюдениями, с учетом увеличения роли сульфидной минерализации на вулканегенно-плутоногенных объектах [10].

Характерно, что в разноглубинных рудоносных гранитоидах установлена аналогичная тенденция изменения отношений воды и газовых компонентов [114]. Так, в глубинных гранитах, измененных в условиях амфиболитовой фации, это отношение составляет 4–18, зеленосланцевой – 23–120, а в гранитоидах субвулканической фации – более 600, что указывает на возрастающую активность воды в близповерхностных условиях.

В результате расчета F-показателя флюидоносности, по данным декриптометрии изученных проб (методика расчета приведена в гл. 1), получены средние значения показателя для различных генетических групп месторождений. Наибольшие значения показателя F для кварцев и вольфрамитов зафиксированы в пробах плутоногенных, наиболее глубинных месторождений (Иультинское, Светлое). Для гипабиссальных вулкано-плутоногенных месторождений (Няркинское, Тигриное, Учаминское) характерен довольно широкий диапазон значений показателя флюидоносности, но в целом величина его в 1.5–2 раза меньше, чем для месторождений первой группы. Наименьшее значение этого показателя отмечается в минеральных ассоциациях близповерхностного вулканогенного месторождения Скалистого.

По результатам проведенных исследований вольфрамитовых месторождений можно сделать ряд выводов по их генетической типизации.

1. Газово-жидкие включения в минералах различных вольфрамитовых месторождений отличаются друг от друга формой, размером, количеством в единице объема минерала, но сходны по составу и количеству фаз. Для плутоногенных мезоабиссальных месторождений характерна правильная (обычно округлая) форма включений в минералах, относительно крупные размеры и высокие содержания углекислоты. В минералах гипабиссальных и тем более близповерхностных месторождений установлены включения менее правильной формы, очень малых размеров при большом количестве и непостоянном фазовом составе.

2. Температура кристаллизации вольфрамитов и кварца плутоногенных мезоабиссальных месторождений характеризуется несколько более высокими значениями (180–360°) по сравнению с аналогичными минералами вулканогенно-плутоногенных гипабиссальных и близповерхностных месторождений, где она составляет 160–320°. В целом для всех рассматриваемых месторождений отмечается устойчивый среднетемпературный интервал вольфрамитообразования. Установлено, что для формирования плутоногенных мезоабиссальных месторождений присущи относительно высокие значения давлений минералообразования, составляющие 90–130 МПа, для вулканогенно-плутоногенного гипабиссального оруденения – 70–90 МПа, а близповерхностного оруденения – 56–80 МПа.

3. Для проб каждого из рассматриваемых месторождений устанавливаются близкие соотношения анализируемых газов во включениях в минералах, показывающие в целом идентичность химических параметров вольфрамитообразующих растворов при формировании каждого конкретного месторождения. Соотношение газов Σ (CO, CH₄, NH₃, H₂ S)/CO₂ в целом постоянны для проб каждого месторождения, близки для однотипных месторождений, однако существенно разнятся для проб месторождений различных генетических групп, что хорошо фиксируется по крутизне наклона линий усредненных значений восстановительно-окислительного потенциала (см. рис. 2.7). Отношение Σ (CO₂, CO, CH₄, NH₃, H₂ S/H₂O во включениях характеризуется аналогичной зависимостью, однако тенденция изменения этого показателя для генетически различных групп месторождений противоположна (см. рис. 2.8).

В итоге, по рассмотренным термобарогеохимическим критериям устанавливается закономерная изменчивость физико-химических параметров гидротермальных растворов при формировании вольфрамитового оруденения, обусловленная в значительной степени фактором глубинности рудообразования. Скорость развития гидротермального процесса, закрытость или открытость системы в зависимости от уровней глубинности предопределяют изменения физико-химических условий и обусловливают тот или иной минеральный тип руд и зональность рудоотложения. Так, на плутоногенных глубинных месторождениях (Иультинское, Свет-Забытое) из растворов, обогащенных СО,, в условиях высокого давления в относительно закрытой системе, устойчивой температуры и длительного времени формирования образовывались протяженные малосульфидные кварц-вольфрамитовые жилы. В гипабиссальных месторождениях (Тигриное, Учама, Няркинское, Судулюнэ и др.), связанных с вулканогенно-плутоническими комплексами, в условиях более быстрого спада давления и в меньшей степени – температуры происходило удаление из растворов части подвижных компонентов и прежде всего, СО, изменение окислительно-восстановительного потенциала, возрастание роли H₂S, CH₄, образование широкого комплекса минералов со значительной долей сульфидов. И, наконец, наиболее контрастно эти признаки проявились при формировании близповерхностных месторождений (Скалистое, Эльвенейское), имеющих широкий набор минеральных ассоциаций в рудах штокверкового, прожилково-вкрапленного, гнездового типов.

2.2. Термобарогеохимические критерии крупномасштабного прогнозирования скрытого оруденения

Задачей крупномасштабного прогнозирования скрытого оруденения является выделение перспективных площадей (зон, участков), в пределах которых возможно открытие глубинных источников минерального сырья. Термобарогеохимические методы, привлекаемые для этих целей, должны комплексироваться с другими геолого-структурными, минералого-петрографическими, геохимическими и геофизическими способами решения отмеченной весьма сложной задачи. Вместе с тем целенаправленность методов термобарогеохимии достаточно ясна и определяется возможностью выделения площадей с физико-химическими признаками максимального проявления рудообразующих процессов. Очевидно, что эти признаки и являются критериями крупномасштабного прогнозирования. Они могут быть выделены на основании исследования включений в рудных и жильных минералах рудопроявлений, имеющихся на изучаемой площади, или непосредственно во вмещающих породах, если таковые рудопроявления отсутствуют.

Согласно полученным нами данным, такими признаками являются: 1) температурный интервал кристаллизации рудных минералов; 2) максимальное давление среды рудообразования; 3) суммарная флюидоносность вмещающих пород; 4) относительное содержание во флюидах рудообразующих компонентов; 5) относительное содержание во флюидах газов, определяющих миграционную способность металлов; 6) потенциальная энергия рудообразующей системы, определяемая по энергии взрыва соответствующих систем флюидных включений; 7) количество термодинамических барьеров рудообразования. По каждому из этих критериев могут быть построены карты изолиний или проведена оценка любого из обнаруженных критериев на площади конкретных рудопроявлений.

В качестве примера крупномасштабного прогнозирования можно привести результаты термобарогеохимических исследований на одном из золото-полиметаллических проявлений Керчикской площади Ростовской области, проведенных Н. В. Грановской и В. Н. Труфановым [104]. Обнаруженные здесь рудоносные зоны локализуются в терригенноуглеродистой толще каменноугольных отложений Восточного Донбасса и тяготеют к антиклинальным структурам, осложненным тектоническими разрывами, зонами смятия, трещиноватости и дробления пород. Осадочные породы карбона прорваны малой интрузией андезито-базальтов и трахиандезитов, сопровождающейся серией аналогичных силлов, жилами и дайками лампрофиров. В экзоконтактах вмещающие глинистые сланцы и песчаники подвержены интенсивному метасоматическому изменению и превращены в кварц-серицит-карбонат-хлоритовые, кварцсерицитовые, кварц-плагиоклаз-серицитовые метасоматиты, кварцитовидные породы. Эндоконтактовые изменения андезито-базальтов и трахиандезитов выражаются в каолинизации, диккитизации, серици-тизации. Продуктивная золото-полиметаллическая минерализация относится к более позднему гидротермальному этапу, наложенному на первый этап гидротермально-метасоматической переработки по-род. Для рудных гидротермалитов II этапа характерны кварцевые и кварц-карбонатные жилы с пиритом, галенитом, сфалеритом, иногда арсенопиритом, молибденитом и халькопиритом. Формирование руд-ных ассоциаций связано с четырьмя стадиями минералообразования: I-пирит-кварцевой, II – кварц-пирит-сфалеритовой, III – кварц-галенит-пирит-сфалеритовой с халькопиритом и кальцитом, IV – кварц-пирит-карбонатной. Повышенные содержания золота отмечаются преимуще-ственно в рудных агрегатах II и III стадий. Основными задачами проведенных исследований являлись генети-ческая типизация оруденения с установлением эталонных термобаро-геохимических характеристик всех разновидностей вмещающих пород и жильных минералов, выявление информативных признаков золотого оруденения, а также картирование этих признаков с целью прогнозной оценки скрытого оруденения в пределах выделенных рудоносных зон. Исследования прозрачных жильных минералов (кварца, сфалери-та, кальцита) методом гомогенизации первичных флюидных включе-ний позволили определить температурные границы минералообразова-ния дорудной, рудной и пострудной стадий гидротермального этапа, составляющие от 340 до 60°. Подавляющее большинство минералов II и III рудных стадий кристаллизовалось при температурах соответственно 280–250° и 180–230°.

280–250° и 180–230°. Данные гомогенизации хорошо сопоставимы с результатами вакуумной декриптометрии аналогичных проб жильных минералов, характеризующихся максимальным газовыделением при температу-рах от 160 до 300°. Эти же эффекты декриптации разной степени ин-тенсивности наблюдаются в анализах вмещающих пород со следами гидротермально-метасоматических процессов этапа (вкрапленности и прожилков сульфидов, кварца, кальцита). В других случаях среднетем-пературные эффекты отсутствуют или выражены слабо. Таким образом, термобарогеохимическая оценка площади на золо-торудную минерализацию была связана с разбраковкой ореолов про-паривания вмещающих пород по удельному содержанию среднетемпе-ратурных эффектов декриптации и величине энергетических коэффи-циентов интенсивности рулного процесса.

ратурных эффектов декриптации и величине энергетических коэффи-циентов интенсивности рудного процесса. Методика работ заключалась в бурении поисковых скважин по рав-номерной сетке до глубины залегания каменноугольных отложений, андезитов и метасоматитов, отборе проб этих пород из керна скважин, проведении вакуумно-декриптометрических анализов, выделении ти-поморфных среднетемпературных эффектов, расчете F-показателя этих эффектов и его площадном картировании. В соответствующих пробах

определялись содержания Au и других рудных элементов. Глубина отбора проб зависела от мощности палеогенового осадочного чехла и составляла в среднем 80–100 м.

На рис. 2.9 приведены результаты исследований, показаны места заложения поисковых скважин и оконтурены участки с максимальным проявлением среднетемпературного гидротермального процесса, которые в целом совпадают с ореолами повышенных содержаний Au в пробах.



Рис. 2.9. Результаты крупномасштабного термобарогеохимического картирования Керчинского рудопроявления: 1 – номера профилей буровых скважин; 2–5 – места отбора проб со значениями F-показателя среднетемпературных (180–260° эффект декриптации (2 – десятки эрг/моль•град, 3 – единицы эрг/моль•град., 4 – менее единицы эрг/моль•град., 5 – 0); 6 – ореолы максимального проявления среднетемпературного гидротермального процесса; 7 – ореолы повышенных содержаний металлов в пробах Экспрессность вакуумно-декриптометрического метода позволила непосредственно в процессе бурения корректировать первоочередность проведения поисковых работ на том или ином участке площади, что значительно повышало их эффективность. Так, в качестве наиболее перспективных были предложены участки северных флангов Керчикского рудопроявления. Последующие геохимические анализы и результаты глубинного бурения подтвердили правильность предварительной термобарогеохимической оценки.

Следует отметить, что предложенная методика крупномасштабного термобарогеохимического картирования и прогнозной оценки не может дать положительных результатов без комплекса минералого-петрографических, структурно-геологических, геофизических, геохимических исследований и общего представления о генетической модели оруденения.

Вместе с тем более рациональной представляется методика крупномасштабного прогнозирования, по которой отмеченные критерии оцениваются в баллах, а затем составляется одна прогнозная карта по совокупности баллов. В этом случае термобарогеохимические критерии прогнозирования могут быть получены двумя способами:

Первый способ

$$K_1 = T_{pyg} / T_{MH} \cdot 100,$$

где Т_{руд.} – температурный интервал рудного процесса; Т_{мин} – температурный интервал минералообразования;

$$\mathbf{K}_2 = \mathbf{P}_{\text{руд}} / \mathbf{P}_{\text{мин}} \cdot 100,$$

где Р_{руд} – давление среды рудообразования; Р_{мин} – максимальное давление минералообразования;

$$K_3 = L_{pva} / L_{ofm} \cdot 100,$$

где L – флюидоносности рудных минералов; L_{общ} – суммарная флюидоносность вмещающих пород;

$$K_4 = C_{\rm руд.} / C_{\rm общ.} \cdot 100,$$

где С $_{\rm pyd}$ – содержание рудогенных компонентов во флюидах; С $_{\rm oбщ}$ – общая минерализация растворов включений;

$$K_5 = V_{\text{руд.}} / V_{\text{общ.}} \cdot 100,$$

где V_{руд} – количество, газов, определяющих миграционную способность металлов; V_{общ} – общее количество газов во включениях;

где п_{руд.} – количество барьеров рудообразования; N_{общ} – общее количество барьеров кристаллизации минералов.

Общий показатель потенциальной рудоносности площади в данном случае равен сумме частных показателей в баллах, т. е.:

$$K_{pyg.} = K_1 + K_2 + K_3 + K_4 + K_5 + K_6$$
.

Во втором способе за основу принимаются энергетические показатели флюидоносности рудного процесса и общего процесса минералообразования в пределах изучаемой площади. Правомерность такой оценки обуславливается следующими обстоятельствами: во-первых, использованием при определении F-показателя практически всех приведенных выше критериев и, во-вторых, существованием прямой связи между интенсивностью оруденения и F-показателем для значительного числа рудных месторождений. Действительно, согласно формуле (1.9), величина F для любой стадии прямо пропорциональна давлению флюида во включении в момент декриптации, а также количеству выделяющегося газа т. е. флюидоносности образца, и обратно пропорциональна температуре декриптации, близкой к температуре минералообразования. Если отнести суммарный F-показатель рудного процесса, установленный для каждого барьера рудообразования, к общему значению F для всего процесса минералогенеза, то получится коэффициент, характеризующий потенциальную рудоносность данного участка или рудопроявления, т. е.

 $K_{pya} = F/F_{o6ui}$ 100. (2.1) В качестве примера приводим расчет коэффициентов потенциальной рудоносности двумя отмеченными способами, реализованными А. Г. Грановскими и В. Н. Труфановым [19, 100, 104] для Верхне-Згидского и Кадатского месторождений Северной Осетии (табл. 2.3). Оба способа дают примерно равные оценки потенциальной рудоносности объектов: по первому способу К _{руд.} Кадата / К_{руд.} В Згида = 222,8/351,0 = 0,63, по второму К_{руд.} Кадата / К_{руд.} В. Згида = 50,6/73,0 = 0,69.

Таблица 2.3

Сравнительная оценка потенциальной рудоносности месторождений Верхний Згид и Кадат по термобарогеохимическим критериям, балл [100, 104]

Месторождение	Критерий рудоносности									
	К,	К2	К3	К ₄	К ₅	К ₆	Круд.	F _{руд.}	F _{общ}	К _{руд.}
Верхний Згид	52,4	96,2	40,0	3,57	99,2	60,0	351,0	92,0	126,0	73,0
Кадат	27,7	64,3	25,2	1,4	63,9	40,0	222,8	22,0	43,4	50,6

2.3. Термобарогеохимические критерии локального прогнозирования рудных тел

Локальное прогнозирование рудных тел представляет собой наиболее сложную задачу поисковых и разведочных работ. Как и в предыдущем случае для ее решения привлекается комплекс геологических, геохимических и геофизических методов, в числе которых методы термобарогеохимии занимают пока скромное место. Вместе с тем потенциальные возможности этих методов достаточно велики. Среди термо-

барогеохимических критериев локального прогноза в соответствии с полученными нами результатами можно отметить следующие: • положительные аномалии в «ореолах пропаривания», определяемые по величине относительной или абсолютной флюидоносности вмещающих пород;

• локальные максимумы значений энергетического показателя флюидоносности;

• резкие флуктуации температур и давлений на фоне более законо-мерного их изменения по вертикали, устанавливаемые по палеотемпера-

мерного их изменения по вертикали, устанавливаемые по палеотемпературным и палеобарическим градиентам;
увеличение общего числа флюидных включений в единице объема минерала при уменьшении их средних размеров;
повышение концентрации рудообразующих флюидов во включениях в непосредственной близости к рудным телам;

усложнение структуры максимумов газовыделения на декриптограммах и увеличение их амплитуды;
 закономерное изменение соотношений газовых и солевых компо-

нентов содержимого включений, характерное для каждой рудной формации.

Реальное использование этих критериев, как было показано в пре-дыдущих разделах, возможно при условии объемного термобаро-геохимического картирования конкретных участков рудных полей и месторождений.

Рассмотрим более подробно наиболее распространенный способ ло-кального прогнозирования – по ореолам пропаривания вмещающих по-род, выявляемых методами вакуумной декриптометрии.

2.3.1. Основные закономерности строения ореолов пропаривания

Возможность использования декриптометрии минералов для по-исков слепых рудных тел по ореолам околорудных изменений пород в эндогенных месторождениях установлена Н. П. Ермаковым [35]. В на-стоящее время эти методы довольно детально описаны в литературе и широко используются в практике геолого-поисковых работ наряду с другими методами термобарогеохимических исследований. Пневматолитовые и гидротермальные водные, углекислотно-водные

Пневматолитовые и гидротермальные водные, углекислотно-водные и более сложные по составу растворы, циркулирующие в рудовмещаю-щих трещинах и отлагающие в них рудные компоненты, проникают в окружающие породы, вызывая в них интенсивные преобразования и консервируясь в виде вторичных газово-жидких включений в минера-лах вмещающих пород. Таким образом формируются зональные ореолы пропаривания вмещающих пород, границы которых и их структура мо-гут быть выявлены методами вакуумной декриптометрии.

Декриптационная активность минералов в целом увеличивается по мере приближения к рудным телам в отличие от фоновых значений де-криптации пород, не подвергшихся околорудным изменениям. Наиболее важными, с точки зрения поисков оруденения, являются вопросы о фор-ме и размерах ореолов пропаривания и об их соотношениях с размерами и формой рудных тел.

Данные, получаемые при нагревании систем «минерал – флюид» в вакууме, характеризуют температуру газовыделения при декриптации включений, относительное количество флюидной фазы, законсервированной в минералах, пропорциональное объему газовыделения, и ин-тенсивность (энергоемкость) взрыва включений в определенном интервале температур (величина F).

вале температур (величина г).
Используя все три указанные параметра, можно выявить основные закономерности формы и размера ореола пропаривания и оценить возможность обнаружения в пределах него рудного тела:
вокруг рудных тел гидротермального происхождения существуют ореолы пропаривания и температурные ореолы, характеризующие зону проникновения рудообразующих растворов во вмещающие породы и их прогрев;

новения рудообразующих растворов во вмещающие породы и их прогрев;
декриптационная активность пород в пределах выделенных ореолов в целом увеличивается по мере приближения к рудным телам и превышает фоновую в несколько раз (иногда на 2–3 порядка);
структура вакуумных декриптограмм по мере приближения к рудным телам закономерно усложняется и становится полимодальной;
ореолы пропаривания часто имеют зональное строение с разной степенью интенсивности газовыделения в различных зонах;
ореолы пропаривания характеризуются и температурной зональностью, выраженной менее контрастно при общем снижении температур декриптации включений по мере удаления от рудных тел;

 наблюдается обратная зависимость между расстоянием от места отбора пробы в ореоле пропаривания до рудного тела и величиной температурного интервала декриптации включений, причем для гидротермальных месторождений в общем виде эта зависимость может быть математически выражена уравнением $l = b - \alpha \Delta tg$ (где $l - расстояние от места отбора пробы до рудного тела, <math>b - ширина ореола пропаривания, <math>\alpha - коэффициент$ пропорциональности, $\Delta tg - величина температурного интервала декриптации включений);$

• величина ореола пропаривания и суммарные значения F-показа-всличина орсола пропаривания и суммарные значения F-показа-теля зависят от мощности рудных тел, особенностей строения рудо-вмещающей трещины, состава и строения вмещающих пород, скорости движения рудообразующих растворов и их состава. Размеры ореолов пропаривания вокруг рудных тел сравнительно не-велики, редко превышают 150–200 м и основными видами декриптомет-рических поисков следует признать детальные работы масштаба 1:10 000

и крупнее.

Выбор схемы опробования при декриптометрических исследованиях ореолов пропаривания зависит от многих факторов и в целом соответствует требованиям геохимического опробования, поэтому в настоящей работе этот вопрос рассматривать нецелесообразно. Следует отметить только необходимость проведения декриптометрических профилей вкрест простирания рудо-контролирующих структур, так как во многих случаях в непосредственной близости к рудных телам наблюдается резкое снижение декриптационной активности околорудноизмененных пород, вызванное эффектами дросселирования флюидов.

кое силизение декриптиционной ихпивности околорудновляенениях но род, вызванное эффектами дросселирования флюидов. Отбор проб при декриптометрической съемке необходимо проводить по коренным породам штуфным или точечным способом, обычно одновременно с литогеохимическим опробованием. Подготовка проб для декриптометрических анализов (измельчение, сепарация, фракционирование и т. д.) проводится в соответствии с методикой, описанной в разделе 1.2. В табл. 2.4 приведены оптимальные навески и размеры фракций некоторых наиболее распространенных осадочных пород, в которых изучаются ореолы пропаривания.

Таблица 2.4

Наименование породы	Размер фракции, мг	Величина навески, кг
Песчаник кварцитовидный сливной	0,10-0,25	800-1000
Песчаник крупнозернистый	0,50-1,0	200-300
Песчаник среднезернистый	0,25-0,50	150-200
Песчаник мелкозернистый	0,10-0,25	50-100
Алевролит	0,01-0,001	50-100
Песок	0,10-0,50	50-70
Глинистый сланец	0,01-0,001	150-200
Аргиллит	0,01-0,001	100-150
Глина	Менее 0,001	50-100
Известняк	0,25–0,50	300-400
Горючий сланец	0,10-0,25	20-50

Оптимальные навески проб осадочных пород для проведения вакуумнодекриптометрического анализа

2.3.2. Некоторые особенности проведения вакуумно-декриптометрического анализа околорудноизмененных пород

Методика вакуумно-декриптометрического анализа околорудноизмененных пород имеет ряд особенностей, обусловленных большим разнообразием форм вхождения в них флюидных компонентов и разной степенью консервации последних. Согласно многочисленным опубликованным данным [7, 58 и др.], флюидная фаза в системах «минерал – флюид» такого типа может находиться в «свободной» форме (вы-

полнение относительно крупных замкнутых или сообщающихся пор), в виде сорбционных пленок разной степени связанности с минеральным субстратом, в межслоевых пространствах глинистых и им подобных минералов, в виде фазовых флюидных включений и клатратных соединений включений, в форме свободных флюидных радикалов, а также в конституционной (химически связанной) форме, входя в структуру различных минералов. Все эти виды флюидных фаз в условиях нагревания проб в вакууме являются источниками различных газообразных веществ, выделение которых фиксируется на вакуумных декриптограммах. Кроме того, источником газа в условиях анализа несомненно являются реакции термической диссоциации, некоторые твердофазные реакции и, наконец, полиморфные превращения в минералах. Поэто-му одним из важнейших методических требований к проведению вакуумно-декриптометрического анализа представляется предварительное тщательное минералого-петрографическое изучение проб, в ходе которого устанавливается не только вещественный состав образца, но и осуществляется прогноз возможных эффектов газовыделения. Как показывают проведенные нами исследования, газовыделение из проб гидротермально измененных осадочных (особенно тонкодисперсных) пород нередко начинается достаточно интенсивно еще до назревания капсулы с образцом (вакуумная десорбция и дегидратация). Поэтому первой особенностью проведения анализа является регистрация изменения давления в интеграционной камере датчика декриптометра на лен-те самописца в изотермическом режиме (блок нагревателя не включен). те самописца в изотермическом режиме (олок нагревателя не включен). Вторая особенность состоит в последующей работе прибора на низких ступенях скоростей нагревания пробы (5–10 град/мин), что дости-гается соответствующим переключением редуктора в терморегуляторе. Это связано с необходимостью дифференциации разнотипных эф-фектов газовыделения, которые при обычных режимах нагревания (20–25 град/мин) могут накладываться друг на друга.

Третья особенность состоит в том, что во многих случаях из-за значительного несоответствия интенсивности разных эффектов газовыделения (десорбция, термическая диссоциация, взрывы включений и др.) прибор может «зашкаливать» в одних температурных интервалах и в то же время работать на пределе чувствительности в других, что неизбежно приведет к потере важной информации о характере декриптации проб. Чтобы исключить такую возможность, следует проводить анализ в режиме стадийного (ступенчатого) нагревания пробы, т. е. выключать редуктор терморегулятора при появлении интенсивного (аномального) эффекта газовыделения до тех пор, пока это газовыделение не будет компенсировано откачкой. Другим методическим приемом в описанной ситуации является переключение вакуумного крана интеграционной камеры на отверстие большего диаметра. Интересные результаты могут быть получены при многократном нагревании и последующем охлаждении одной и той же пробы без разгерметизации капсулы датчика прибора. Проба нагревается до 100° и охлаждается до комнатной температуры, затем нагревается до 200° и снова охлаждается и т. д. Анализ проводится до полного прекращения газовыделения. Он позволяет фиксировать не только эффекты десорбции газов, но и адсорбционные эффекты, а также выявлять любопытные особенности твердофазовых и межгазовых реакций.

Наконец, немаловажным методическим приемом является сохранение и изучение продуктов возгонки различных веществ, которые зачастую образуются при вакуумной декриптометрии осадочных (особенно углеродсодержащих) пород и зонально отлагаются в верхней части капсулы прибора. Для фиксации и последующего изучения этих веществ целесообразно помещать в капсулу тонкую кварцевую пластинку (или разрезанную вдоль кварцевую трубку), которую удобно затем использовать как «тест-объект» для различных видов анализов (спектральный, электронно-микроскопический, рентгеновский и др.).

2.3.3. Особенности интерпретации вакуумных декриптограмм околорудноизмененных пород

Интерпретация вакуумных декриптограмм околорудноизмененных пород сопряжена с определенными трудностями, обусловленными неодинаковой природой эффектов газовыделения и конвергентностью признаков, влияющих на вариационно-статистические параметры гистограмм. Тем не менее можно сформулировать ряд общих признаков такой интерпретации, использование которых в большинстве случаев дает возможность расшифровать даже достаточно сложные, полимодальные декриптограммы. К числу таких принципов относятся следующие:

• симметричная форма эффектов газовыделения, характеризующихся малыми значениями коэффициентов асимметрии, эксцесса и среднего квадратичного отклонения, свидетельствует об их принадлежности к относительно замкнутым системам фазовых флюидных включений с высокими коэффициентами заполнения, декриптация которых протекает по механизму развития цепной реакции, что и обусловливает близкое к нормальному закону распределение ΔР по ΔТ;

• «скошенность» эффектов газовыделения вправо (A_s<0) или влево (A_s>0) по температурной шкале . связана с неравномерным нарастанием или снижением интенсивности поступления газа в капсулу прибора, что обусловлено обычно явлениями декриптации клатратных соединений включений (например, выделение межслоевой или цеолитовой воды);

• островершинная форма эффектов на термобарических кривых свидетельствует о газовыделении, связанном с процессами полиморфных превращений в минералах (эксцесс положительный); • плосковершинная форма эффектов (эксцесс отрицательный) образуется в тех случаях, когда причиной газовыделения является термическое разложение минерала; если термически неустойчивый минерал находится в пробе в виде примеси, такой плосковершинный эффект по мере проведения нагревания постепенно завершается нисходящей плавной ветвью кривой, а в случае преобладающего количества этого минерала эффект обычно не завершается;

• кривые декриптации с эффектами сигмоидного характера представляют собой наиболее сложный случай для интерпретации результатов анализа. Кривые такого типа могут быть обусловлены явлениями десорбции из-за неодинаковой и неравномерной энергии связи молекулярных слоев растворов с поверхностью минерала. Например, по данным А. М. Блоха [8], энергия десорбции первого слоя воды равна 69,1 КДж/моль, а пятого – 41,5 КДж/моль. Весьма различной является также теплота смачивания минеральных частиц, которая может варьировать от 2,1 до 150 Дж/г для глинистых минералов. Важно отметить, что явления десорбции в вакууме обычно происходят при сравнительно низких температурах – до 100–120°. Вместе с тем сигмовидная форма кривых может быть связана с интерференцией (наложением) разнородных эффектов газовыделения. Наконец, одной из возможных причин их появления выступает декриптация близкородственных систем фазовых флюидных включений, имеющих, например, одинаковое заполнение, но резко различающиеся размеры;

 частным, но весьма характерным типом эффектов декриптации является сдвоенный (двувершинный) вид пиков на термовакуумных кривых. Он, как правило, обусловлен взрывами сингенетичных разнонаполненных фазовых включений, захваченных в процессе роста минералов из «кипящих» (гетерогенных) флюидов.

2.3.4. Обработка данных вакуумно-декриптометрического опробования околорудноизмененных пород

Обработка данных декриптометрического опробования ведется методами, близкими к используемым при литогеохимической съемке. При наличии большого числа данных возможна статистическая обработка результатов анализов с целью определения аномальной и фоновой декриптационной активности пород.

криптационнои активности пород. Как уже говорилось выше, интенсивность пропаривания зависит от количества флюидной фазы, блокированной в минералах вмещающих пород в виде вторичных включений. Рассматривая вакуумную декриптограмму, можно считать, что относительное количество газовыделения при декриптации систем включений пропорционально их количеству в навеске минерала и характеризуется величиной площади декриптограммы. Таким образом, декриптационная активность образца будет склады-ваться из суммы значений F-показателя, обусловленных газовыделени-ем в результате обезвоживания минералов, взрыва газово-жидких вклю-чений, фазовых переходов и термического разложения проб. Установив фоновое значение F в данном районе, можно выделять аномальные участки с его повышенным или пониженным значением.

Кроме того, установив методом гомогенизации температурный интервал, связанный только с декриптацией включений, образовавшихся при пропаривании пород, можно оценивать результаты анализов только по F для этого интервала.

При статистической обработке данных декриптометрического опробо-вания в пределах отдельного интервала температур (или нескольких интер-валов) определяется средняя арифметическая декриптационная активность валов) определяется средняя арифметическая декриптационная активность по всему участку в относительных единицах и при необходимости – дис-персия признака и среднее квадратичное отклонение фона взрываемости. Определение аномалий и фоновых значений декриптационной ак-тивности пород можно делать графически, используя кумулятивную

кривую для установления среднего значения фона и среднего квадратичного отклонения.

Значительно чаще в практике геолого-поисковых работ вкрест про-стирания рудных зон отбираются пробы по серии профилей по данным декриптометрических анализов проводятся изолинии одинаковых зна-чений F. Таким образом отрисовывается конфигурация ореолов пропа-ривания пород и форма рудного тела.

Особую важность при поисках слепых рудных тел представляет со-поставление данных декриптометрических исследований ореолов про-паривания и первичных геохимических ореолов вокруг рудных тел. Обычно во вмещающих породах на расстоянии нескольких десятков метров от рудных жил устанавливаются ореолы пропаривания, иногда сопоставимые с первичными геохимическими ореолами. Разница между декриптометрическим и геохимическим методами изучения ореолов заключается в том, что первый отражает количество и температуру заключается в том, что первый отражает количество и температуру включений минералообразующих растворов в минералах пород, а вто-рой – наличие во вмещающих породах рудных продуктов (индикаторов) минералообразования. При наличии в рудообразующих растворах таких высокоподвижных элементов, как йод, мышьяк, ртуть, геохимический ореол может совпадать с ореолом пропаривания. Для проведения комплексного декриптометрического и геохими-ческого изучения первичных ореолов вокруг рудных тел необходим отбор проб из одной точки (по методике, описанной ранее) на декрип-тометрический и спектральный анализ. По результатам анализов строятся совмещенные декриптометричес-кие и геохимические профили, где по оси абсцисс накладывается расстояние между пробами по профилю и наносится геологическая си-

туация, а по оси ординат – либо суммарная декриптационная активность (F) проб, либо декриптационная активность в конкретном интервале температур и концентрации химических элементов в логарифмическом масштабе. Обычно и качестве используемых элементов берутся только типоморфные элементы, характерные для данного типа оруденения и минерала. I Целесообразно вместо выражения изменения содержания отдельных элементов использовать графики мультипликативных геохимических аномалий, получаемых путем перемножения в каждой пробе абсолютных содержаний вышеупомянутых типоморфных элементов, что равноценно сложению логарифмов их содержаний. Таким образом, мультипликативная кривая является основным выразителем геохимических аномалий для их сравнения с декриптометрической кривой. В случае площадных исследований данные анализов используют-

В случае площадных исследований данные анализов используются для построения декриптоизолиний и изолиний мультипликативных содержаний химических элементов. Примеры использования декриптометрических исследований ореолов пропаривания для решения конкретных поисковых задач приведены в литературе, в том числе в ряде работ Н. П. Ермакова и других авторов [27, 35, 79, 99].

Авторами данной работы результаты декриптационных и геохимических исследований ореолов пропаривания использовались для сравнительной оценки перспективности слепых рудных тел на различных горизонтах редкометальных и полиметаллических месторождений Верхний Згид, Архон, Холст, Джимидон и некоторых других объектов Северного Кавказа. В качестве примера приводим результаты термобарогеохимического изучения ореолов пропаривания на Восточно-Джимидонском полиметаллическом месторождении Горной Осетии (рис. 2.10) по данным А. Г. Грановского [9]. При вакуумно-декриптометрическом изучении ореолов пропаривания вокруг рудных тел на горизонтах штолен № 3, 4, 45 выявлены следующие закономерности:

1) на вакуумных декриптограммах фиксируются три устойчивых максимума эффектов газовыделения в интервалах температур 60–180°, 250–320 и 450–600°, причем наиболее информативным является среднетемпературный максимум, отвечающий условиям формирования продуктивных минеральных ассоциаций;

2) значительное увеличение максимумов декриптации в интервале температур 250–320° отмечается на расстоянии до 30–40 м от рудных тел, а в пределах минерализованных зон наблюдается скачкообразное снижение температуры взрыва включений;

высокотемпературные максимумы декриптации (450–600°) обусловлены процессами регионального метаморфизма (метасоматоза) вмещающих пород и не обнаруживают заметной корреляции с оруденением;

 4) низкотемпературные эффекты декриптации (60–180°) заметно возрастают при переходе от нижних к верхним горизонтам месторождения;



Рис. 2.10. Термобарогеохимическая характеристика ореолов пропаривания вмещающих пород вокруг рудных тел на горизонте штольни № 3 Восточно-Джимидонского полиметаллического месторождения; Т_{1,2} – температуры максимумов декриптации включений; СО₂/H₂O – газовые отношения во ключениях; F – показатель флюидоносности; Č – интенсивность околорудных изменений; 1 – рудные тела; 2 – ореол пропаривания; 3 – точки опробования

5) показатель флюидоносности F четко коррелирует с интенсивностью околорудных изменений пород и масштабами оруденения, достигая максимальных значений в рудных телах;

6) по данным газово-хроматографических анализов отношение CO_2/H_2O имеет максимальное значение (0,55) на расстоянии 3–5 м от зальбан-дов рудных тел, резко уменьшается в самих рудных зонах (до 0,15) и посте-пенно снижается до фоновых значений в ореолах пропаривания.

Отмеченные закономерности могут служить четкими термобарогеохи-мическими критериями локального прогнозирования скрытого полиметаллического оруденения в кристаллических сланцах горной Осетии. Рассмотрим далее возможности использования методов термобаро-

геохимии для локального прогноза скрытого оруденения.

2.3.5. Полиметаллические месторождения Северной Осетии

В качестве примера рассмотрим возможности применения результатов исследований флюидных включений для локального прогнозиро-вания оруденения на Архонском, Верхне-Згидском и Восточно-Джими-донском месторождениях по данным А. Г. Грановского [19] и В. Н. Тру-фанова [99]. Архонское и Верхне-Згидское месторождения принадлежат к классическим полиметаллическим объектам Садонского типа, Восточно-Джимидонское – относится к недавно открытым гидротермально-метасоматическим проявлениям, локализующимся преимущественно в

древних кристаллических сланцах горной Осетии. Рудные тела Архонского и Верхне-Згидского месторождений раз-мещаются в палеозойских гранитах и нижнеюрских альбитофирах и представляют собой крутопадающие жилы северо-восточного простирания, прослеженные горными выработками до глубины более 1 км от поверхности. По составу руд Верхне-Згидское месторождение относится к существенно полиметаллическому типу. Архонское – полиметаллическому с пирротином.

Для рудных тел характерна четко выраженная фациальная и поли-асцендентная минералогическая зональность, проявляющаяся в закономерной смене дорудных (пирито-кварцевых), рудных (кварцево-полиме-таллических, карбонатно-полиметаллических) и пострудных (карбонатных и карбонатно-баритовых) минеральных ассоциаций.

Исследование флюидных включений в минералах, отобранных по разрезам рудных жил Архонского и Верхне-Згидского месторождений, обнаруживает значительные колебания в их составе, форме, размерах и количестве в зависимости от глубины минералообразования. В кварце и сфалерите кварцево-галенито-сфалеритовой стадии минерализа-ции наблюдается общее уменьшение размеров включений до 2–3 мкм и увеличение их количества в 1 мм³ минерала с 1,8–10⁵ до 8,5–10⁶ единиц от нижних к верхним горизонтам. Кварц рудовмещающих гранитов обычно содержит 1,4чб,5·10⁵ ед/мм³ включений. Изменение количества и размеров включений происходит неравномерно как по падению, так и по простиранию рудных тел. Максимальное количество включений и минимальные их размеры фиксируются в минералах из участков с наибольшей концентрацией рудного вещества и приближенных к рудоподводящим тектоническим нарушениям.

Результаты химических анализов тройных водных вытяжек из кварца кварцево-полиметаллических стадий показывают, что остаточные минералообразующие растворы характеризуются слабощелочной и лишь отчасти слабокислой реакцией (pH 6,2–3,4 при 20°). Преобладающими катионами в составе растворов являются Ca²⁺, K⁺, Na⁺ и Mg²⁺. Анионная часть вытяжек представлена преимущественно ионами HCO³⁺ с подчиненными концентрациями Cl⁻ и SO₄²⁻. Таким образом, растворы газово-жидких включений в кварце продуктивных стадий рудообразования характеризуются натриево-калиево-кальциевым, сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатным составом.

Криометрические исследования индивидуальных включений в кварце, находящемся в ассоциации с галенитом и сфалеритом, показывают, что температура замерзания их содержимого колеблется от (-35°) до (-24°), а температура полного оттаивания составляет (-1) – (-5°). Суммарная минерализация раствором, судя по исчезновению последнего кристаллика криогидрата, составляет 1,5–7,7 весовых процентов и закономерно увеличивается по разрезам жил снизу вверх. В составе газов включений доминирует CO₂, причем отношение CO₂/H₂O также увеличивается при переходе от нижних к верхним горизонтам месторождений.

Образование кварца и пирита дорудной кварцево-пиритовой стадии минерализации, по данным метода гомогенизации, происходило в интервале температур 340–270° и давлений 74–50 МПа. Характерным для кварца является форма вакуумных криптограмм, представляющих собой двухмодальные кривые эффектов декриптации, интенсивно возрастающих в области 200–300° и менее интенсивно при 300–400°, что связано с взрывом первичных и первично-вторичных включений, гомогенизация которых наблюдается при 260–330°.

Минералы продуктивных кварцево-полиметаллических стадий рассматриваемых объектов образовались в интервале температур 300–100° и давлений 50–20 МПа. На декриптограммах кварца, сфалерита, галенита этой ассоциации отмечаются интенсивные максимумы газовыделения в интервале 180–340°, соответствующие гомогенизации включений при 210–260°. Пострудные, преимущественно карбонатные и баритовые, ассоциации характеризуются температурой гомогенизации включений в кальците 100–160°, барите – 80–110° и давлением 10–30 и 8–20 МПа соответственно. В изученных месторождениях наблюдается тенденция к увеличению с глубиной температуры и давления образования минералов. Палеотемпературный и палеобарический градиенты для месторождения Верхний Згид составляют 6–12° и 0,6–1,5 МПа на 100 м, Архон – 5,8–15° и 1– 3 МПа на 100 м (рис. 2.11).

Сопоставление результатов термобарических исследований одностадийных образований, отобранных по вертикальным разрезам рудных жил, свидетельствует о существовании в период формирования оруденения, наряду с закономерным и в общем незначительным уменьшением температуры и давления с уменьшением глубины, локальных участков с резким падением термобарических параметров, составляющих 20–40° и 5–12 МПа на 100 м [99]. Так, на Верхне-Згидском месторождении такие перепады давления и температуры отмечаются несколько выше второго и ниже девятого горизонтов (рис. 2.12), на Архонском – ниже штольни Архон и на нижних горизонтах (рис. 2.13). С этими зонами связано наиболее богатое оруденение. Показательно, что для этих же участков определены максимальные значения энергетического показателя флюидоносности F.

Значительное число пересечений (от 6 до 15 рудных тел) на глубину более 1000 м таких месторождений, как Верхний Згид, Архон и ряда рудопроявлений рассматриваемого района, позволило проследить направление изменения температуры и давления по их вертикальным и горизонтальным разрезам и тем самым определить направление движения гидротермальных растворов (см. рис. 2.12). Изолинии палеотемператур образования минералов и продуктивной стадии минерализации, построенные для рудных жил этих месторождений, располагаются вкрест направления движения растворов и показывают пространственное положение одностадийных минеральных ассоциаций в палеотемпературном поле в пределах рудных жил.

Конфигурация термоизолиний, показанных на рисунках, свидетельствует о закономерном повышении температуры гомогенизации включений в кварце и сфалерите рудных стадий с увеличением глубины минералообразования и в приближении к рудоподводящим тектоническим нарушениям. Для месторождений Верхний Згид и особенно Архон наблюдается отчетливо выраженное склонение изотерм к северо-восточным флангам жил и тем самым фиксируется ориентировка изотермических зон под углом к их современной поверхности. Указанные особенности температурного поля позволяют прогнозировать распространение одностадийных минеральных ассоциаций на разных флангах месторождений и на глубину.



Рис. 2.11. Значения давления и температуры образования минералов продуктивной стадии формирования по разрезу Главной жилы месторождения Верхний Згид; 1 – аргиллиты (юра, тоар); 2 – осадочно-вулканогенные породы (нижний лейас); 3 – базальный горизонт осетинской свиты; 4 – граниты



Рис. 2.12. Термобарогеохимический разрез Верхне-Згидского полиметаллического месторождения: а – изолинии распределения температур на вертикальной проекции Главной рудной жилы; б – графики изменения температуры (Т), давления (Р), минерализации расторов включения (Σ), содержания свинца и цинка (С) в вертикальном разрезе месторождения; 1 – наносы; 2 – граниты; 3 – альбитофиры; 4 – базальный горизонт осетинской свиты; 5 – тектонические нарушения; 6 – горные выработки; 7 – изолинии температур рудообразования; 8 – направление движения флюидов; 9 – точки опробования



Рис. 2.13. Термобарогеохимический разрез Архонского полиметаллического месторождения: слева – изолиния распределения температур на вертикальной проекции жилы «Южная», справа – графики изменения температуры (Т), давления (Р), минерализации растворов включений, содержания свинца и цинка (С) в вертикальном разрезе месторождения: 1 – граниты; 2 – тектонические нарушения; 3 – горные выработки; 4 – изолинии температур рудообразования; 5 – направление движения флюидов; 6 – точки опробования

2.3.6. Баритовые месторождения

В междуречье Белая–Лаба, входящем в состав барито-полиметаллического рудного пояса Северного склона Большого Кавказа [99], известно около 30 баритовых месторождений и рудопроявлений жильного и стратиморфного типов. Они локализуются в палеозойских гранито-гнейсах, кристаллических сланцах, вулканогенно-осадочных образованиях и известняках триаса, приурочены к выступам древнего кристаллического фундамента, обрамленным мезозойскими осадочными отложениями, и имеют меридиональную ориентировку баритовых жил и рудоносных зон. Наиболее крупное и изученное Н. В. Грановской [20] Белореченское месторождение расположено в пределах Даховской горстантиклинали Адыгейского поднятия и сложено крутопадающими баритотовыми жилами протяженностью в сотни метров и мощностью до 4 м, локализованными в гранито-гнейсах. Барит ассоциирует с кальцитом, галенитом, флюоритом, кварцем, анкеритом, сфалеритом, стронцианитом, пиритом, халькопиритом и марказитом. Образованию баритовой минерализации предшествовало формирование кварцевых, анкеритовых и кальцитовых жил, развитых преимущественно на глубоких горизонтах месторождения.

Термобарическими анализами, включающими гомогенизацию газово-жидких включений и вакуумную декриптометрию, изучено более 400 проб различных жильных минералов, а также вмещающих оруденение пород. Полученные характеристики имеют много общего для сходных минералов соответствующих генераций и стадий из разных жил и проявлений. Первичные включения в дорудном кварце, широко проявленном на большинстве объектов, содержат до 25 % газовой фазы и гомогенизируются при 220–340°. В сфалерите анкеритовой стадии присутствуют газово-жидкие включения (г:ж=1:4) с температурами гомогенизации 220–280°, а анкериты этой стадии характеризуются вакуолями с варьирующими фазовыми соотношениями и температурами гомогенизации от 60 до 240°. Кристаллы кальцита из собственно кальцитовых жил содержат первичные зонально расположенные газовожидкие включения, гомогенизирующиеся при 60–140°, а также жидкие вакуоли.

Бакуоли. Температуры гомогенизации в жидкую фазу нормальных первичных вакуолей составляют для баритов первой генерации 140–200°, второй – 7–110°. В барите-III встречены только жидкие включения. Особенностью массивных шестоватых баритов и центральных зон монокристаллов является наличие большого количества вторичных и первично-вторичных аномальных включений с температурами гомогенизации до 280–300°. Зональные ромбоэдры кальцита-I баритовой стадии и кубические

Зональные ромбоэдры кальцита-І баритовой стадии и кубические кристаллы желтого флюорита содержат первичные газово-жидкие включения, гомогенизирующиеся соответственно при температурах 110–140 и 90–120°. А жидкие вакуоли в самых поздних кальците-П, стронцианите, целестине указывают на их кристаллизацию из охлажденных растворов.

На типоморфных декриптограммах изученных минералов (рис. 2.14–2.15) многомодальной конфигурации отмечается газовыделение в интервале температур от 20 до 600°. Максимумы декриптации в низко- и среднетемпературной области связаны с растрескиванием соответствующих первичных и вторичных включений. Газовыделение при температурах выше 400°, как правило, связано с разрушением минералов по спайности, термическим разложением карбонатов (или их примесей); а для кварца при 570–580° – с высвобождением содержимого включений за счет изменения объема при полиморфном превращении.



Рис. 2.14. Типоморфные вакуумные декриптограммы минералов кварцевой, анкернтовой и кальцитовой стадий формирования Белореченского месторождения: 1 – кварц; 2 – анкерит; 3 – халцедон; 4 – кальцит



Рис. 2.15. Типоморфные вакуумные декриптограммы минералов баритовой стадии формирования Белореченского месторождения 1 – барит I; 2 – барит II; 3 – флюорит; 4 – кальцит

Химические анализы тройных водных вытяжек из включений показали, что в составе минералообразующих растворов присутствуют Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻ с различными количественными соотношениями для минералов различных стадий. Включения в продуктивном барите характеризуются кальциево-натриевым бикарбонатно-хлоридным составом. Концентрация солей, по данным криометрических исследований составляет 7–14 вес. % (в эквивалентах NaCl) и уменьшается по мере кристаллизации барита. Особенностью газового состава включений в минералах является общее понижение CO₂ от более ранней кварцевой к более поздней баритовой стадии и увеличение CO, NH₃, CH₄ в сульфидных парагенезисах (рис. 2.16).



Рис. 2.16. Диаграммы газового состава флюидных включений в минералах баритовой (1), карбонатной (2) и кварцевой (3) стадий формирования Белореченского баритового месторождения. Фигуративные точки анализов минералов: 4 – барита; 5, 11 – кальцита; 6, 12 – кварца; 7 – флюорита; 8 – галенита; 9 – анкерита; 10 – сидерита

Одной из важнейших характеристик условий кристаллизации минералов баритовых месторождений является давление в минералообразующем гидротермальном растворе, значения которого приводятся с учетом минерализации растворов включений (1.5 вес. %), максимального содержания в них CO₂ (2,6 вес. %) и использованием данных В. Б. Наумова, С. Д. Малинина [69], С. Такеноучи, Дж. К. Кеннеди [97] по растворимости CO₂ в растворах NaCl и CaCl₂ и оцениваются величинами 30–40 МПа. Этот интервал давления согласуется и с геологическими данными, так как наличие друзовых и жеодовых текстур в баритовых жилах указывает на глубину их формирования в 1–2 км, что отвечает литостатическому давлению в 25–50 МПа, а в открытых полостях тектонических трещин – гидростатическому давлению 15–20 МПа.

Проведенный комплекс термобарогеохимических исследований показывает, что образование жильного баритового оруденения в данном районе происходило при температурах 200–600° и давлении ниже 40 МПа из кальциево-натриевых бикарбонатно-хлоридных растворов и регулировалось режимом серы и кислорода, концентрацией кальция, влияющей на растворимость барита, снижением температуры и изменением концентрации растворов при резкой смене давлений и потерях CO₂ в трещинных зонах.

Типоморфные признаки баритов, характеризующие условия их генезиса, представлены для ранней и поздней продуктивных генераций соответственно: температурами гомогенизации первичных включений – 140–200° и 60-110°; фазовым составом включений (г:ж, %) – 10–15:90- 85 и 5–7:95-93 соответственно, концентрацией солей в растворах включений (в эквивалентах NaCl – 11 –14 и 7–8 вес. %; отношением Ca²⁺/Na⁺ в водных вытяжках – 0,1–0,94 и 0,98–3,08; температурами декриптации – 100–200° и 40–100°; для баритов из парагенезисов с галенитом отмечается повышенное содержание CO, NH₃, CH₄ во включениях по отношению к сумме других газов.

⁴Наиболее интенсивная кристаллизация барита протекала при 160–180° и 70–90°, при резком уменьшении относительного количества CO₂, с образованием массивных текстур и длинношестоватых структур, первично-вторичных аномальных включений, кристаллических индивидов, оформленных наиболее плотно упакованными гранями (сочетание ромбических призм {110} и {011} с незначительным развитием второго пинакоида).

Закономерное распределение типоморфных признаков минералов в пространстве и их вертикальная зональность на эталонном объекте дает возможность определить степень эрозии малоразведанных баритовых жил.

На рис. 2.17 показана наиболее контрастно проявленная палеотемпературная зональность эталонной жилы 146 Белореченского месторождения. При общей вертикальной направленности смены термоизолиний погружение последних на северном фланге рудного тела соответствует положению нижней границы экранирующей толщи глинистых сланцев, а волновые изгибы коррелируют с пересекающими основную жилу рудораспределяющими тектоническими структурами.



Рис. 2.17. Изолинии температур гомогенизации включений в баритах жилы 146 Белореченского месторождения на продольной вертикальной проекции: аргиллиты (нижняя юра); 2 – гранитоиды (верхний палеозой);
 - контуры распространения баритовой минерализации; 4 – точки опробования; 5 – линии пересечения с другими жилами; 6 – линии сопряжения с апофизами; 7 - линии резкого изменения простирания; 8, 9 – изолинии температур гомогенизации включений для баритов первой (8) и второй (9) генерации

Возможность применения термометрических характеристик баритов для оценки уровня среза баритовых жильных тел проверена на хорошо разведанных жилах Белореченского месторождения (рис. 2.18). Для баритов первой генерации максимальные значения температур гомогенизации составляют 190–200°, а минимальные – 140°. При сравнении $T_{\rm гом}$ для проб одних и тех же гипсометрических уровней оказывается, что для быстро выклинивающихся жил они являются наибольшими. Причем если проследить изменчивость температур для данного фрагмента Белореченского месторождения, то с запада на восток (по мере приближения к нижнеюрским глинистым породам) наблюдается их общее снижение. Так, для образцов из жил 42, 4, 30, 146, отобранных по штольне 12, средние $T_{\rm гом}$ соответственно сменяются от 190 до 140°.



Рис. 2.18. Схематический геологический разрез Белореченского месторождения и графики изменения температур гомогенизации включений в баритах по разрезу рудных жил: 1 – четвертичные отложения; 2 – аргиллиты; 3 – известняки; 4 – гранито-гнейсы; двуслюдяные гнейсы, ортоамфиболиты; 5 – граниты; 6 – контакты пород; 7 – разрывные нарушения; 8 – листвениты; 9–11 – гидротермальные жилы соответственно баритовые, анкеритовые, кальцитовые; 12–15 фигуративные точки анализов баритов из жил 146, 30, 4, 42, 16 – горизонты штолен

По совокупности всех имеющихся прямых и косвенных признаков богатого баритового оруденения можно рекомендовать к дальнейшей разведке глубокие горизонты северо-восточных флангов Белореченского месторождения, скрытые под нижнеюрским осадочным чехлом, и проведение детальных поисков на его Даховском участке, а среди других малоразведанных проявлений Белореченско-Лабинского района считать наиболее перспективными Черношаханское и Капустинское. Особенности газово-жидких включений в баритах жильных месторождений Кавказа могут быть эффективно использованы как в генетических построениях, так и при решении поисково-оценочных задач.

2.4. Методика расчета предполагаемых глубин формирования месторождений по термобарогеохимическим данным

Принципиальная возможность применения термодинамических критериев для оценки глубины формирования месторождений полезных ископаемых базируется на теоретических расчетах энергетического баланса в верхних зонах земной коры, экспериментальных исследованиях парагенетических ассоциаций минералов, геофизических данных и результатах изучения флюидных включений в минералах. В наиболее общем виде решение задачи методами термобарогеохимии представляется достаточно тривиальным: если известна палеоструктура энергетического поля в каком-то определенном фрагменте земной коры и имеется достаточное число температурных или барических «реперов», то реконструкция геологической обстановки на период образования месторождения и дальнейшее определение «величины эрозионного среза» представляет собой составление простейшей математической модели с использованием ограниченного числа переменных величин и эмпирических коэффициентов.

Так, например, зная палеотемпературный градиент в тектонической зоне, вмещающей жильное рудное тело, и определив интервалы температур кристаллизации минералов, сингенетичных данному месторождению, можно с достаточно высокой степенью точности оценить глубину его формирования с учетом конкретной геологической ситуации.

Кой ситуации. К такой же упрощенной схеме сводится и методика расчета глубин образования эндогенных месторождений, основанная на парагенетическом анализе минеральных ассоциаций и экспериментально установленных полях устойчивости природных минеральных систем. По-видимому, нет необходимости доказывать, что подобные про-

По-видимому, нет необходимости доказывать, что подобные простые задачи и их решение составляют не правило, а редкое исключение в реальной геологической обстановке. В действительности проблема чрезвычайно усложняется целым рядом ограничений, вынужденных допущений, высокой разнородностью термодинамических параметров в пространственно-временных координатах, возможностью альтернативных решений. Поэтому реконструкция термобарометрических параметров среды минералообразования составляет лишь первый этап в установлении глубины формирования месторождения. Необходима разработка таких важнейших критериев глубинности, как палеотемпературный и палеобарический градиенты.

Как известно, современный нормальный геотермический градиент в разных геологоструктурных типах земной коры неодинаков и варьирует от 0,8–1,0 град/100 м на щитах до 3,0–3,5 град/100 м в пределах впадин, заполненных осадочными породами. В тектонически активизированных зонах, областях активной вулканической деятельности и на участках с нарушенным геотермическим полем градиент может достигать 10–12 и даже 15 град/100 м. Естественно, что для расчета глубины формирования эндогенных месторождений использование современного геотермического градиента неправомерно и необходимо определение его значений для периода развития процессов минералообразования.
В методическом плане это означает проведение сравнительного палеотемпературного анализа в определенных геоструктурных зонах по сингенетичным минеральным парагенезисам, расположенным, например, на разных гипсометрических уровнях в пределах рудного поля или зоны рудообразования. В этом случае, как показывает имеющийся фактический материал, на вакуумных декриптограммах наблюдается симбатный сдвиг модальных значений температур декриптации разновременных систем включений в сторону более высоких температур по мере увеличения глубины эрозионного среза месторождения. По величине этого сдвига Δtg и расстоянию между точками отбора проб ΔH можно определить величину палеотемпературного градиента $t_{\mu} = \Delta tg/\Delta H$ (в расчете на 100 м глубины эрозионного среза).

Еще более сложным представляется расчет палеобарических градиентов, так как общая величина давления в среде минералообразования есть функция нескольких переменных величин. Наиболее существенные вклады в общие давления вносятся гидростатическим давлением, стрессовыми нагрузками (давление напора), парциальными давлениями газов и той частью литостатического давления, которая передается через минеральный каркас на заключенный в породе флюид:

$$P_{\text{MUH}} = P_{\text{FUH}} + P_{\text{JUT}} + P_{\text{TAP}} \pm P_{\text{CTP}}$$
(2.2)

Относительная доля каждого из этих вкладов различна в зависимости от конкретных геологических условий – литологического состава пород, глубины формирования месторождения, температуры процесса, состава газов и т. п. Так, например, для осадочных формаций теоретические расчеты и непосредственные замеры давлений в глубоких скважинах показывают, что на глубине до 500 м пластовые воды в своем движении подчиняются гидрогеологическим закономерностям и перемещаются как свободные, гравитационные:

$$P_{\rm MHH} = H \gamma_{\rm sc} + P_{\rm a}, \qquad (2.3)$$

где H – глубина; Р_а – атмосферное давление; Нү_ж – объемный вес жидкости. В интервале глубин 0,5–6 км находится так называемая зона пере-

В интервале глубин 0,5–6 км находится так называемая зона переходных давлений, где они по абсолютным давлениям ниже литостатических, но выше гидростатических:

$$\mathbf{P}_{\mathrm{rug}} < \mathbf{P}_{\mathrm{muh}} < \mathbf{P}_{\mathrm{nut}} \tag{2.4}$$

Разница между давлением растворов и гидростатическим давлением может достигать 250–300 МПа на глубину в 1000–1200 м. Ниже 4–6 км начинается зона литостатических давлений, где породы сильно уплотнены и заключенные в них растворы несут барические нагрузки, определяемые в основном суммой

$$P_{\text{лит}} + P_{\text{пар}} \pm P_{\text{стр}}$$
(2.5)

Величина $P_{_{\rm пар}}$ зависит от состава газов и температуры флюида. Так, при содержании в растворе 20 % вес. СО $_2$ и температуре 250° парциальное давление превышает 100 МПа.

Стрессовые давления могут быть и положительными и отрицательными, т. е. частично повышать или снижать общую нагрузку на флюид, о чем в свое время писал А. Г. Бетехтин [6]. По данным Ф. Берга [5], Р. Аффена и А. Жессопа [132], на глубине до 10 км в результате стрессовых давлений барическая нагрузка может кратковременно возрастать на 600-700 МПа или снижаться до -130 МПа. Выполненные расчеты показали, что с учетом пластического перетекания вещества максимальное снижение давления, которое можно ожидать в «швах» вертикально перемещающихся блоков для средних частей коры, достигает 80 МПа, а в более глубинных зонах 200-250 МПа. Специальные исследования, проведенные В. Н. Труфановым о роли вакуума в процессах эндогенного минералообразования показали, что при определенных условиях (α→β трансформация кварца, мгновенное раскрытие трещин, эффекты дросселирования флюидов и др.) давление в зонах минерализации может кратковременно снижаться до п·10⁻⁵ Па (рис. 2.19).

Для изверженных и метаморфических пород давление среди минералообразования в случае небольших глубин и присутствия свободно сообщающихся пор и трещин определяется теми же составляющими, что и для осадочных формаций, причем вследствие большей прочности связей между зернами, минералом граница преимущественно гидростатических барических нагрузок снижается до глубины 1,0–1,5 км.

Для замкнутых поровых систем давление равно сумме P_{пар} + P_{лит}. т. е. зависит от температуры и состава газов и от той части общего веса выше лежащих пород, которая передается на флюид через минеральный каркас. Теоретически показано [4], что эта часть литостатического давления равна:

$$P_{\rm max} = q / [1 + 1/\delta (1/K_{\rm r} + e_0/K_{\rm w})], \qquad (2.6)$$

где $P_{\text{лит}}$ – часть литостатического давления, передаваемого на флюид; q – нагрузка пород; б – коэффициент уплотнения породы; K_r – модуль объемной снижаемости минеральных частиц породы; $K_{\#}$ – модуль объемной снижаемости флюида; e_0 – коэффициент пористости.

Если принять, что для плотных пород е $_0$ =0,25, б= 0,001 см²/кг, K_г = 10⁵ кг/см² и K_ж = 10⁴ кг/см², то P_{лит} =q/1,04 = 0,96q.



Рис. 2.19. Возможные случаи возникновения вакуума в эндогенных рудообразующих системах: а – в тектонических трещинах сложной конфигурации при смещении блоков пород; б – в полостях отслоения и обрушения внутри камерного пегматита; в-г – в трещинах контракции при остывании штоковидных магматических тел; д – в системах пересекающихся трещин. Условные обозначения: 1 – глинистые сланцы; 2 – зоны минерализации; 3 – вулканиты; 4 – кварцевая жила; 5 – граниты; 6 – аплиты; 7 – письменный гранит; 8 – блоковый пегматит; 9 – серно-колчеданная руда; 10 – кремнистые сланцы; 11 – кварциты; 12 – вакуумированные полости

Приведенные расчеты показывают, что давление среды минералообразования в замкнутых полостях интрузивных массивов (например, в камерных пегматитах) может быть в предельном случае не только равным литостатическому, но и превышать его в присутствии больших количеств газов с высокими парциальными давлениями. Расчеты аналогичного порядка свидетельствуют, что на глубине более 10 км в интрузивных породах упрочнение каркаса оказывается неспособным компенсировать прирост внешнего давления, наступает стадия пластичности минерального скелета. В результате общее давление среды минералообразования в замкнутых полостях становится равным сумме $P_{\rm лит} + P_{\rm nap}$. Таким образом, для расчета барического градиента в каждом кон-

Таким образом, для расчета барического градиента в каждом конкретном случае необходима реконструкция геологической обстановки, существовавшей в период формирования данного участка рудного поля или месторождения. В первом приближении можно выделить следующие наиболее типичные геологические ситуации:

I вариант

Рудное тело формируется в относительно изотропной среде (например, в гранитном массиве) «in situ» по типу камерного гранитного пегматита. Роль тектонических структур в этом случае минимальна, свободный обмен флюидной фазой с вмещающими породами затруднен или отсутствует. Миграция флюида возможна, главным образом, по механизму диффузии.

Давление среды минералообразования, определяемое по включениям, представляет собой сумму $P_{nur}+P_{nap}$. При расчете глубин формирования необходимо учитывать максимальные значения $P_{мин}$. Резкие спады давления, вызванные, например, адиабатическими приращениями объема при $\alpha \rightarrow \beta$ трансформации кварца, учитываются отдельно и в расчеты глубин не вводятся. Палеобарический градиент на 1000 м незначительно отличается от веса породы и может быть рассчитан по приведенной выше формуле или скорректирован непосредственно в формуле для определения глубины формирования:

$$H-H_0 = K \cdot P_{MUH} - P_{\mu a p} / \gamma_T h, \qquad (2.7)$$

где Но– глубина поверхности нулевых приращений давления на период рудообразования; Н – глубина формирования рудного тела; Р_{мин} – максимальное давление среды минералообразования, определяемое по включениям; Р_{пар} – давление, развиваемое за счет парциальных давлений газов при температуре минералообразования; $\gamma_{\rm r}$ – объемный вес породы, кг/м³; h – интервал глубины, на который рассчитывается палеобарический градиент, м; К – коэффициент, учитывающий величину передачи литостатического давления на флюид через минеральный каркас породы, т. е. K=1 + $\gamma/6(1/K_{\rm s}+e_{\rm o}/K_{\rm w})$ из формулы (2.6).

Аналогичный расчет правомерен, очевидно, и для тех случаев, когда рудное тело, имеющее форму линзы или пласта, формируется в анизотропной среде, но принцип «относительной замкнутости» системы сохраняется (например, линза оруденелых песчаников «зажата» между горизонтами плохо проницаемых глинистых сланцев).

II вариант

Формирование рудного тела происходит в относительно изотропной среде (например, в граните) в зоне тектонического дробления, экранированной полупроницаемым экраном из пород, существенно отличающихся по своим свойствам от рудовмещающих. Эта ситуация весьма типична для локализации жильных тел, эндоскарнов, грейзенов в гранитном массиве, перекрытом песчано-глинистыми породами. Она возможна и в период становления интрузивного массива, когда рудоносная зона, приуроченная к затвердевшему эндоконтакту, питается за счет более глубоко расположенного магматического источника и в более поздние стадии, когда в затвердевшем полностью интрузиве возникают системы крупных разломов и оперяющих трещин.

Наиболее общей особенностью становления барического режима в данной ситуации является существование сообщающихся систем свободных трещин, в которых перепады давлений определяются стрессовыми и гидростатическими нагрузками при резко подчиненном влиянии парциальных давлений газов и веса перекрывающих пород.

Устанавливаемое в таком случае давление среды минералообразования по включениям отражает состояние неустойчивого равновесия в геодинамической системе, поддерживаемое непрерывным или пульсационным поступлением растворов из глубин и их медленной фильтрацией через толщу экранирующих пород.

В частном случае вертикального (или близкого к нему) залегания рудовмещающей тектонической структуры палеобарический градиент равен давлению столба жидкости, отнесенному к определенному интервалу глубины, и, следовательно, формула для расчета глубины формирования месторождения может быть представлена в следующем виде:

 $H-H_0 = P_{_{MH}} - P_{_{rap}} \pm P_{_{crp}} / \gamma_{_{T}} h$. (2.8) В более общем случае, когда процесс рудообразования происходит в сложной зоне дробления, характеризующейся пологими или меняющимися углами падения, необходим расчет эпюр давления (или палеобарического градиента) для определения истинной глубины формирования рудного тела. В таком случае величина Н будет соответствовать суммарным отрезкам пути миграции флюида по системе трещин к поверхности.

Основная трудность в определении глубины рудообразования в рассматриваемой геологической ситуации состоит в оценке величины Р_{стр}. Так как коэффициенты объемной упругости воды и горных пород весьма малы, то уменьшение объема гидравлической системы за счет стрессовых нагрузок всего лишь на 1/1000 долю может вызвать увеличение давления на несколько десятков МПа. Прямые замеры давлений в

глубоких скважинах показывают, что аномальные стрессовые нагрузки в альпийских подвижных зонах на глубинах 4–6 км достигают 100– 120 МПа [114].

Следует отметить, что абсолютная величина Р_{стр} в формуле (2.8) не может превышать условно мгновенную прочность пород массива, так как в противном случае произойдет разрыв и напряжения разрядятся. Р. Аффен и А. Жессоп [132], исходя из этих соображений, составили таблицу возможных максимальных стрессовых нагрузок для различных глубин (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Глубина, км	Гранит		Базальт	
	Р, 10 ² МПа	S, 10 ² МПа	Р, 10 ² МПа	S, 10 ² МПа
0	± 2,0	1,5	± 2,7	2,0
5	$1,3 \pm 7,9$	5,95	$1,3 \pm 10,7$	8,0
10	$2,7 \pm 9,4$	7,05	2,7 ± 12,2	9,15
20	$5,5\pm9,8$	7,35	5,5 ± 13,5	10,15
30	$8,4 \pm 8,8$	6,6	$8,4 \pm 14,1$	10,6
40	11,5 ± 6,4	4,8	$11,5 \pm 13,5$	10,15

Прочность и возможные колебания общего давления на разных глубинах

Приведенные расчеты являются приближенными и, по мнению ряда исследователей, сильно завышены. Вместе с тем не подлежит сомнению, что для реализации процесса формирования рудного тела в геологическом интервале времени необходима фильтрация растворов по зонам тектонических нарушений с измеримой скоростью. Последняя, по разным оценкам, в том числе и экспериментальным данным, может варьировать от 3.3 · 10⁻⁹ до 5·10⁻² см/с.

Тогда, сделав предположение, что в рассматриваемом случае мнение подчиняется ламинарному закону, можно оценить возможные градиенты давления, необходимые для перемещения флюида, по закону Дарси:

$$\delta p/\delta h = V_{\rm M} 1/K, \qquad (2.9)$$

где бр/ бh – градиент давления; V – скорость фильтрации; м – вязкость фильтрата; К – удельная проницаемость среды.

Расчет возможных стрессовых давлений для разных типов пород, выполненный по формуле (2.8) с учетом минимальных скоростей течения флюида, приведен в табл. 2.6. Он показывает, что для гранитов ΔР может варьировать от 0,5 до 150 МПа, для песчаников – от 0,015 до 22,7 МПа, для глинистых сланцев и алевролитов – от 16,5 до 33,3 МПа и т. д. Для повышения скорости истечения флюида на 1 порядок необходимо соответствующее увеличение в 10 раз стрессовых давлений, которые в ряде случаев становятся уже геологически нереальными (значительно повышают прочность пород).

Таким образом, в каждом конкретном случае можно оценить стрессовые нагрузки в среде минералообразования, которые, по-видимому, вряд ли превышают 25,0–33,0 МПа. Исключение составляют зоны дросселирования с резко меняющимися скоростями истечения флюида, в которых ΔР может составлять 100–150 МПа в соответствии с приведенными нами расчетами (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Тип породы	V, см/с	М	К	Р, МПа/км	Примечание
Гранит плотн.	3,3.10-9	0,000451	0,00001	150,0	Н ₂ О 200 ⁰ 30,0 МПа
Гранит слабо трещиноватый	3,3.10-9	0,000451	0,0001	15,0	Н ₂ О 200 ⁰ 30,0 МПа
Гранит трещин.	3,3.10-9	0,000451	0,0003	5,0	Н ₂ О 200 ⁰ 30,0 МПа
Гранит сильно трещин.	3,3.10-9	0,000451	0,003	0,3	Н ₂ О 200 ⁰ 30,0 МПа
Гранит сильно трещин.	3,3.10-7	0,000451	0,003	15,0	Н ₂ О 200 ⁰ 30,0 МПа
Гранит сильно трещин.	3,3.10-9	0,0102	0,003	11,0	0,1 MNaCl, 20º, 20,0 МПа
Сланец глин.	3,3.10-9	0,0102	0,002	16,5	0,1 MNaCl, 20º, 20,0 МПа
Алевролит	3,3.10-9	0,0102	0,001	33,0	0,1 MNaCl, 20º, 20,0 МПа
Песчаник глин.	3,3.10-9	0,0102	0,00145	22,7	Н ₂ О 200 ⁰ 30,0 МПа
Песчаник глин.	3,3.10-9	0,000451	0,00145	1,2	Н ₂ О 200 ⁰ 30,0 МПа
Песчаник трещин.	3,3.10-9	0,000451	0,1	0,015	Н ₂ О 200 ⁰ 30,0 МПа
Песчаник трещин.	3,3.10-9	0,0102	0,1	0,330	0,1 MNaCl, 20º, 20,0 МПа

Расчет возможных значений стрессовых давлений для разных типов пород

III вариант

Формирование рудного тела осуществляется в близповерхностной зоне, характеризующейся наличием свободных путей миграции флюида. Очевидно, что в данном случае давление в системе рудообразования определяется в основном гидростатическими нагрузками с незначительным вкладом P_{пар}.

Глубина становления рудных тел в таком варианте рассчитывается наиболее вероятно по формуле

$$\dot{H} - \dot{H}_0 = P_{\mu\nu\mu} - P_{\mu\nu\mu} / \gamma_{\mu} h. \qquad (2.10)$$

В сложных геологических структурах необходимы поправки к величинам Н. Но для случаев пологих и меняющихся углом падения рудных зон. В качестве примера приведем расчет глубины эрозионного среза полиметаллических месторождений Северного Кавказа.

Полиметаллическое оруденение на Северном Кавказе представлено большим количеством месторождений и рудопроявлений, важнейшими из которых являются свинцово-цинковые, образовавшиеся, по мнению многих авторов, в две металлогенические эпохи: герцинскую и киммерийскую. К образованиям герцинской эпохи относятся Эльбрусское, Чочу-Кудакское, Тызыльское и другие месторождения, киммерийской – Садон, Згид, Архон, Холст, Фаснал, Тоторс и многочисленные рудопроявления в Северной Осетии, горной Чечено-Ингушетии, Дагестане, и на Западном Кавказе. Основная масса рудопроявлений представляет собой гидротермальный жильный тип и локализована в палеозойских гранитоидах, эффузивах, реже – в песчано-сланцевых отложениях юрского возраста, а также в кристаллических гнейсах и сланцах докембрия. Максимальный интервал оруденения, по данным разных авторов, достигает 2,5–3,0 км [99]. Руды свинцово-цинковых и полиметаллических месторождений трещинного типа по составу близки; продуктивные, парагенетические ассоциации минералов распространяются на значительную глубину, сохраняя в целом по-стоянный состав. В то же время наблюдаются различия в количественном соотношении некоторых минералов, их химического состава и кристалломорфологических свойств [19, 100].

В пределах каждого из рассматриваемых месторождений, как правило, выделяются одна дорудная и две-три рудные (продуктивные) стадии минерализации, обусловленные неоднократными тектоническими подвижками и импульсами гидротермальных растворов. Термобарометрические исследования методами гомогенизации и декриптации газово-жидких включений в жильных и рудных минералах (кварц, кальцит, барит, галенит, сфалерит, пирит, халькопирит, пирротин) разностадийных образований, отобранных с разных горизонтов, показывают, что их кристаллизация происходила в широком интервале температур 380-60°. В то же время для наиболее изученных месторождений и рудопроявлений горной Осетии температурный интервал рудных стадий, таких, как кварц-полиметаллическая, кварцево-галенито-сфалеритовая, кварцево-сульфидная, составляет 340–100°, а промышленное оруденение фиксируется в еще более узком интервале 300–140°. Комплексные термометрические анализы минералов, летально характеризующие рудные жилы как по падению, так и по простиранию месторождений Верхний Згид, Холст, Архон и менее детально по разрезу рудопроявлений Кадат-Ханикомского рудного поля и горной Чечено-Ингушетии, позволили выделить для исследуемых объектов температурные интервалы развития гидротермального процесса, температуры образования рудной полиметаллической минерализации и температуры максимального оруденения.

Максимальная температура промышленного оруденения в пределах рудных стадий фиксируется в месторождениях Садонской группы (рис. 2.20). В проявлениях горной Дигории, Кадат-Ханикомского рудного поля и горной Чечено-Ингушетии наблюдается резкое сужение



Рис. 2.20. Температурные интервалы образования полиметаллического оруденения в некоторых месторождениях и рудопроявлениях Северного Кавказа: 1 – интервал развития дорудной кварц-сульфидной и пострудной карбонат-баритовой минерализации; 2 – интервал развития рудного процесса; 3 – интервал образования свинцово-цинковых промышленных руд

интервалов температур оруденения и смещение их в более низкотемпературную область. Вместе со сменой термобарических условий рудоо-

<text><text>

в сланцах и песчаниках нижней и средней юры, значение градиента составляет соответственно 8–10° и 5–6° (Кадат-Ханикомское рудное поле).

Для расчета глубины рудообразования, как правило, используются усредненные значения палеотемпературного градиента: для Тызыльского месторождения – 5–7 град/100 м, для Садона, Згида, Холста, Архона – 6–9, Какадура, Ханикомского, Кадата, Хампаладага – 5–7, Тюалойского, Гулойхинского, Армхинского – 5–6 град/100 м.

При расчете глубины формирования рудных тел следует учитывать то, что образование полиметаллической минерализации происходило в подавляющем большинстве при температурах, не превышающих 360°. Принимая эту температуру за максимальную для полиметаллического оруденения на Северном Кавказе и зная конкретную температуру рудообразования, зафиксированную в данной точке, можно, используя известное значение палеотемпературного градиента, рассчитать пределы распространения оруденения на глубину. В табл. 2.7 представлены результаты расчета глубины развития полиметаллического оруденения и предполагаемой величины эрозионного среза месторождений с учетом палеотемпературного градиента и температуры образовании минералов вблизи современной поверхности месторождений.

Таблица 2.7

	1	1	1	
Место- рождение, рудо- проявление	Среднее значе- ние палео- температурного градиента, t, град/100 м	t° обра- зования руд вблизи соврем. поверхн.	Предполагае- мая глубина полиметаллич. оруденения, км	Предполагае- мая величина эрозионного среза месторож- дения, км
Тызыл	6,2	220	2,3	1,8
Тоторс	6,7	230	1,9	2,2
Фаснал	7,0	240	1,7	2,4
Садон	7,0	250	1,6	2,5
Згид	7,0	240	1,7	2,4
Архон	6,8	240	1,8	2,3
Холст	7,0	240	1,7	2,4
Левобережное	6,0	230	2,1	2,0
Хампаладаг	6,0	220	2,3	1,8
Хаником	6,0	220	2,3	1,8
Гулойхи	6,0	200	2,7	1,4
Армхи	6,0	310	2,5	1,6

Глубина развития полиметаллического оруденения и предполагаемая величина эрозионного среза месторождений

Значения давления и температуры для процесса гидротермального рудообразования используются в различных геологических целях, в том числе для определения глубины минералообразования и величины эрозионного среза. В то же время немногочисленные методы определения давления, как правило, являются трудноосуществимыми, либо считаются недостаточно достоверными. Среди них следует выделить методы Наккена – Калюжного и Наумова – Малинина [44, 69], из которых последние наиболее приемлемы для гидротермальных образований Северного Кавказа.

Барометрические исследования включений в минералах рассматриваемых месторождений свидетельствуют о тесной связи распределения рудного вещества в пределах рудных жил с изменением внутреннего давления растворов. Наиболее высокотемпературные включения (Т_{гом} 330–360°), характеризующиеся максимальным значением давления (54–68 МПа), обнаружены в кварце нижних горизонтов месторождений Згид и Садон (глубина 900–1200 м). Они соответствуют дорудной кварц-пиритовой стадии минерализации, широко проявленной на всех месторождениях и рудопроявлениях. Рудные стадии минералообразования имеют более низкие значения температуры и давления (320–140° и 40–29 МПа).

пироко проявленной на всех месторождениях и рудопроявлениях. Рудные стадии минералообразования имеют более низкие значения температуры и давления (320–140° и 40–29 МПа). Таким образом, процесс образования гидротермального полиметаллического оруденения характеризуется четкими интервалами температуры и давления. Дорудная стадия минералообразования для всех изученных проявлений соответствует температуре 310–360° и давлению 50–70 МПа. Рудные стадии, несколько различающиеся для разных объектов, лежат в интервале. 140–320° и 28–46 МПа. Наблюдается закономерное увеличение температуры и давления (палеотемпературный и палеобарический градиенты) с глубиной, составляющих в пределах отдельных стадий минерализации 5–12° и 1,0–2,0 МПа на 100 м. Формирование оруденения сопровождалось резким падением давления в локальных структурно-литологически благоприятных участках,

Формирование оруденения сопровождалось резким падением давления в локальных структурно-литологически благоприятных участках, вскипанием раствора и образованием промышленных, концентраций полезных компонентов. Комплексное использование термобарогеохимических методов, сопоставление закономерно изменяющихся с глубиной параметров, а также сходность условий образования и разная степень эродированности полиметаллических месторождений Северного Кавказа позволяют считать термобарогеохимические критерии глубинности оруденения приемлемыми для перспективной оценки рудопроявлений на глубину и поисков слепых рудных тел.

Глава 3

ОЦЕНКА И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДАМИ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ

Объемно-статистический и вакуумно-декриптометрический анализы систем «минерал-флюид» обеспечивают решение традиционной задачи прикладной термобарогеохимии: контроль качества минерального сырья с целью его разбраковки и проведения технолого-минералогического картирования. Определение качества пьезооптического и камнесамоцветного сырья представляется достаточно тривиальным: присутствие флюидных включений, как правило, ведет к резкому ухудшению пьезо- и оптических свойств минералов, снижает качество и классность драгоценных ювелирных камней [98]. Результат становится не столь очевидным, когда речь идет о контроле качества сырья, используемого в шихте при синтезе минералов или получении, например, высоких сортов кварцевого стекла. Задача существенно усложняется при разбраковке минерального сырья, используемого в металлургическом производстве (формовочные пески), строительном деле (керамика) и особенно при оценке обогатимости руд. В этих случаях нет прямых корреляционных зависимостей между качеством сырья и уровнем насыщения минералов флюидной фазой, а иногда высокие содержания включений в минералах повышают его технологические показатели (например, флотируемость или степень извлечения полезных компонентов в гидрометаллургическом процессе). Другой пример – формовочные пески, для которых выделение флюидной фазы в низко- и среднетемпературной области резко снижает их качество, тогда как присутствие только высокотемпературных систем включений не оказывает существенного влияния на образование дефектов и пригара в отливках [58].

Уровень насыщения минералов флюидной фазой и уровень их флюидоносности могут эффективно использоваться при разбраковке камерных и редкометальных пегматитов, продуктивность которых прямо зависит от интенсивности их гидротермально-метасоматической переработки. Один из примеров подобной зависимости показан на рис. 3.1, где приведен термобарогеохимический профиль редкометального пегматита Пшишского гранитного массива (Центральный Кавказ) с отчетливой корреляцией между содержанием металлов и величиной E_f и L.



Рис. 3.1. Термобарогеохимический профиль редкометального пегматита Пшишского гранитного массива (Центральный Кавказ): 1 – гранито-гнейсы; 2 – мигматиты-письменные граниты; 3 – кварц-полевошпатовая зона; 4 – кварцевое ядро; 5 – аплит; 6 – зоны метасоматоза; 7 – графики уровня насыщения флюидной фазой; 8 – графики мультипликативных содержаний рудных элементов; 9 – график средних размеров включений

В перспективе объемно-статистические и вакуумно-декриптометрические характеристики систем «минерал-флюид» найдут самое широкое применение для количественной оценки структурной и петрофизической неоднородности геологической среды (дефектометрия горных пород), что непосредственно связано с разработкой новых критериев геотехнологического картирования рудных тел и месторождений. Ниже приведены наиболее типичные примеры использования методов термобарогеохимии для оценки и контроля качества минерального сырья, которые достаточно успешно были применены авторами для решения практических задач.

3.1. Оценка качества формовочных песков

Задача оценки качества формовочных песков методами термобарогеохимии возникла в связи с разработкой методов ликвидации неконтролируемого брака литья на заводе «Ростсельмаш» [58]. Исследования формовочных песков из 25 месторождений России и стран СНГ, проведенные авторами, показали, что в зернах кварца и других минералов присутствуют газово-жидкие включения, взрывающиеся при тепловом воздействии расплавленного металла на формовочных песков разных месторождений различна: от почти нулевой (Люберецкие пески) до весьма высокой (Орловские и Часовоярские пески), что оказывает существенное влияние на качество отливок (рис. 3.2).



Рис. 3.2. Типоморфные вакуумные декриптограммы кварцевых формовочных песков ряда месторождений СССР

Микровзрывные декриптационные эффекты в песке приводят к рас-трескиванию зерен минералов, механическому внедрению их фрагментов в металл, реактивному воздействию газовых струй на его поверхность, резкому и неравномерному увеличению содержания летучих компонен-тов в зоне контакта. В результате этого происходит неконтролируемое изменение химических и физико-механических свойств формовочной смеси, сопровождающееся спеканием ее с металлом, обрушением отде-льных участков формы в расплавленный металл, образованием хими-ческого и механического пригара, газовых раковин и ужимин. Более летальное изучение этих процессов показало, ито качество фор-

ческого и механического пригара, газовых раковин и ужимин. Более детальное изучение этих процессов показало, что качество фор-мовочных песков зависит не только от их суммарной декриптационной активности, но и от соотношения низкотемпературных и высокотемпера-турных систем флюидных включений, динамики газовыделения, состава выделяющихся газообразных продуктов. В итоге была составлена класси-фикация формовочных песков по их термобарогеохимическим призна-кам (табл. 3.1), а также разработан способ термической обработки этих песков с целью улучшения их качества и снижения брака отливок [58].

Таблииа 3.1

	Термобарогеохимические признаки				
Класс песка	Суммарная де- криптационная активность, F, эрг/моль	Количество эффектов га- зовыделения	Отношение F _{низкоот} /F _{высокоот}	Отношение Σгазов/ H ₂ O	Месторождение
Ι	Менее 50	1	0	Менее 0,5	Люберецкое
II	50-100	2	0,1–0,5	0,5–1,0	Верхне-Днеп- ровское
III	100-150	3	0,5-1,0	1–1,5	Ахтанизовское
IV	150-200	4	1,0-2,0	1,5–2,0	Часов-Ярское
V	Более 200	5 и более	Более 2,0	Более 2,0	Орловское

Классификация формовочных песков по термобарогеохимическим признакам

Пески I класса (Люберецкие) образовались в результате денудации магматических и метаморфических пород, в кварцевых зернах которых присутствуют практически только расплавные и газовые включения. Пески II класса (Верхне-Днепровские) образованы при разрушении метаморфических пород, слабо измененных гидротермальными процессами. Пески III–IV классов относятся к типичным продуктам разрушения гидротермальных жил, в разной степени насыщенных флюидными компонентами. При оценке качества песков новых месторождений возможны, очевидно, различные комбинации термобарогеохимических признаков, в зависимости от которых будет определяться классность формовочных материалов формовочных материалов.

3.2. Минералого-технологическое картирование рудных тел

Применение методов термобарогеохимии для минералого-технологического картирования рудных тел основано на закономерных связях между технологическими параметрами руд и физико-химическими условиями их формирования, а также на существенном влиянии самих флюидных включений на процессы обогащения минерального сырья или извлечения из него полезных компонентов.

В первом случае речь идет о том, что при одном и том же химическом составе руд и содержании в них металлов получение рудных концентратов зависит от ряда минералого-генетических особенностей рудных ассоциаций, а именно: количества стадий минералообразования, взаимоотношений рудных и нерудных составляющих, форм вхождения рудных компонентов, типа полиморфных модификаций рудных минералов и т. п. Одним из ярких примеров таких зависимостей является четко выраженная связь между обогатимостью медно-колчеданных руд и фазовым составом пирротинов, которая была детально изучена В. Г. Рыловым [88] на месторождении Кизил-Дере в Дагестане и которая четко фиксируется по результатам вакуумно-декриптометрического анализа этих руд.

Проведенные структурно-минералогические, геотехнологические и термобарогеохимические исследования Правобережной и Левобережной залежей месторождения Кизил-Дере показали, что основной источник меди – халькопирит – находится в тесном парагенезисе с пирротином, фазовый состав которого определяется разными соотношениями гексагональной и моноклинной модификаций $Fe_{1,x}S$. По степени обогатимости (выходу медного концентрата) медно-колчеданные руды разделяются на три класса – хорошо обогатимые (извлечение меди более 85 %), удовлетворительно обогатимые (извлечение 75–85 %) и трудно обогатимые (извлечение менее 75 %). Причем наиболее полное обогащение руд происходит в тех случаях, когда в составе пирротинов преобладает гексагональная фаза $Fe_{1-x}S$, моноклинная или λ -пирротин.

По результатам вакуумно-декриптометрических исследований пирротинов установлены четкие различия в структуре декриптограмм, динамике и интенсивности газовыделения в зависимости от соотношения содержаний гексагонального, моноклинного или λ-пирротина, что дает возможность провести минералого-технологическое картирование рудных залежей месторождения по этим термобарогеохимическим показателям (рис. 3.3), не прибегая к дорогостоящему технологическому опробованию обычными методами.



Рис. 3.3. Вакуумные декриптограммы моноклинного (а), гексагонального (б) и переходного λ-пирротинов месторождения Кизил-Дере

Другим примером оценки и разбраковки качества минерального сырья является использование энергетических показателей флюидоносности для экспресс-прогноза бедных и богатых золотых руд черносланцевой формации, который применялся нами при изучении ряда месторождений Якутии. Известно, что разбраковка золотых руд черносланцевой формации представляет достаточно сложную в аналитическом отношении задачу, так как спектральные методы анализа не обеспечивают требуемой чувствительности определения содержаний золота, а пробирные анализы малоэффективны.

Суть применения методов термобарогеохимии для решения отмеченной задачи состоит в том, что между содержаниями невидимого тонкодисперсного золота в рудах и энергетическим показателем флюидоносности рудных стадий процесса устанавливается высокая положительная корреляционная связь, имеющая характер экспоненциальной зависимости (рис. 3.4).



Рис. 3.4. График зависимости между содержанием тонкодисперсного золота в руде и величиной энергетического показателя флюидоносности рудных стадий формирования одного из месторождений черносланцевой формации

Проводя вакуумно-декриптометрический анализ руд и используя выявленную закономерность, можно разделить золотосодержащие руды на забалансовые, бедные и богатые без привлечения дорогосто-ящих и трудоемких аналитических определений золота. Во втором случае наиболее ярким примером использования методов термобарогеохимии для разбраковки минерального сырья является про-гноз обогатимости и качества кварцевой шихты, применяемой для полу-чения высокосортного кварцевого стекла и искусственного пьезокварца. Известно, что присутствие флюидных включений в кварцевой шихте яв-ляется отрицательным технологическим фактором, резко снижающим качество плавленого кварца, а также оптического и пьезокварца, полу-чаемых при использовании такого вида сырья. Контроль качества сырья по этому показателю сопряжен с трудоемкими физическими и химичес-кими методами анализа, которые не всегда эффективны. Исследования, проведенные нами на Пикалевском и Ново-Алексее-

Исследования, проведенные нами на Пикалевском и Ново-Алексееисследования, проведенные нами на пикалевском и ново-Алексее-евском комбинатах, показали, что в качестве экспресс-метода оценки сортности кварцевой шихты может быть применен вакуумно-декрип-тометрический метод с одновременным анализом газовых компонентов флюидных включений. Последнее необходимо в связи с тем, что повы-шенные содержания СО₂ во включениях являются источником газовых раковин в кварцевом стекле.

Кроме того, выявление динамики газовыделения при нагреве кварцевой шихты дает возможность рассчитать оптимальный технологический режим получения плавленого кварца.

Глава 4

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ВОПРОСОВ ПАЛЕОГЕОТЕРМИИ, ПАЛЕОГИДРОГЕОЛОГИИ И НЕФТЯНОЙ ГЕОЛОГИИ

Новое направление термобарогеохимии обусловлено использованием результатов изучения включений для решения различных проблем геологии осадочных бассейнов, в частности вопросов палеогеотермии, палеогидрогеологии и нефтяной геологии. Реконструкция состава древних подземных флюидов, восстановление направления их движения и термической истории являются разноплановой и чрезвычайно сложной проблемой.

Восстановление палеогидрогеологических условий по флюидным включениям позволяет более обоснованно решать вопросы формирования подземных вод, их взаимосвязь и взаимообусловленность с тектоническими и другими геологическими процессами, а также выявлять особенности образования и разрушения месторождений осадочных полезных ископаемых. Изложенные ниже материалы приводятся с разрешения автора по данным, представленным основателем этого направления Э. С. Сианесяном [90, 91], а также опубликованнм ранее в книге «Прикладная термобарогеохимия» [104] с добавлениями В. Н. Труфанова.

Особенность использования включений для целей палеогидрогеологии заключается в том, что реконструкция осуществляется на определенный момент развития бассейна и представляет собой как бы ретроспективную фотографию. Полученные данные отражают момент наиболее напряженной термобарической обстановки и характеризуют основные процессы преобразования пород и вод. Более того, анализируя для одного бассейна состав палеовод, «законсервированных» в различных термодинамических условиях, представляется возможным проследить их эволюцию во времени, приняв предположение о том, что первоначально однородный состав флюидов, заключенных в идентичных породах, изменяется однонаправленно.

Схематически возможности и место исследований истории природных вод на основании изучения газово-жидких включений в минералах и породах можно изобразить графически (рис. 4.1). Ось ординат отражает область изменений температуры, глубины минерализации и других факторов метаморфизма во времени. В сферу экспериментальных исследований палеосреды можно вовлечь практически все природные тела, имеющие кристаллическую или частично кристаллическую структуру. Кристаллизация же происходит на всех стадиях литогенеза, начиная от химической садки вещества в эвапоритовых бассейнах до глубокого метаморфизма. Вдоль оси абсцисс нанесены также возможные области исследования природных вод, откуда видно, что на настоящем этапе, пожалуй, единственным источником информации об истории развития природных вод на значительных глубинах являются их естественные консерваты в минералах горных пород.



Рис. 4.1. Схема, отражающая возможности использования результатов изучения газово-жидких включений в минералах и горных породах:
1 – условная кривая преобразования пород и флюидов осадочных бассейнов. Штриховой линией обозначена область использования включений для палеогидрогеологических реконструкций. Овалами сплошной линией обозначены области распространения подземных вод различного генезиса:
1 – талассогенные; 2 – атмогенные; 3 – седиментогенные; 4 – гипогенные

Для проведения палеогидрогеологических реконструкций методами термобарогеохимии могут быть использованы разнообразные осадочные породы и минералы, в достаточной степени раскристаллизованные и перекристаллизованные. При этом для изучения химического состава палеовод из всех рассмотренных выше методов наиболее приемлемым и достаточно апробированным является метод тройной вытяжки из стадийно декриптированных включений. Однако и в этом случае есть свои ограничения. Образец и режим производства вытяжки должны быть подобраны таким образом, чтобы обеспечить минимальное растворение стенок минерала. Предпочтительно использовать кварцы и кальциты трещин, известняки и доломиты. При исследовании же солей следует воспользоваться результатами анализов лишь тех компонентов, которые не входят в состав породообразующих минералов. Для восстановления палеогеотермической обстановки применяются традиционные методы гомогенизации и вакуумной декриптометрии, возможности которых рассмотрены выше. Следует отметить, что в известняках, доломитах, ангидритах, кальцитизированной фауне в породах нахождение и изучение включений методом гомогенизации осложняется тем, что консерваты растворов имеют чрезвычайно малые размеры, как правило, менее 10 мкм.

вычайно малые размеры, как правило, менее 10 мкм. Наблюдения с помощью электронного сканирующего микроскопа «Стереоскан-2А» позволили обнаружить включения значительно более мелких размеров (до 0,01 мкм и мельче), количество которых значительно больше, чем превышающих 1 мкм. Включения эти различной формы, как правило, хаотично расположены в зернах минерала. Иногда можно наблюдать их по зонам роста кристалла и отнести к первичным (рис. 4.2). Значительно более результативными в плане статического изучения оказались относительно крупные, различные по морфологии и размерам газово-жидкие включения в ангидритах и особенно в трещинных кальцитах и кварцах. Разнообразные тектонические процессы, возможно, неоднократно приводили к преобразованию трещинных минералов. Новые порции раствора, мигрирующие по тем же путям, приводили к разрушению старых вакуолей и образованию новых. Поэтому в ряде случаев подразделение включений на первичные и вторичные может быть весьма условным.



Рис. 4.2. Флюидные ультрамикроскопические включения в известняках верхнего мела Черногорской моноклинали (Восточное Предкавказье) под сканирующим электронным микроскопом

С точки зрения оценки коллекторских свойств пород, воды вклю-чений можно рассматривать как одну из форм существования поровых вод, находящихся в так называемых закрытых (замкнутых) порах. Воды этих образований неподвижны, не передают давления водам других видов, не участвуют в процессах массопереноса в любых его формах. В то же время они влияют на показания промысловых геофизических приборов, оценивающих водосодержание горных пород и, в частности, их коллекторские свойства. В связи с тем, что получение этих характерис-тик базируется на регистрации водорода, основное количество которого в литосфере обусловлено наличием воды в порах, то, очевидно, для опре-деления эффективной пористости пород наряду с учетом физически и химически связанных вод необходимо исключить их из суммы регист-рируемых методами радиоактивного каротажа гидридных соединений.

4.1. Палеогеотермические реконструкции

В настоящее время считается бесспорным влияние температурного В настоящее время считается бесспорным влияние температурного фактора на преобразование геологических объектов: пород, вод, углево-дородов. Многие исследователи придают большое значение этому пара-метру в процессах нефтегазообразования и нефтегазонакопления. Имен-но температура контролирует наступление главной стадии нефтеобразо-вания, способствует первичной миграции микронефти, ее созреванию и аккумуляции в благоприятных условиях. Она же существенно влияет на преобразование и генезис подземных вод, является решающим фактором в процессах минерало- и рудообразования. Такие важные и полезные сведения в практическом и теоретическом плане можно получить, про-слеживая термическую историю того или иного геологического объекта или региона в целом. Ответственным моментом в этих исследованиях является определение максимальных палеотемператур (ПТ), что наибо-

или региона в целом. Ответственным моментом в этих исследованиях является определение максимальных палеотемператур (ПТ), что наиболее эффективно достигается методом вакуумной декриптометрии. Доказательство и целесообразность использования газово-жидких включений в качестве саморегулирующих палеотермометров при изучении осадочных пород рассматривались Э. С. Сианесяном в ряде работ [90, 91 и др.] и обусловлены следующими положениями: • широкая распространенность микровакуолей практически во всех естественных кристаллических образованиях. Это дает возможность осуществления реконструкций в условиях отсутствия витринита, на показаниях отражения которого базируется основной метод восстановления ПТ осалочных комплексов: ния IIT осадочных комплексов;

• повторяемость результатов определения при анализе одного и того же включения;

• незначительные расхождения при сопоставлении результатов, по-лученных другими методами на эталонных объектах;

• относительно несложная аппаратура для проведения экспериментов, возможность их автоматизации и компьютерной обработки.

Как правило, на всех декриптограммах осадочных пород выделяются три характерных пика: первый – низкотемпературный в интервале 60–120°, среднетемпературный – 160–250° и высокотемпературный – 360–400° и выше. Низкотемпературный пик отвечает удалению поровой, физически связанной воды и декриптации вторичных газово-жидких включений. Высокотемпературный пик, характерный в основном для карбонатных пород, связан главным образом с термическим разложением минералов. Наибольший интерес представляют результаты исследований первичных включений, которым соответствуют среднетемпературные максимумы декриптограмм (рис. 4.3). Методика проведения работ заключается в следующем.



Рис. 4.3. Декриптограммы и гистограммы образцов пород различного возраста Черногороской моноклинали: *∂* – аргиллиты (1); *а*, *б*, *в* – известняки соответственно дасткого, сантонского, валанжинского возрастов; *г* – доломиты оксфордского возраста; *∂* – аргиллиты (1) и кварц (2) средней юры

Отбор образцов для палеогеотермических реконструкций осуществляется в зависимости от поставленных целей и выбранного масштаба работ. Следует отбирать образцы раскристаллизованные, относительно однородные (известняки, доломиты, ангидриты, сидериты, соли и т. д.). Плотность отбора проб должна быть достаточной, чтобы на основе результатов их изучения дать заключение о палеогеотермических и палеогидрогеологических условиях участка (района). Целесообразно проводить отбор пород из одного комплекса для дальнейшего сопоставления результатов по площади и в то же время иметь набор образцов, характеризующих геологический разрез. Последние рекомендуется отбирать через 100–300 м. Большой интерес представляют трещинные минералы, изучение включений в которых позволяет судить о составе и условиях миграции древних флюидов. Образцы могут представлять собой либо керновый материал, либо минералы и породы из обнажений, но не подверженные эрозии.

Несмотря на генетическую неоднородность многих осадочных образований, в определенных случаях (необходимость получения информации о конкретных породах и др.) представляется возможность изучения ПТ условий с использованием таких гетерогенных отложений, как песчаники. С этой целью исследованию подвергается только цементирующее вещество породы, являющееся автохтонным по отношению к изучаемому комплексу. Если его отделить не удается, то декриптометрический анализ производится дважды до растворения цемента и после. Сопоставление этих декриптограмм нередко позволяет выделить характерные пики разрыва включений.

Необходимо обращать внимание на области стратиграфических и тектонических несогласий, где рядом расположенные образцы могут резко отличаться палеогеотермическими характеристиками. Палеотемпературные несогласия могут быть связаны с разрывными нарушениями и контактом разновозрастных пород, характеризующихся различной термической историей, инверсионными процессами, внедрением высокотемпературных растворов и другими явлениями.

Результаты выполненных исследований представлены в виде графиков изменения палеотемператур в зависимости от возраста (глубины залегания) пород (рис. 4.4), палеогеотермических разрезов и палеогеотермических карт. При этом палеогеотермический разрез имеет либо самостоятельное значение, либо входит в состав сводного палеогидрогеохимического разреза (рис. 4.5).



Рис. 4.4. Температуры декриптации флюидных включений в горных породах (1) и жильных минералах (2) мезозойских отложений Северо-Восточного Кавказа

Определяя максимальные ПТ изучаемых пород и зная палеогеотермическую ступень вышележащих толщ, нетрудно определить глубину нахождения данного комплекса в наиболее жестких термобарических условиях. Резонно предположить, что максимальные температуры осадочных комплексов пород соответствуют их максимальным глубинам погружения. Последние можно определить, решив следующее уравнение:

$$T = H_1 / \Gamma_1 + H_2 / \Gamma_2 + H_3 / \Gamma_3 + \ldots + H_H / \Gamma_H , \qquad (4.1)$$

где T – определенная максимальная ПT, °C; H1 – расстояние от кровли комплекса, откуда извлечен образец, до места отбора по нормали, м; H₁, H₂... H₁ – мощность вышележащих комплексов пород, м; $\Gamma_1, \Gamma_2, ..., \Gamma_{\mu}$ – геотермические ступени, соответствующие комплексам пород, с мощностями H₁, H₂... H₂, ... H₂, м/град.

Уравнение решается путем прибавления к правой его части каждого последующего члена Н_н /Г_н до тех пор, пока не будет достигнуто равенство. Максимальная глубина залегания испытываемого образца определяется сложением участвующих в уравнении величин Н. Решив данное уравнение и учитывая палеотектоническую обстановку региона, можно установить и время, когда исследуемый комплекс подвергался максимальному прогреву.



Рис. 4.5. Палеогидрохимический разрез мезозойских отложений Черногорской моноклинали Северо-Восточного Кавказа, составленный по результатам изучения флюидных включений: 1 – известняки; 2 – мергели; 3 – алевролиты, 4 – песчаники; 5 – глины; 6 – ангидриты

Так, например, простые расчеты, выполненные согласно уравнению (4.1), позволили определить наибольшее погружение мезозойских комплексов пород Черногорской моноклинали Северного Кавказа при допущении, что оцененные термобарогеохимическим методом палеотемпературы отвечают максимальным глубинам. Рассчитанные на основании изложенного принципа экстремальные погружения отложений, выведенных в результате инверсионных движений на поверхность, составляют для кровли верхнего мела 5–6 км, а для средней юры – 7,5–8,0 км. Общие геологические представления подтверждают наличие таких глубин в прошлом.

Примером использования термобарогеохимических исследований с целью палеогеотермических реконструкций и их приложений для решения некоторых геологических задач может служить построенная Э.С. Сианесяном карта максимальных палеотемператур верхнемелового комплекса Терско-Каспийского краевого прогиба (рис. 4.6). В центральной части прогиба проявляется тенденция увеличения прогрева, затухающего как к платформенной окраине, так и к современному борту Кавказа. В южной части пологий клин повышения температур обусловлен расположением Чеченской впадины. С западной и восточной ее сторон отмечаются понижения ПТ до 150-170°, отражающиеся в геологическом строении соответственно Датыхским и Бенойским выступами. Западней Датыхского выступа намечается вновь повышение прогрева мезозойских отложений, контролируемое заложившейся еще в юрский период Осетинской впадиной. В западном направлении от центра прогиба также происходит постепенное уменьшение температур от 200-210° в районе Грозного до 180° на окраине. Наиболее высокие ПТ отмечены в районе современного расположения Петропавловской впадины. Эта тенденция сохраняется и в направлении Сулакской депрессии.

Как в верхне-, так и в нижнемеловых отложениях в предакчагыльское и, вероятно, акчагыльское время (Роданская и Валахская фазы складчатости) имели проявления основные разломы и шовные зоны, расположенные в пределах Терско-Каспийского прогиба. По-видимому, уже в это время на разных гипсометрических отметках формировались складки в районах современного расположения площадей Малгобек -Али-Юртовская и Северо-Малгобекская. Максимальные ПТ аптских отложений в пределах этих структур соответствуют 146-167° и 193°. Различия глубин их погружения обусловлены тектоническими подвижками вдоль Срединной шовной зоны, которые в этом районе составляли, судя по палеотемпературным построениям, 1,0–1,5 км. Резкие ПТ аномалии приурочены к областям пересечения Срединной шовной зоны с Аргунским (площадь Ястребиная – 285°), Гудермесско-Моздокским (площадь Западно-Гудермесская – 270°), Новогрозненским (площадь Восточно-Гудермесская – 280°) разломами. Аналогичными аномалиями выделяются участки площадей, расположенные вдоль разломов (Червленная, скв. 9-190°, Старогрозненская, скв. 717-270° и др.), которые авторы связывают с активной гидротермальной деятельностью и возрастанием конвективной составляющей палеотеплового потока.



V – V – Срединная; VI – VI – Пшекиш – Тырныаузская-Аргудан-Сунженская. Структуры: 1 – Датыхская; 2 – Бенойская; 3 – Малгобек-Али-Юртовская; 4 – Северо-Малгобекская; 5 – Ястребиная; 6 – Западно-Гудермесская; 7 – Восточно-

удермесская; 8 – Червленная; 9 – Старогрозненская; 10 – Октябрьская

Среди палеотемпературных аномалий особое место занимает область повышенных значений максимальных температур, установленная в районе Октябрьской площади близ пересечения Аргунского, Бенойско-Эльдаровского разломов и Пшекиш-Тырныауз-Аргудан-Сунженской шовной зоны. Здесь близ пересечения разломов отмечены повышенные значения ПТ даже по сравнению с соседними участками той же площади. Максимальные пластовые температуры в нижнем мелу достигали 230°, а аномальный прогрев – 280°. Интересно, что и современные пластовые температуры мезозойско-кайнозойских отложений этой площади являются повышенными по сравнению с другими областями прогиба. Так, уже на глубине 1000 м температура достигает 100–110°, а тепловой поток – 10,7·10² Вт/м². На основе изучения геофизических полей, состава минеральных источников с глубинным эманированием, сейсмичности, выделяющейся своей активностью, М. Н. Смирнова предполагает вблизи Октябрьского месторождения на значительной глубине нахождение еще не остывшего магматического очага [93]. Это дает основание считать установленные повышенные пластовые и аномальные ПТ следствием вулканических процессов, проявившихся на всем Кавказе в наиболее активной форме в начале позднего плейстоцена. Резко дифференцированное палеотермическое поле является отражением сложных теплоэнергетических процессов, определяющих формирование структурного плана этого района.

Нестабильная палеотемпературная обстановка отмечается и в районе площади Ястребиная, где максимальные ПТ в аптском горизонте изменялись от 200° до 210–225°.

Сложная картина распределения температурного поля фиксируется в центральной части Терско-Каспийского прогиба. В этом районе отмечены повышенные значения максимальных ПТ, превышающие 230° вблизи разломов и заметно уменьшающиеся с удалением от них. В этой же зоне определены участки, находящиеся в некотором отдалении от разрывных нарушений, которые характеризуются весьма пониженными (на 16–20°) палеотемпературами. Такое распределение ПТ позволяет предположить две основные причины формирования теплового поля этой области: резкое увеличение палеотеплового потока в зонах разломов, оконтуривающих эти участки, и проявление блокового строения нижних этажей. Приняв предложенную модель на основе палеотемпературных построений, можно выделить наличие отдельных палеоблоков на период максимального прогрева осадочного бассейна. Так, вероятно существование палеоблоков в районе Грозного, ограниченных Гудермесско-Моздокским, Бенойско-Эльдаровским, Аргунским разломами и разделенных Срединной шовной зоной, а также Малгобекского и Северо-Малгобекского разломов, описанных выше.

Существенное значение для решения отмеченной задачи и понимания многих геологических процессов имеет оценка интенсивности теплового потока в прошлом, важной характестикой которого является палеогеотермический градиент. Величина его определяется как частное от деления разности ПТ, определенных по двум образцам в разрезе с отсутствием несогласий, на расстояние между точками отбора этих образцов по вертикали. Сопоставление полученных результатов с современными геотермическими градиентами позволяет судить об изменении теплового режима в геологической истории изучаемого района. Многими исседователями установлена зависимость распространения залежей углеводородов различного фазового состава от максимальных ПТ. Так, нефтяные скопления отмечаются, как правило, до значений ПТ 200–220⁰, выше этих значений появляются газоконленсатные и газовые залежи. Но несмотря на такие закономерности

Многими исседователями установлена зависимость распространения залежей углеводородов различного фазового состава от максимальных ПТ. Так, нефтяные скопления отмечаются, как правило, до значений ПТ 200–220⁰, выше этих значений появляются газоконденсатные и газовые залежи. Но несмотря на такие закономерности, этот подход следует считать несколько упрощенным. В первую очередь нужно установить – автохтонны или аллохтонны углеводороды залежи, т. е. относятся ли определенные по включениям ПТ к углеводородам ловушки. С другой стороны, в последние годы выявлен ряд дополнительных факторов, влияющих на созревание, аккумуляцию, термодеструкцию углеводородов. Один из таких факторов – динамокатагенез, способный активизировать протекание различных процессов в литосфере, тем самым компенсируя влияние температуры. Однако, как показывают расчеты и эксперименты, ПТ-фактор, особенно в условиях незначительной тектонической активности, играет основную роль в формировании и преобразовании месторождений углеводородов. Палеогеотермический анализ на основе изучения газово-жидких включений позволяет решать вопросы, связанные с явлениями перекристаллизации и преобразования осадочных пород, метасоматического замещения, вторичного минералообразования. Так, в сложном по геологическому строению Припятском прогибе, представляющем собой рифтовую зону, где использование других методов палеогеотермичес-

Палеогеотермический анализ на основе изучения газово-жидких включений позволяет решать вопросы, связанные с явлениями перекристаллизации и преобразования осадочных пород, метасоматического замещения, вторичного минералообразования. Так, в сложном по геологическому строению Припятском прогибе, представляющем собой рифтовую зону, где использование других методов палеогеотермических реконструкций сопряжено с серьезными трудностями, методами термобарогеохимии были установлены пластовые температуры, свойственные доломитизации межсолевых известковых отложений, которые в зависимости от глубины охватывали интервал 100–240°. Это одно из свидетельств того, что наиболее активный доломитовый метасоматоз в межсолевом разрезе соответствовал наибольшей геотермической активности Припятского осадочно-породного бассейна и, как показывает история геологического развития, протекал кратковременно.

свидетельств того, что наиоолее активный доломитовый метасоматоз в межсолевом разрезе соответствовал наибольшей геотермической активности Припятского осадочно-породного бассейна и, как показывает история геологического развития, протекал кратковременно. Высокие температуры декриптации вакуолей в образцах карбонатных пород и песчаников с солевым цементом указывают на преимущественную катагенетическую доломитизацию межсолевых и подсолевых отложений и позволяют сделать заключение о вторичной (катагенетической) природе галитового цемента песчаников.

Термометрическое исследование включений в минералах – заполнителях пустот и вмещающих породах с учетом последовательности минералообразования позволило сделать вывод, что в пределах Припятского прогиба образование катагенетических комплексов протекало преимущественно в условиях нарастания пластовых температур, а части галита – при их снижении. Это свидетельствует о прогрессивно-регрессивном характере развития теплового поля региона во времени. Приуроченность кальцита и ангидрита к восходящей ветви температур, а галита – к нисходящей, находится в соответствии с тем, что ухудшение растворимости (а следовательно, увеличение вероятности выпадения) кальцита и ангидрита происходит при повышении температуры, а галита – при ее уменьшении.

4.2. Палеогидрогеохимические реконструкции

Проблема формирования химического состава вод глубоко погружен-ных горизонтов осадочных бассейнов – одна из интереснейших и слож-нейших в гидрогеохимии. Ее решение имеет не только большое теорети-ческое, но и практическое значение, может дать ценные сведения о харак-тере и направленности процессов, протекающих в водных растворах во времени и пространстве, способствует выяснению многих вопросов, свя-занных с формированием месторождений полезных ископаемых, а также разработкой эффективных гидрогеохимических критериев их поисков. Воды включений, законсервированные на определенном этапе разви-тия системы «водный раствор – порода», являются естественным свидете-лем состава фирмиов проциль эпох ланного осалонного бассейна. Сопос-

лем состава флюидов прошлых эпох данного осадочного бассейна. Сопоставление концентраций химических элементов современных и древних

тавление концентраций химических элементов соведочных и древних пластовых вод позволяет установить направление и характер протекания процессов формирования химического состава изучаемых растворов. В водах включений отмечено присутствие всех основных компо-нентов природных вод. В однородных, но разновозрастных отложениях фиксируется, как правило, закономерное изменение минерализации и компонентного состава, характеризующее направленный процесс мета-морфизации подземных вод (рис. 4.7). Анализ приведенных графиков дает основание для оценки процес-сов, определяющих содержание химических элементов подземных вод, характеристики интенсивности инфильтрационного и элизионного ре-жимов на определенном этапе развития осадочно-породного бассейна. Так, в пределах Предкавказья основными процесссами, влияющими на химический состав подземных вод, служили реакции катионного обмена и выщелачивания. Наглядно проявляется меньшая степень метаморфи-зации растворов консерватов по сравнению с пластовыми водами, о чем свидетельствует расположение фигуративных точек на графике в ниж-ней правой его части. На ряде площадей исследованы воды консерватов, по минерализации в несколько раз уступающих современным концентпо минерализации в несколько раз уступающих современным концентрациям солей пластовых вод. Это позволило сделать вывод о том, что в

период образования включений зона опреснения, связанная с древней инфильтрацией, была значительно обширней современной. Аналогичным образом решение вопросов о формировании и генезисе подземных вод может быть найдено на основе анализа распределения фигуративных точек на графике выпаривания, отражающем зависимость магний-хлорного коэффициента от концентрации хлора, рекомендованном М. Г. Валяшко с соавторами [14], а также с использованием экспоненциальной геохронотермы, предложенной А. Н. Резниковым и В. С. Назаренко [84, 85].



Рис. 4.7. Диаграмма зависимости величины Na/C1 от концентрации хлора для пластовых рассолов (1) и вод газово-жидких включений (2) с графиком изменения этого показателя в процессе сгущения морской воды (*a*-*б*)

Воды включений в осадочных породах являются промежуточным звеном в эволюционной цепи метаморфизации седиментогенных подземных вод. Это ярко проявляется при сопоставлении минерализации и химического состава вод включений и современных пластовых вод. В большинстве случаев наблюдается закономерное увеличение минерализации со временем, обусловленное прогрессивной метаморфизацией флюидов в зонах затрудненного водообмена.

В то же время на отдельных площадях (Бортовая, Архангельская, Журавская) отмечается уменьшение минерализации, обусловленное проникновением относительно маломинерализованных вод из вышележащих майкопских отложений (рис. 4.8).



Рис. 4.8. Сравнительная диаграмма значений минерализации пластовых вод (1) флюидов включений (2)

Придерживаясь актуалистических воззрений и сопоставляя составы придерживаясь актуалистических воззрении и сопоставляя составы вод морей, включений и современных пластовых вод, можно проследить за их изменениями в процессе геологического развития. По сравнению с морскими водами, в захваченных породами растворах повышается ко-личество щелочных металлов, заметно возрастает содержание кальция и магния. Накопление хлора так же, как и натрия, происходит закономер-но от морских вод и до современных пластовых. Заметное повышение но от морских вод и до современных пластовых. Заметное повышение гидрокарбонатов и сульфатов, а также достаточно интенсивное накопление кальция и магния в период преобразования вод от морских и до момента захвата в экстремальных условиях можно объяснить, видимо, следующим образом. При погружении компексов и увеличении температур с минералами, породами и водами постоянно происходят естественные преобразования, связанные с перекристаллизацией, разложением и другими процессами. В результате этих явлений в пластовых водах накапливаются продукты всевозможных вмещающих комплексов, таким образом в эти экстремальные моменты полземные воды обоводах накапливаются продукты всевозможных вмещающих комплексов, таким образом, в эти экстремальные моменты подземные воды обо-гащаются значительным количеством компонентов, присутствующих во вмещающих породах. Для каждого региона могут проявляться специ-фические особенности состава вод включений, обусловленные содержа-нием и энергетическим состоянием отдельных элементов в минералах и породах. В дальнейшем в процессе стабилизации обстановки или от-носительного тектонического поднятия комплексов происходило новое перераспределение компонентов, соответствующее этой обстановке и равновесному состоянию системы.

Важным критерием установления генетической принадлежности подземных вод является их изотопный состав. Многочисленные анаподземных вод является их изотопный состав. Многочисленные ана-лизы стабильных изотопов природных вод, выполненные учеными различных стран, позволили выделить на графике, отражающем со-держание дейтерия и кислорода-18, ореол литосферных вод закрытых бассейнов, поле мантийных вод, область атмогенных и конденсатоген-ных вод (рис. 4.9). Исследования состава включений позволяют уста-новить условия формирования «законсервированных» вод. Привлекает внимание и изучение включений в солях. Их обра-зование, как и в других минералах, происходит на различных стадиях, а состав соответствует обстановке и условиям кристаллизации и пе-рекристаллизации. Включения легко доступны для визуального ис-следования, иногда даже их можно наблюдать невооруженным глазом (максимальный их объем достигает нескольких десятков см³). Слож-ность реконструкций заключается, однако, в том, что, во-первых, стенки

ность реконструкций заключается, однако, в том, что, во-первых, стенки включений легкорастворимы: во-вторых, микрообъекты способны дви-гаться в термо- и, как считают некоторые исследователи, в барогради-ентном поле. Это, безусловно, приводит к необходимости критического отношения к получаемым результатам, которые наряду с составом мате-ринских растворов будут отражать и процессы растворения – осаждения
солей, обменные и другие реакции, происходящие на пути движения включений. Тем не менее детальный и углубленный . анализ позволил ряду исследователей решать вопросы о преобразованности пород, составе вод солеродных бассейнов, определять некоторые генетические аспекты, предложить механизм возникновения зон аномально высоких пластовых давлений [14, 76, 78].



Рис. 4.9. Диаграмма зависимости оD и оQ18 в подземных водах Предкавказья: инфильтрогенных (1), талассогенных (2), магматогенных (3), метаморфогенных (4), а также во включениях в известняках (5) и доломитах (6), каменной соли (7), гидротермальных минералах (8)

В ряде случаев для получения необходимых выводов о генезисе вод и пород, а также процессах их формирования и преобразования достаточно использовать сведения об отдельных элементах или их соотношениях, например K/Br, Ca/Mg и других, не принимающих непосредственного участия в минералообразовании.

Особое место занимают исследования, связанные с изучением включений в жильных минералах гидротермального генезиса. Состав этих флюидов довольно пестрый: от слабоминерализованных вод гидрокарбонатного кальциевого состава с минерализацией 12–17 г/л до высококонцентрированных хлоридных кальциевых натриевых рассолов. При вертикальной миграции представляется возможным определение места расположения источника относительно высоко- или низкотемпературного флюида. Для этого необходимо знать температуру мигрирующего флюида, температуру окружающих пород в период миграции и палеогео-термический градиент.

В тектонически активных зонах встречаются трещины мощностью до нескольких десятков сантиметров, заполненные минералами гидро-термального генезиса. Анализ включений в направлении от периферии к центру трещины позволяет определить условия протекания и кинема-тику процесса ее залечивания. Методами гомогенизации и декриптации несложно восстановить температуру кристаллизации и затем, используя уже известное уравнение (4.1), рассчитать глубину расположения источника

источника. И еще одну важную информацию можно получить при исследова-нии миграции флюидов с использованием включений. Тот же гидротер-мальный раствор при своем движении, безусловно, проникал в тонкие трещинки-ответвления в теле пород и поэтому успевал принять темпе-ратуру вмещающего комплекса. В этом случае оперирование тремя тем-пературами: максимальной температурой. пород, температурой гидро-термального раствора и температурой пласта в период внедрения флюи-да позволяет определить относительное время миграции, а также период тектонической активности региона.

4.3. Использование включений при решении некоторых задач нефтяной геологии

Большую перспективу имеет изучение включений углеводородов и битумов в породах и трещинных минералах в связи с проблемами гене-зиса и формирования залежей нефти и газа, а также определения путей древней миграции и эмиграции органических веществ [91]. При решении этих важных проблем необходимо учитывать сведения о температурах, давлениях и составе вод палеобассейнов, получаемые при изучении га-зово-жидких включений. Работами многих исследователей установлено, что в процессе геологического развития при непосредственном участии вод могут создаваться и разрушаться месторождения нефти и газа. Как известно, вмещающие горные породы являются не только «емкостями» для подземных вод, но и основным поставщиком минеральных и ор-ганических веществ. Следовательно, современные условия залегания, состав и свойства как подземных вод, так нефтей и газов, есть резуль-тат длительных разнообразных процессов, реконструкция которых яв-ляется чрезвычайно трудной, а порой и неразрешимой задачей. Здесь так же, как и для вод, незаменимыми генетическими источниками ин-

формации могут оказаться «законсервированные» в кристаллическую оболочку различные углеводородсодержащие флюиды. В значительной степени решению всех этих вопросов способствуют исследования вод, сопровождающих органическое вещество на всех стадиях его развития и преобразования и содержащихся в газово-жидких микровакуолях. Эти включения имеют, как правило, разнообразную форму, цвет и состав. Размеры их колеблются от единиц до десятков и сотен микрон. По фор-Размеры их колеблются от единиц до десятков и сотен микрон. По фор-ме часто встречаются каплевидные, бесформенные, объемные и упло-щенные вакуоли, редко – в форме отрицательного кристалла. Состав их также разнообразен: от однофазовых газовых, жидких или твердых, представленных бурым, твердым органическим веществом, до мно-гокомпонентных с наличием водной фазы и присутствием кристаллов-«узников». В обыкновенном проходящем свете эти включения обладают окраской от слабожелтоватой до темно-бурой, почти черной. В ультра-фиолетовых лучах их цвет также меняется от бледно-голубого до корич-истора невато-бурого.

На основании результатов термометрических исследований установпа основании результатов термометрических исследовании установ-лено, что гетерогенные углеводородсодержащие включения, как прави-ло, гомогенизируются при различных температурах – от 70° до 320–350°, иногда, не достигнув гомогенного состояния, декриптируют. При этом ощущается характерный битумный запах. Определение температур по этим включениям не представляется возможным по нескольким причинам. Во-первых, у рядом расположенных включений соотношение фаз или даже количество бывает разным, что свидетельствует о консервации гетерогенных флюидов. Во-вторых, в течение геологического времени внутри включений могли происходить необратимые процессы. Таким образом, приведение углеводородсодержащих включений в гомогенное состояние не всегда будет отражать условия кристаллизации.

Изучение состава этих включений может быть, произведено с помо-щью хлороформенных вытяжек из углеводородсодержащих включений с последующим их анализом на инфракрасном спектрометре. Для прове-дения анализа образец дробится до фракции 0,1–1,0 мм и промывается в дения анализа образец дробится до фракции 0,1–1,0 мм и промывается в хлороформе до тех пор, пока спектр поглощения полученного экстракта будет полностью отвечать спектру чистого хлороформа. После этого навеска помещается в агатовую ступку и растирается пестиком, предварительно промытым этим же растворителем. Растирание производится под слоем хлороформа для того, чтобы избежать потерь газа при разрушении включений. Вытяжка длится в течение 20–30 минут. Полученный таким образом раствор заполняется в кювету из хлористого натрия и исследуется в инфракрасных лучах. Этим способом во включениях обнаружены практически все группы органических веществ, встречающихся в углеводородах нефтяного ряда. Анализ хлороформенных спектров позволяет выявить фрагменты

температур на органическое вещество; существование или отсутствие в прошлом окислительных процессов, разрушающих или преобразующих органику; идентичности нефтей и других углеводородов в различных комплексах пород. Например, пик 1730 см⁻¹ появляется в результате влияния повышенных температур на органическое вещество. Присутствие фрагмента C=0 указывает на существование в прошлом окислительных процессов. Полосы в интервале 2605–2609 см⁻¹ характеризуют валентные колебания CH₂-группы, а поглощение в области 1605–1610 см⁻¹ отвечает ароматическим структурам и т. д. Количественный и качественный анализ углеводородных групп во включениях с учетом термобарической обстановки их консервации может привести и к более глубоким выводам.

Повышенное содержание ароматических структур в хлороформенных экстрактах битумоидов включений, по сравнению с другими группами, объясняется избирательной эмиграцией более подвижных компонентов углеводородов из нефтематеринских пород либо новообразованием в процессе катагенеза. Известно, что повышение ароматизации битумоидов глин неразрывно связано с наличием коллекторов и присутствием в них аллохтонных битумоидов. Следовательно, решающим фактором, определяющим наличие ароматических углеводородов вод включений, могли быть процессы нефтеотдачи. Соотношение же ароматических и парафиновых структур может явиться дополнительным критерием для диагностики нефтепроизводивших пород.

Важное значение приобретают обнаружение и изучение углеводородных включений в гидротермальных жилах, являющихся прямыми свидетелями миграции углеводородов. Исследование сингенетичных в теле кристаллов газово-жидких включений позволяет получить необходимую информацию о термобарических условиях, направлении движения и составе транспортирующего флюида. Подробно об этом изложено в разделе 4.2. Изучение углеводородных составляющих этих вакуолей и сравнение с составом нефти сформированных залежей дает основание для их идентификации, позволяет указать направление миграции и расположение источника углеводородов.

Вторым перспективным направлением изучения флюидных включений для целей нефтяной геологии является определение продуктивных площадей по газовым аномалиям, которые сопровождают нефте-газоносные ловушки. Принципиально методика этих работ не отличается от различных способов поисков «слепых» рудных тел по ореолам пропаривания во вмещающих породах (см. разд. 2.3). Отличие состоит лишь в том, что при термобаро-геохимическом картировании площадей необходимо выделение газовых аномалий, формируемых типоморфными для нефтематеринских свит и областей аккумуляции углеводородами – метаном и его гомологами, ароматическими и другими соединениями.

Проблема прогнозирования и обнаружения новых залежей углеводородного сырья в осадочных нефтеносных комплексах имеет большое народнохозяйственное значение в связи с истощением и выработкой запасов известных месторождений и очевидной тенденцией увеличения добычи нефти и газа для экспортных промышленных и бытовых целей. В решении этой проблемы в последние годы выявились новые перспективы и возможности, связанные в первую очередь с принципиально новыми подходами к пониманию механизма генерации и накопления углеводородов (УВ) в осадочных нефтеносных комплексах. В основе этих современных концепций образования нефтегазовых залежей, независимо от первичной природы углеводородного сырья, ведущая роль отводится процессам формирования и эволюции геофлюидных систем различных генетических типов, одним из конечных результатов деятельности которых являются локальные скопления нефти и газа в компетентных геологических структурах.

В этой связи углеводородные залежи рассматриваются как открытые (относительно замкнутые) физико-химические системы, находящиеся в динамическом равновесии с вмещающими комплексами пород. Все большая роль отводится конвективному тепломассопереносу – как главному фактору катагенеза в региональном и локальном масштабе. Допускаются высокие термодинамические параметры нефтегазообразования до 150–200°С и 2–3 тыс. бар. В процессах вторичной миграции УВ приоритет отдается вертикальной струйной миграции, контролируемой зонами высокой проницаемости и углеводородной флюидизации в горных массивах.

В результате проявления отмеченных факторов и атрибутов деятельности геофлюидных нефтегазообразующих систем в толще осадочных пород над залежами углеводородов формируются своеобразные «ореолы пропаривания», т. е. участки с аномальными концентрациями и свойствами углеводородных и сопутствующих газов, сорбированных вмещающими породами, которые могут быть выявлены и использованы в прогностических целях современными термобарогеохимическими методами.

Основная идея этих работ состоит в установлении потоков миграции углеводородных газов в толще осадочных пород над предполагаемыми углеводородными залежами, выявлении «ореолов пропаривания» современными методами термобарогеохимии (энергетический анализ систем «минерал-порода-флюид», дифференцированный термовакуумный анализ, газово-хроматографический анализ и др.), построении газодинамических моделей по данным опробования опорных (тестовых) и малоглубинных взрывных скважин, в разработке и реализации на этой основе новых методов прогнозирования скрытых нефтегазовых скоплений, представляющих промышленный интерес.

Главная цель планируемых работ – разработка и апробация в натурных условиях новой технологии прогнозирования скрытых залежей углеводородного сырья на основе применения термобарогеохимических

методов картирования осадочных комплексов по шламу взрывных скважин в пределах перспективных участков. Достижение поставленной цели предусматривается решить в два

этапа:

I этапа. I этапа – разработка методики термобарогехимических исследо-ваний нефтегазоносных осадочных комплексов, создание флюидно-динамических моделей миграции и распределения углеводород-ных и сопутствующих газов, установление и апробация вакуумно-декриптометрических и газово-геохимических критериев прогнозиро-вания скрытых залежей углеводородного сырья по результатам исследо-ваний шлама взрывных скважин;

II этап – применение методики термобарогеохимического картирования осадочных комплексов пород с целью выявления потенциально перспективных участков для постановки поисково-оценочных работ на скрытые залежи углеводородного сырья.

На первом этапе предусматривается решение следующих задач:

 модернизация методики вакуумно-декриптометрических и газово-хроматографических исследований осадочных нефтегазоносных пород применительно к шламу взрывных разведочных скважин, проведение контрольных анализов и получение эталонных вакуумных декрипто-грамм и циклограмм флюидных компонентов для основных литотипов осадочных пород;

разработка и апробация термобарогеохимической модели мигра-ции и распределения в горном массиве углеводородных и сопутствую-щих флюидных компонентов по результатам исследований керна тесто-вых скважин и шлама взрывных разведочных скважин;
 адаптация разработанной методики термобарогеохимических ис-следований по тестовым скважинам и шламу взрывных разведочных скважин; разработка критериев прогнозирования скрытых залежей

углеводородного сырья по данным термобарогеохимических исследований.

На втором этапе предусматривается решение следующих задач: • картирование информативных термобарогеохимических призна-ков нефтегазоносных комплексов осадочных пород с целью выявления зон углеводородной флюидизации и ореолов аномальной концентра-ции углеводородов и сопутствующих газов для постановки поисково-

 ции углеводородов и сопутствующих газов для постановки поисково-оценочных работ на скрытые залежи углеводородного сырья;
 картирование информативных термобарогеохимических при-знаков нефтегазоносных комплексов осадочных пород с целью вы-явления зон углеводородной флюидизации и ореолов аномальной концентрации углеводородов и сопутствующих газов для постанов-ки поисково-оценочных работ на скрытые залежи углеводородного сырья;

• обобщение и анализ полученных данных, создание моделей миграции и распределения углеводородных и сопутствующих газов в толще осадочных пород над скрытыми нефтегазовыми залежами, выдача практических рекомендаций.

В результате планируемых исследований будет разработана и апробирована на практике новая технология прогнозирования скрытых залежей углеводородного сырья на основе термобарогеохимического картирования осадочных комплексов по шламу взрывных скважин, выявлены перспективные участки для постановки поисково-оценочных работ на скрытые нефтегазовые залежи.

Глава 5

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Ряд методов термобарогеохимии, особенно методы термовакуумного анализа флюидных включений, нашли применение и при исследованиях различных типов твердых горючих ископаемых (ТГИ). К настоящему времени накоплен значительный фактический материал по термобарогеохимии ТГИ, существенно дополняющий известные представления о физико-химических особенностях процессов углеобразования, в частности о температурных и барических параметрах условий метаморфизма каустобиолитов, динамике газовыделения при различных внешних воздействиях на вещество угля, природе газов, находящихся в угольных пластах, и их взаимодействии с органическим веществом. Обобщение и анализ этих новых данных, оценка перспектив и возможностей изучения ТГИ методами термобарогеохимии являются основной задачей настоящей главы, в которой использованы материалы более развернутого обзора по проблеме термобарогеохимии ТГИ, составленного ранее авторами совместно с В. А. Косинским [49].

5.1. Некоторые теоретические и методические аспекты термобарогеохимии ископаемых углей

Согласно существующим представлениям [2, 129], ископаемые угли рассматриваются как поликомпонентные гетерофазные продукты диагенетического, катагенетического и метаморфического преобразования первичного гуминового или сапропелевого биогенного вещества, в котором в виде незначительных примесей присутствуют различные минеральные компоненты. Основные органические компоненты углей представлены группами витринита, фюзенита и лейптинита, относительное содержание которых изменяется в зависимости от генетического типа ТГИ.

С позиций термобарогеохимии главными особенностями углей, связанными с их составом и структурой, являются следующие:

• разная степень упорядоченности структуры отдельных микрокомпонентов и в целом всей массы угля, что определяет его сорбционные и адгезионные свойства;

• высокая пористость и пустотность ископаемых углей, обуславливающие возможность консервации в них значительных количеств газообразных компонентов в виде флюидных включений; присутствие последних доказано прямыми наблюдениями ультратонких срезов углей методом трансмиссионной электронной микроскопии [2]; неодинаковые термостойкость, температуро- и теплопроводность микрокомпонентов углей, которые детерминируют их способность генерировать различные газообразные вещества в процессе нагревания в вакууме;
 высокая реакционная способность макромолекул органического

 высокая реакционная способность макромолекул органического вещества углей, обуславливающая возникновение интенсивных гетерофазных реакций (брутто-реакций) при изменении термодинамических параметров системы «уголь – флюид»;

• существование устойчивых корреляционных связей между физическими и физико-химическими свойствами углей и особенностями их генезиса, что является – теоретической основой прогнозирования различных технологических показателей ТГИ.

Таким образом, в отличие от неорганических природных систем «минерал – флюид» ТГИ представляют собой весьма сложные объекты для термобарогеохимических исследований, проведение и интерпретация которых вызывает необходимость учитывать не только микровзрывные эффекты, возникающие при нагревании проб в результате разрушения флюидных включений, но и целый ряд физико-химических явлений, происходящих в пограничной зоне «флюид – твердое» и в самом веществе угля. Основные задачи проведенных исследований заключались в следующем:

• разработка методики термобарогеохимических исследований ископаемых углей;

• исследование динамики газовыделения из углей различного типа при нагревании их в вакууме с целью выявления корреляционных связей между термовакуумными характеристиками углей, их петрографическим составом и степенью метаморфизма;

определение качественного и количественного состава газообразных продуктов, образующихся при нагревании в вакууме углей и их компонентов с целью получения дополнительных сведений о природе газов, находящихся в угольных пластах;

• выявление температурных и барических параметров метаморфизма углей;

 разработка термобарических критериев прогнозирования технологических свойств углей с целью расширения сферы их практического применения.

Одним из основных методов, используемых нами для решения вышеперечисленных задач, является вакуумно-декриптометрический анализ (ВДА). Как отмечено в главе 1, он основан на регистрации эффектов газовыделения при нагревании твердых веществ в вакууме, обусловлен микровзрывами (декриптацией) флюидных включений, десорбцией газов, термической диссоциацией или полиморфными превращениями в образце, сопровождающимися выделением летучих компонентов.

образце, сопровождающимися выделением летучих компонентов. Исследования проводились на вакуумном декриптографе типа ВД, созданном в Ростовском университете (сейчас ЮФУ). Прибор работает по принципу непрерывной регистрации изменения давления в нагреваемой капсуле, в которой помещена определенная навеска сследуемого вещества.

Поскольку нагревание навесок происходит при непрерывной откачке летучих продуктов, регистрируемые кривые, выражающие зависимость изменения давления в системе от температуры, следует рассматривать как дифференциальные термобарограммы (ТБГ), характеризующие изменение интенсивности выделения летучих веществ в ходе нагрева угольных проб. Разность в весе капсулы с угольной навеской до и после нагрева позволяет судить о выходе летучих веществ в процессе анализа. После удаления твердого остатка из капсулы по разности ее веса до и после анализа можно оценить выход смолоподобных продуктов, скапливающихся на ее стенках.

Состав выделяющихся при нагревании газообразных продуктов определялся на хроматографах ЛХМ-8МД и «Хром-4», конструктивно объединенных с вакуумным декриптографом, что дало возможность провести качественный и количественный анализ летучих в любом заданном температурном интервале. В качестве детектора в хроматографах использовались катарометры, газом-носителем служил гелий, сорбентами – полисорб-1, цеолиты NaX, СаА. активированный уголь СКТ.

С учетом специфики термобарогеохимических исследований ТГИ и решаемых задач немаловажное значение имеют способы подготовки образцов к анализам, степень дисперсности материала, соотношение микрокомпонентов углей в пробе, режим нагревания, количество исследуемого вещества и другие методические критерии.

5.2. Отбор проб и подготовка их к анализу

Отбор проб для термобарогеохимических исследований ТГИ проводился с целью получения информации по возможно широкому спектру типов углей и характеру изменения их свойств по падению и простиранию угольных пластов. При этом в качестве эталонных были выбраны образцы угля из пластов m₃, l₅ C₁⁵ среднего отдела карбона Донбасса. При выборе образцов осуществлялось детальное макроскопическое

При выборе образцов осуществлялось детальное макроскопическое и микроскопическое изучение углей с выделением их структурно-текстурных и петрографических разновидностей и последующим отбором микрокомпонентов или валовой пробы с помощью усовершенствованного микротвердомера, снабженного алмазным пробоотборником.

Важным методическим вопросом является выбор размерности фракции исследуемых углей. Как известно [2], в ископаемых углях присутствуют замкнутые поры с диаметром от n·10⁻⁶ до n·10⁻² мм, а также полости открытого типа (трещины), характеризующиеся зиянием от n·10⁻³ до n·10⁻¹ мм. В этих полостях локализуются флюидные компоненты в виде газовых и газово-жидких включений, которые разрушаются при нагревании, давая эффекты декриптации. Давление газов в замкнутых порах достигает 8–10 МПа, следовательно, размер фракции должен выбираться с учетом этих внутренних давлений, величины флюидных включений и физико-механических свойств угля.

Теоретический расчет оптимальной величины фракции с учетом этих факторов представляет весьма трудную задачу, поэтому была проведена серия экспериментальных работ по вакуумной декриптометрии углей с размерностью от 0,05–0,1 мм до 3,0–1,0 мм. Наиболее информативными являются термобарограммы, полученные при исследовании фракций 0,25–0,5 мм (рис. 5.1, а).

5.3. Влияние экспериментальных факторов на термобарические характеристики ТГИ

Изучение влияния массы проб и скорости их нагревания на характер термобарограмм проведено в различных экспериментальных условиях.

Начальная навеска пробы принималась равной 5–50 мг в зависимости от марки угля и режима работы декриптографа. В случае исследования пробы донецкого угля марки ОС увеличение навески в 5 и 10 раз ведет к повышению давления в вакуумированной капсуле в интервале температур 20–300° в 1,4 и 2,6 раза соответственно, а в интервале 340–600° – в 2,0 и 4,6 раза (рис. 5.1, б).

В связи с тем, что производительность вакуумного насоса при этом не меняется, интервалы окончания эффектов газовыделения в низкотемпературной области фиксируются при более высоких температурах, в то время как температуры начала декриптационных максимумов основного периода газовыделения существенно изменяются (при увеличении навески в 10 раз температура начала максимума уменьшается на 40–50°), а температуры окончания газовыделения практически нивелируются. В высокотемпературной области при резком увеличении газовыделения из пробы максимальной навески (50 мг) прибор работает на пределе чувствительности, и декриптограммы трудно дифференцируются.

Характер термобарограмм в определенной мере зависит от скорости нагрева угольных навесок. Для иллюстрации этого положения рассмотрим термобарограммы коксового угля, полученные при нагреве со скоростью 10, 20 и 30 град/мин (рис. 5.1, в).

Увеличение скорости нагрева пробы мало влияет на положение и форму эффектов газовыделения в низкотемпературной области (20–300°), тогда как в более высокотемпературном интервале наблюдается закономерное увеличение амплитуды газовыделения со скоростью нагрева, незначительное усложнение конфигурации декриптограмм и смещение температур декриптационных максимумов.

Для высокометаморфизованных углей в силу их относительно повышенной термостойкости и меньшего выделения газообразных продуктов различия между декриптограммами, полученными при нагреве проб разной массы и различной скоростью, менее значительны.



Рис. 5.1. Зависимость газовыделения при нагреве в вакууме антрацита от степени измельчения проб (*a*) угля марки ОС, от величины навески (*б*) и скорости нагрева коксового угля (*в*):
а) 1 – фракция 3–1 мм; 2 – фракция 0,1–0,7 мм;
3 – фракция 0,5–0,25 мм; б) 1 – 5 мг; 2–25 мг; 3–50 мг;
в) 1–10 град/мин; 2 – 20 град/мин; 3–30 град/мин

5.4. Влияние петрографического состава ТГИ на характер термобарограмм

Для оценки влияния петрографического состава ТГИ на характер термобарограмм проведены вакуумно-декриптометрические исследования основных групп микрокомпонентов углей. К сожалению, методически пока оказалось невозможным получить чистые фракции микрокомпонентов углей и поэтому анализировались смеси с разными соотношениями групп витринита, фюзенита и лейптинита. Однако приведенные результаты весьма показательны (рис. 5.2). Три основные группы микро-



Рис. 5.2. Вакуумные декриптграммы групп микрокомпонентов углей: витринита (*a*), фюзенита (б), лейптинита (в) с циклограммами состава летучих компонентов основного интервала газовыделения

компонентов углей существенно различаются по термобарогеохимическим признакам. На всех ТБГ присутствуют 3–4 эффекта газовыделения, но их интенсивность, расположение на температурной шкале и состав газов неодинаковы в зависимости от преобладания той или иной группы микрокомпонентов. Так, например, первые эффекты газовыделения (до 200–240°) являются наиболее низкотемпературными и одновременно самыми интенсивными для группы витринита, средними – для лейптинита, небольшими – для фюзенита. Интенсивность газовыделения первого эффекта преобладает у группы витринита, что, повидимому, связано с увеличенной сорбционной емкостью последнего.

Состав газов первого эффекта газовыделения практически не различается для разных микрокомпонентов угля (табл. 5.1) и отвечает десорбции атмосферного воздуха, метана и воды. При дальнейшем нагреве проб для группы витринита характерен интенсивный и постепенный подъем кривой на ТБГ с 320°, заканчивающийся при 500–520° с максимумом вблизи 420–440°. Следующий эффект проявляется в интервале 640–740° и имеет слабодифференцированный, неконтрастный характер.

Для группы лейптинита второй эффект газовыделения выражен более слабо, чем у витринита и приурочен к интервалу температур 280– 500° с максимумом вблизи 380–400°, третий – наиболее высокотемпературный и контрастный – к интервалу 520–800° (с максимумом 640°). Группа фюзенита характеризуется минимальной, по сравнению с

Группа фюзенита характеризуется минимальной, по сравнению с вышеперечисленными микрокомпонентами, генерацией газообразных составляющих угольного вещества, процесс выделения которых начинается при 220° и заканчивается при 450°. Третий эффект наблюдается в интервале 450–640°, четвертый с небольшим усложнением – 640–900°. Сложные взаимоотношения устанавливаются в составе газов, выделяющихся в этих высокотемпературных интервалах. Для основного периода газовыделения из фюзенита, результаты хроматографического анализа которого представлены на рис. 5.2 в виде циклограммы, характерно доминирование метана, окиси и двуокиси углерода, а для витринита -метана и азота при подчиненном количестве других газов. Выделение водорода максимально для группы витринита и уменьшается для лейптинита и фюзенита. Аналогичная закономерность отмечается для этилена, метана и паров воды. Вместе с тем обратные взаимоотношения показательны для CO и CO₂, содержание которых максимально в группе фюзенита.

Таким образом, петрографический состав угольного вещества оказывает заметное влияние на динамику выделения и состав газов при нагреве углей в вакууме. Таблица 5.1

Ито-2215 1750 2648 50 летучих гервалам Сумма -ни оп 1104 790 327 817 l 64 937 247 162 771 Вода 30 45 12 36 20 39 74 25 I |углеро-| водо-| Cepo-Тod 48 I I I I I L L I окись Дву-145 112 Да 84 5 4 85 I I L рода Окись yrne-226 60 230 04 21 82 I I I Объем газов, мм³ Азот Метан Этилен Этан 4 34 20 I 27 I T I L 5 16I I 46 78 I 31 132 420 484 608 506 300 59 64 88 110 50 40 270 110 118 123 32 62 Кислодod 20 13 22 L I I I I I Водород 245 200 60 78 32 74 L Ι T интервалы,] °С Температурные 20 - 300301-600 601-900 20-260 261-600 601-900 20-300 300-640 641-900 Шахта Южнодонбасская им. Абакумова (витри-(лейптинит – 50 % + Номер пробы, место отбора (фюзенит – 80 % + витринит – 20 %) фюзенит – 50 %) им. Абакумова ∏poбa № 16. нит – 100 %) Ipo6a № 3. Проба 2. Шахта Шахта

Состав и объем газов, полученных при термовакуумном анализе микрокомпонентов из газовых углей. Масса проб 20 мг

5.5. Особенности вакуумной декриптометрии углей различных генетических типов

С целью выявления связей между динамикой газовыделения, составом газов и генетической принадлежностью углей проведена серия ВДА образцов угля, относящихся к первому (І ГТ), второму (ІІ ГТ) и третьему (ІІ ГТ) генетическим типам [18]. В результате отмечены следующие особенности: • интенсивность первого эффекта газовыделения (до 180°) снижается от І ГТ к ІІІ ГТ, причем максимум его сдвигается незначительно в область более высоких температур; состав газов и их соотношения прак-

тически не меняются;

в І ГТ присутствует второй максимум в интервале 240–310°, которого нет в других двух типах;
 от І ГТ к ІІІ ГТ интенсивность газовыделения в средне- и особенно

высокотемпературной области уменьшается;

 в составе газов, выделяющихся в средне- и высокотемпературных интервалах, от І ГТ к ІІІ ГТ увеличивается содержание СО, Н₂ и СН₄; тогда как вариации в содержаниях других газов незначительны и незакономерны.

Таким образом, по результатам вакуумной декриптометрии выде-ленные генетические типы углей имеют определенные различия как в динамике газовыделения, так и в соотношениях различных газов, что может дать дополнительные сведения по прогнозированию их техноло-гических свойств и реконструкции условий образования.

5.6. Результаты вакуумной декриптометрии ТГИ разной степени метаморфизма

В качестве объектов исследования были использованы образцы гелитолитовых углей марок Д – А, отобранные в шахтных выработ-ках Донбасса, а также графит Завьяловского месторождения (табл. 5.2, рис. 5.3). Анализ декриптограмм показывает их сложный полимодаль-ный характер, хотя положение максимумов газовыделения, их количе-ство, соотношение интенсивностей эффектов декриптации существенно и закономерно изменяются в углях разных типов в зависимости от степени их метаморфизма.

пени их метаморфизма. Первый эффект газовыделения наблюдается для углей всех марок в диа-пазоне температур 60–220°, причем его интенсивность снижается, а макси-мум смещается от 110 до 130° по мере перехода от углей марки Д к антра-цитам. Хроматографически установлено, что в этом диапазоне температур выделяются пары воды, кислород, азот и метан. С увеличением степени метаморфизма углей доля H₂O уменьшается, что коррелируется с опреде-лением влаги для этих образцов традиционными методами (см. табл. 5.2).



Рис. 5.3

Таблица 5.2

потеря, % COOTBETCтвующая 25,2 18,421,7 18,8 7,5 7,0 6,2 I I I дериватографии Результаты Интервал интенсивности деструкции, 350-580 370-600 465-640 400-600 430-600 500-680 520-720 ,° I I I Основные характеристики и результаты исследования углей Твердый остаток 17,9 66,2 54,9 64,4 81,8 82,6 54,4 I I I Выход продуктов разложения Смолис-The Beщества в вакууме 17,9 13,9 27,9 23,4 21,3 14,3 7,8 I I I Газы 24,7 9,9 17,2 22,2 4,3 3,9 9,6 I L I Марка ЖI 20 Ħ Ĺ × × Х Ĺ Ε \triangleleft , ММ 18 14 27 I I I I 0 I 0 Характеристика угля V^{daf}, % 17,5 42,9 34,7 34,3 39,8 28,0 35,6 20,7 12,5 9,2 А^d, 2, 4, 0,8 1,26,2 8,2 4,6 3,8 2,9 7,3 9,6 × Å 4,6 2,6 1,61, 2, 0,5 0,6 0,6 0,7 0,4 0,5 Октябрьский рудник, т, Место отбора пробы Южнодонбасская, С₁₀² Красный Октябрь, т3 (шахта, пласт) им. Абакумова, т. им. К. Маркса, т. Житомирская, т., Енакиевская, m₃ им. Засадко, т, Трудовская, т, им. Изотова, 1₅

Сравнение вакуумных декриптограмм и результатов определения состава газов, выделяющихся в отмеченном диапазоне температур, для углей, отобранных в одном пласте, но на разных гипсометрических уровнях, показывает, что соотношение газов имеет тенденцию к изменению в соответствии с газовой зональностью угленосного бассейна, установленной ранее другими исследователями [37]. Поэтому можно сказать, что газовыделение в низкотемпературной области в основном обусловлено десорбцией газов с поверхности угольных частиц и их удалением из макропор и открытых трещин. Подтверждением этого является также тот факт, что измельчение пробы угля приводит к уменьшению и общего объема выделяющихся газов, и в особенности – относительного содержания метана, который, очевидно, удаляется при механическом разрушении макропор.

Следует также отметить, что эффекты газовыделения в низкотемпературной области характеризуются отрицательной асимметрией (коэффициент асимметрии меньше нуля), что вполне согласуется с кинетикой десорбции газов с поверхности минеральных частиц.

На всех декриптограммах изученных углей наиболее контрастными и сложнопостроенными являются среднетемпературные эффекты газовыделения, проявляющиеся в широком интервале от 250 до 640°. На долю этих эффектов приходится максимальное количество газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании ископаемых углей. Сравнительный анализ вакуумных декриптограмм углей разной степени метаморфизма показывает, что при переходе от углей марки Д к антрацитам происходит закономерное увеличение интервала температур газовыделения с одновременным «сдвигом» максимумов эффектов в область более высоких температур.

Общее количество выделяющихся газообразных продуктов постепенно уменьшается от низкометаморфизованных углей к антрацитам в пределах от 12–8 см³ до 7–4 см³ на 100 мг пробы.

Динамика газовыделения в интервале температур 250–640° принципиально отличается от низкотемпературных эффектов. Как следует из приведенных типовых вакуумных декриптограмм, эффекты газовыделения имеют резко выраженный асимметричный характер с очень крутой восходящей и пологой нисходящей ветвью кривых, т. е. они характеризуются высокими положительными коэффициентами асимметрии (A). Показательно, что абсолютные значения A_s уменьшаются от 0,6–0,7 до 0,3–0,5 в ряду углей от Д к A, т. е. при более высокой степени метаморфизации угольного вещества динамика газовыделения характеризуется приближением к нормальному (равновесному) распределению единичных импульсов декриптации на температурной шкале, тогда как в слабометаморфизованных углях процесс имеет резко неравновесный характер.

Отмеченные закономерности, несомненно, обусловлены неодинаковой кинетикой дегазации углей разной степени зрелости и суще-

ственными различиями в соотношениях источников выделяющихся флюидных компонентов. В слабометаморфизованных углях в результате термической деструкции разветвленных цепей макромолекул образу-ется значительное количество газообразных продуктов, относительный стех значительное количество газоооразных продуктов, относительный вклад которых в суммарное газовыделение является весьма существен-ным. В то же время в этих углях идут интенсивные процессы декрип-тации микропор, выполненных «законсервированными» газами. Интер-ференция этих двух процессов генерации газов проявляется в резкой асимметрии эффектов газовыделения.

В углях более высоких степеней метаморфизма главными источни-ками газов становятся ультрамикроскопические флюидные включения и ядерные участки макромолекул органических веществ, что коренным образом изменяет кинетику газовыделения.

образом изменяет кинетику газовыделения. Интересно сопоставить составы газов, выделяющихся в средне-температурном интервале дегазации углей (рис. 5.3). Как следует из результатов газово-хроматографических анализов, общий набор газов представлен азотом, метаном, этиленом, этаном, пропиленом, ацетиле-ном, окисью и двуокисью углерода, водородом, сероводородом и водой. Характерной особенностью является преобладание в составе газов па-ров воды, метана, окиси и двуокиси углерода, относительные содержа-ния которых уменьшаются с увеличением степени метаморфизма углей. Вместе с тем доля водорода в общем объеме постепенно увеличивается, достигая максимальных значений у антрацитов. Результаты газово-хроматографических исследований подтверждают сделанный выше вывод о неравновесном состоянии системы «уголь – флю-ид», причем степень этой неравновесности максимальна в слабометаморфи-зованных углях.

зованных углях.

зованных углях. Анализ вакуумных декриптограмм углей разной степени зрелости показал, что наряду с отмеченными двумя интенсивными эффектами газовыделения для углей марок Ж и ОС устанавливаются дополнитель-ные эффекты в интервале температур 220–320°. При этих температурах выделяются: окись и двуокись углерода, кислород, метан, пропилен, этилен, азот и пары воды с преобладанием последних. На пределе чувс-твительности метода диагностируются также водород и ацетилен. На вакуумных декриптограммах исследованных углей имеются также устойчивые эффекты газовыделения при температурах выше 600°. Интен-сивность их варьирует, сохраняя общую тенденцию увеличения от углей марки Д к антрацитам а расположение меняется в сторону более высоких

марки Д к антрацитам, а расположение меняется в сторону более высоких температур по мере увеличения степени метаморфизма углей. Состав газов высокотемпературных эффектов аналогичен составу газов среднетемпературных эффектов, но доминирующими являются

водород, окись углерода и метан. Установленные закономерные изменения термобарогеохимических показателей углей в зависимости от степени их метаморфизации допол-

няются данными, полученными при аналогичных исследованиях природных графитов. Так, для графита Завьяловского месторождения вакуумная декриптограмма характеризуется практическим исчезновением эффектов газовыделения в низко- среднетемпературных интервалах и слабо выраженными эффектами в области температур 560–680° и выше 800°.

Сопоставление декриптограмм углей разной степени метаморфизации показывает, что шкала температур, определенная по разнице между максимумами основного и первого эффектов газовыделения, для углей марки Д составляет 245–250°, Г –260°, Ж –310–320°, К –340°, ОС – 355–360°, Т – 380°, А – 420–440°.

Начало интенсивного разложения органической массы углей сопровождается резким повышением давления в системе, что выражается крутым подъемом ТБГ. Соотношение давлений в системе в начале и точках перегиба на ТБГ этого периода связано со степенью метаморфизма и составляет: для марки Д–2,7; Г–3,3; ГЖ – 3,5; Ж – 3,5; ОС – 13,7; Т – 15,3; А – 20,6.

Наблюдающийся на кривых ТБГ низкометаморфизованных и спекающихся углей перегиб при 370–450° свидетельствует о некоторой стабилизации интенсивности газовыделения, что, по-видимому, объясняется выделением основной массы смолообразных веществ, которые, выходя из зоны нагрева, конденсируются на более холодных стенках капсулы и тем самым замедляют дальнейшее повышение давления в системе. У антрацита выход этих веществ незначителен и перегиб на его кривой выражен слабо.

5.7. Зависимость между выходом смолистых веществ в вакууме и термобарогеохимическими характеристиками углей

Сопоставление данных, полученных при термобарогеохимических исследованиях углей, с результатами термогравиметрического анализа и определениями потерь веса капсул с анализируемыми пробами показывает, что выход смолистых веществ (СВ) в вакууме находится в прямой зависимости от V^{daf} и V_{вак} и в обратной – от температуры начала максимального газовыделения на вакуумных декриптограммах (рис. 5.4). Выход смол имеет наибольшее значение в слабометаморфизованных углях, достигая 38%, что в 6–8 раз выше по сравнению с антрацитами.

Анализ ТБГ позволяет полагать, что основная масса CB образуется при нагревании углей в вакууме в интервалах температур, соответствующих более или менее монотонному ходу кривой ТБГ после перегиба, т. е. при 350–550° у низко- и среднеметаморфизованных углей и 400–570° – у отощенно-спекающихся и тощих. При этом выход их максимален у хорошо спекающихся углей середины ряда метаморфизма и минимален у антрацита.



Рис. 5.4. Графики зависимости между модальной температурой основного интервала термического преобразования углей и выходом летучих веществ (*a*); выходом летучих веществ в вакууме и определенному по ГОСТ 6382–80 V^{daf} (б); между V^{daf} и выходом смол при нагреве углей в вакууме (*в*); между выходом смол и началом основного периода преобразования углей в вакууме (*г*)

Эти температурные интервалы в общем совпадают с положением нисходящей ветви пика интенсивной термической деструкции на кривых термического анализа этих же углей, которая соответствует, по-видимому, интенсивному газовыделению при образовании пластической массы углей.

Изменения массы образцов углей в интервале интенсивной термической деструкции при нормальном давлении, определяемые по кривым термогравитационного и термического анализов, близки к значениям выхода газообразных продуктов деструкции углей в вакууме и значительно ниже суммарных значений выхода последних и смолообразных веществ. Это дает возможность заключить, что основная масса CB при нормальном давлении не уходит из зоны нагрева и участвует в процессах, ведущих к образованию полукокса, т. е. является составной частью жидких нелетучих продуктов.

Некоторое повышение давления в системе выше 550°, наблюдающееся на ТБГ всех исследованных углей, вызвано, вероятно, выделением в основном легких газов при образовании твердого остатка.

Обращает на себя внимание тот факт, что с ростом степени метаморфизма (уменьшения V^{daf}) диапазон разброса значений выхода CB уменьшается. Так, для углей с V^{daf} менее 10% выход смол колеблется от 2,5 до 7 %, а с V^{daf} более 30% – от 13,5 до 31%. При этом нижняя граница выхода характерна для углей менее восстановленных, которые дают меньший выход смол в сравнении с углями более восстановленными. Для углей восстановленных зависимость между V^{daf} и выходом CB более четкая, а значение выхода CB колеблется в более узких пределах в сравнении с углями менее восстановленными. Маловосстановленные угли вне зависимости от выхода CB, как правило, характеризуются относительно пониженной спекаемостью. Угли, восстановленные при таком же выходе CB, отличаются более высокими значениями толщины пластического слоя.

В этой связи, с учетом разных условий определения значений коэффициента вспучивания (У) и выхода СВ можно предположить следующее. Смолистые вещества мало принимают участия в формировании пластической массы углей, вероятно, в силу того, что являются наиболее подвижной частью жидкой нелетучей фракции, образующейся при нагреве углей в вакууме. Тем не менее максимальные значения У (33 мм) отмечаются для углей с выходом СВ 20–30 %. Это позволяет судить о спекаемости углей в общем приближении по выходу СВ с учетом степени восстановленности.

5.8. Зависимость выхода летучих от термобарогеохимических характеристик угля

С целью расширения информативности используемого вакуумнодекрипто-метрического метода и дифференцирования углей разных типов предлагается использовать такие показатели, как выход летучих веществ в вакууме, (V_{вак}), количество смол, осаждающихся на внутренней поверхности вакуумированной капсулы, и потеря веса углей после их нагревания в вакууме (рис. 5.4, б).

Выход летучих веществ в вакууме (V_{вак}) определяется по разности веса капсул с углем до и после нагрева. Разность в весах капсул без угля до и после нагрева свидетельствует о количестве образующихся смол, а взвешивание угля, извлеченного из капсулы после нагрева, позволяет оценить потерю им веса.

Исходными образцами послужили низкозольные пробы углей Донбасса (А^с не более 6 %). Ограничение по зольности в экспериментах предусматривалось с целью уменьшения влияния минеральных примесей на характер термохимических превращений углей.

В результате проведенных исследований установлен неравномерный (дискретный) характер выделения газов при нагревании углей в вакууме, выражающийся в чередовании температурных интервалов с различной интенсивностью газовыделения. Особый интерес представляет наличие для углей всех марок (в относительно узких температурных интервалах) основного периода термического преобразования (400–600°), отмечаемого по интенсивному нарастанию давления в капсуле. С указанным периодом связывается образование большей части газовой фазы и смол, а также наибольшая потеря веса угля.

Экспериментальные данные свидетельствуют о четкой тенденции изменения основного эффекта газовыделения в зависимости от выхода летучих веществ (V^{daf}). Так, если для углей с V^{daf} более 40% значения температур начала и окончания газовыделения колеблются в пределах $300-430^{\circ}$, то для антрацитов (V^{daf} <5%) начало варьирует уже в пределах $630-700^{\circ}$, а окончание основного периода выделения газообразных продуктов – $800-880^{\circ}$: В то же время близкая к линейной зависимость между экстремальными температурными точками и V^{daf} нарушается для среднеметаморфизованных углей ($20\% < V^{daf} < 30\%$), где она становится менее отчетливой. Это обстоятельство, вероятно, обусловлено особенностями термохимических превращений углей указанных марок в вакууме. Таким образом, совершенно очевидно, что по V^{daf} можно судить о температурном интервале основного периода преобразования углей (рис. 5.4, а).

На рис. 5.4, б показана связь между $V_{\text{вак}}$ и V^{daf} . Количество летучих веществ, выделяющихся в вакууме, наибольшее для низкометаморфизованных углей (марки Д, Г), где оно в 10–12 раз выше, чем в антрацитах. Обращает на себя внимание факт сближения значений $V_{\text{вак}}$ и V^{daf} с ростом степени метаморфизма. Так, если для углей марок Д, Г отношение $V_{\text{вак}} / V^{\text{daf}}$ колеблется от 2 до 2,5, то в антрацитах оно снижается до 1,5–1,3. Наблюдаемый разброс значений обусловлен особенностями вещественного состава углей.

В качестве предварительного вывода можно сказать, что вакуумнодекрипто-метрические характеристики коксующихся углей находятся в средней части диаграммы (рис. 5.4), в области выполаживания кривых зависимости V^{daf} от температуры трудно коксующихся-в области, обратно пропорциональной зависимости V^{daf} от температуры, а углей, перспективных для получения жидкого топлива, – в правой нижней части отмеченной диаграммы.

5.9. Сравнительная термобарогеохимическая характеристика углей и минеральных включений

Для выявления РТ-условий метаморфизации углей представляют интерес результаты исследований флюидных включений, находящихся в кварце, кальците, пирите и других минералах, нередко локализующихся в угольных пластах в виде прожилков, линзовидных обособлений, конкреционных стяжений и аналогичных образований. Изучение плоскополированных препаратов кварца и кальцита из таких прожилков показывает, что в них присутствует разнообразный комплекс флюидных включений, характеризующихся жидким, газово-жидким, газовым наполнением. Размеры включений не превышают обычно n·10⁻³ мм. По составу среди них выделяются существенно водные, углекислотно-водные, углекислотные, углеводородные (метановые), углеводородно-водные и поликомпонентные вакуоли с переменными соотношениями Н,О, СО₂, СН₄ и других газов. Нередко фиксируются включения жидких углеводородов (битумов) и сжиженных газов – СО₂ и СН₄, что свидетельствует о значительных (n·10 МПа) давлениях их консервации. Гомогенизация газово-жидких включений происходит при температурах, не превышающих 300–320°, преимущественно в интервале 200–300° [40]. Вакуумная декриптометрия этих же минералов показывает интенсивное газовыделение в интервале температур от 150 до 320°, а для пиритовых прожил-ков – в интервалах 60–120° и 220–280° (выше 400° – термическая диссоциация), что хорошо согласуется с данными метода гомогенизации. Газовая хроматография показывает, что в составе включений доминируют H₂O, CO₂, CH₄ и N₂. Все это позволяет сделать вывод, что формирование жильных минералов происходило из гидротермальных углекислотноводно-углеводородных растворов в диапазоне температур от 300 до 120° при давлениях порядка 80–100 МПа.

Показательно, что термобарогеохимические исследования углей, вмещающих гидротермальные прожилки кварца, обнаруживают закономерное изменение их вакуумно-декриптометрических показателей. Так, например, образцы угля марки Ж, отобранные непосредственно в зоне контакта с кварцевым прожилком, характеризуются термобарограммами, типичными для углей более высоких степеней метаморфизации. Это подтверждается также оптическими методами, показывающими увеличение отражательной способности витринита от 8,0 до 10,8 %.

Приведенная оценка РТ-условий метаморфизации углей по данным термобарогеохимических исследований близка к результатам, полученным другими методами, например методом термостимулированной проводимости, по которому температурная шкала углефикации для углей Донбасса представляется следующей (в скобках марки углей), °C: 85–100 (Д); 115–120 (Г); 130–135 (Ж); 150–155 (К); 160–165 (ОС); 190–195 (Т).

5.10. Природа газов, выделяющихся из углей в процессе нагрева

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что выделение газов при нагревании углей вызывается несколькими причинами [21]:

• десорбцией окклюдированных газов и переходом сорбированной воды в парообразное состояние;

• высвобождением флюидов из макро- и микропор в результате эффектов декриптации;

• термодеструкцией микрокомпонентов углей и твердых углегазовых растворов;

• твердофазными реакциями между микрокомпонентами и реак-циями диспропорционирования с образованием летучих соединений и веществ;

 взаимодействием вещества углей с окружающей средой.
 Относительный вклад каждого из этих возможных источников газов различен в зависимости от петрографического состава, условий образования и степени зрелости углей, а также режима их термообработки. В слабометаморфизованных углях максимальное газовыделение связано с десорбцией летучих компонентов при сравнительно низких темпера-турах, о чем свидетельствует и их состав: азот, кислород, CO₂, H₂O. В углях средних стадий метаморфизма относительные количества десорбированных газов и газов, выделяющихся в результате термодеструкции и декриптации пор, становятся примерно равными. Наконец, в сильно метаморфизованных углях доминируют флюидные вещества, образу-ющиеся в основном за счет явлений декриптации микропор и термодеструкции молекулярных и надмолекулярных структур. Что же касаетдеструкции молекулярных и надмолекулярных структур. что же касает-ся выделения летучих веществ в результате твердофазных реакций меж-ду микрокомпонентами и взаимодействия вещества угля с окружающей средой, то относительный их вклад наиболее весом, по-видимому, при нагревании углей средних степеней метаморфизации (марки Г и Ж). Динамика газовыделения и состав газов находятся в тесной зависи-

мости от петрографического состава углей, что однозначно фиксирует-ся по данным изучения процессов выделения летучих при нагревании микрокомпонентов и их различных смесей. Максимальное газовыделе-ние в низкотемпературной части устанавливается при нагревании микрокомпонентов группы витринита, а. минимальное – группы фюзенита. Промежуточное положение занимает группа лейптинита. При более высоких температурах сохраняется то же соотношение в динамике газовы-деления, что объясняется не только разной термической устойчивостью этих групп микрокомпонентов, но и значительными различиями в их составе и структуре. Фюзенит начинает разрушаться при более низкой температуре, затем – витринит и лейптинит.

Весьма сложные корреляционные связи устанавливаются между составом флюидных фаз и содержанием различных групп макрокомпонентов в углях, а также степенью их метаморфизации. В последовательной серии эффектов газовыделения при нагревании одной и той же пробы угля преимущественно водно-углекислотно-азотно-кислородный состав флюида сменяется на углекислотно-азотно-метановый и затем (при высоких температурах) на азотно-водородно-углекислотный. Для высокотемпературных эффектов газовыделения показательно присутствие также CO и H₂S.

Аналогичные закономерности отмечаются и при изучении всего ряда ископаемых углей – от низкометаморфизованных до антрацитов.

Вместе с тем на динамику газовыделения и состав газов большое влияние оказывает и принадлежность угля к тому или иному генетическому типу, так как здесь в качестве определяющего фактора выступают первичные соотношения между биохимическими и катагенетическими газами. Если учесть, что на состав сорбированных газов оказывают влияние также геологические условия залегания угольного пласта в связи с существованием определенной геохимической зональности в распространении газов в пределах угленосных бассейнов, то становится понятным, насколько сложным является вопрос о природе газов, содержащихся в углях и образующихся при их нагревании.

Для полноты картины необходимо добавить еще два важных момента. Первый состоит в том, что при температурах выше 400° ощутимое значение приобретают реакции взаимодействия различных газов, выделяющихся при нагревании углей. Особенно важной является реакция взаимодействия метана и H₂O, в ходе которой образуются CO₂ и H₂ по схеме:

$$CH_4+H_2O\rightarrow CO_2+H_2.$$

По данным А. А. Введенского [12], из исходной смеси $CH_4 - 33,3 \%$, $H_2O - 66,7 \%$ при температуре 400° образуется 5,5 % CO_2 и 22,2 % H_2 , а при температуре 700°– 16 % CO_2 и 65% H_2 .

Вторая особенность заключается в том, что, как показали наши эксперименты, при повышенных температурах углеводородные газы взаимодействуют с угольным веществом, расщепляясь на углерод и водород, т. е. при определенных условиях возможно обогащение флюидной фазы водородом за счет реакций взаимодействия газов с углем.

Таким образом, можно сделать следующие выводы о природе флюидов, выделяющихся при нагревании углей.

1. Вода в парообразном состоянии при низких температурах (до 150°) образуется в результате десорбции влаги с поверхности угольных частиц и ее удаления из трещин и макропор. Она имеет экзогенный (реликтовый) характер. При более высоких температурах (выше 200°) выделение H₂O в газовой фазе связано с термической деструкцией гидрок-

силсодержащих групп типа СООН или ОН... О=С, а также с эффектами декриптации микропор, содержащих H₂O в жидкой фазе. 2. Кислород является типичным окклюдированным газом и имеет

атмосферное происхождение.

атмосферное происхождение.

 Углекислый газ имеет двойственную природу: его выделение при низких температурах обусловлено явлением десорбции метаморфо-генных газов, а при повышенных температурах связано с термической деструкцией карбонильных групп макромолекул угля. Вполне вероят-но также, что часть CO₂ выделяется в результате декриптации микро-пор и имеет эндогенное (мантийное, магматическое, гидротермальное) происхождение.

происхождение.
4. Водород, выделяющийся в основном при высоких температурах пиролиза углей, образуется в результате реакций диспропорционирования алифатических и ароматических групп макромолекул угля, взаимодействия углеводородных газов с угольным веществом, а также в процессе взаимодействия метана с углекислотой (реакций конверсии).
5. Метан и другие углеводородные газы генерируются в результате термодеструкции макромолекул угля с отрывом метильных групп СНз и рекомбинации свободных радикалов. Они выделяются также при декриптации микропор в угле и разрушении надмолекулярных структур, где их нахождение связано с метаморфогенными процессами.
6. Оксид углерода образуется в результате отщепления карбонильных групп в боковых цепях макромолекул угля, а также путем разрыва гетероциклов и неполного протекания реакций конверсии метана.
7. Сероволород выделяется при взаимолействии сульфилов

7. Сероводород выделяется при взаимодействии сульфидов с водородом по схеме: FeS₂+H₂->FeS + H₂S. Он образуется также в результате термодеструкции веществ углей, содержащих органическую среду.

среду. 8. Азот имеет наиболее проблематичное происхождение. Не вызыва-ет сомнения, что определенная его часть связана с десорбцией атмосфер-ных газов. Вместе с тем постоянное выделение азота во всем температур-ном диапазоне нагревания углей свидетельствует о его реликтовом и, возможно, глубинном происхождении. Теоретически не исключено об-разование азота в результате пиролиза аммиака, выделяющегося при тер-мической деструкции макромолекул угля, однако реакция 2NH₃→N₂+3H₂ протекает с заметной скоростью лишь при температуре 900–1000 °C. Среди новых данных, полученных методами термобарогеохимии, особого внимания заслуживает факт обнаружения в составе летучих, выделяющихся в процессе термовакуумной обработки углей, непредель-ных углеводородов и, в частности, ацетилена. Факт этот привлекает вни-мание потому, что в последнее время появились сообщения о возможной роли ацетилена и его производных в развитии экстремальных газодина-мических явлений в угольных шахтах – внезапных выбросов угля и газа [111]. Предполагается, присутствие ацетилена в угольных пластах может

приводить к образованию различных ацетилидов тяжелых металлов, являющихся весьма взрывоопасными веществами, которые могут быть инициаторами развязывания внезапных выбросов газа и угля.

5.11. Термобарогеохимические критерии прогнозирования некоторых технологических свойств углей

Результаты проведенных исследований показывают, что имеются устойчивые корреляционные связи между динамикой газовыделения, составом газа и свойствами ТГИ, что является основой разработки термобарогеохимических критериев прогноза некоторых технологических свойств ископаемых углей. Для реализации этих возможностей представляется необходимым сопоставить в одной системе такие наиболее существенные термобарогеохимические показатели, как температура максимального газовыделения, выход летучих веществ в процессе нагревания углей (динамика газовыделения) и состав образующихся флюидов. Наиболее приемлемым способом решить эту задачу является составление тройных термобарогеохимических диаграмм, одна из которых представлена на рис. 5.5. Принцип ее построения достаточно прост: в координатах «температура – выход летучих веществ», «температура – степень восстановленности флюида» и «выход летучих веществ – степень восстановленности флюида» и затем методом экстраполяции формируется объемная фигура, объединяющая всю совокупность точек, характеризующих данную систему «уголь – флюид».



Рис. 5.5. Диаграмма зависимости между температурой нагревая углей, выходом летучих в вакууме и степенью восстановления флюидов

Анализ таких диаграмм позволяет сделать ряд важных выводов. Так, например, на приведенной диаграмме отчетливо выделяются три области, резко различающиеся по динамике газовыделения, степени восстановлено сти флюида и выходу летучих компонентов. В области I с повышением температуры происходит интенсивное газовыделение при относительно малом объеме летучей фазы и низкой восстановленности флюида. Такими свойствами характеризуются сапропелевые угли низких степеней метаморфизма, которые, как известно, непригодны для получения кокса.

свойствами характеризуются сапропелевые угли низких степеней метаморфизма, которые, как известно, непригодны для получения кокса. Область II, показанная на рис. 5.5, характеризуется постепенным нарастанием всех параметров газовыделения с весьма существенными различиями в объемах газообразных продуктов. По этому показателю на диаграмме можно ограничить более узкие зоны, отвечающие углям марки К, Ж и Г. Если завершить построение диаграммы в ее левой верхней части, то в эту область попадут угли более высоких степеней метаморфизма (вплоть до антрацитов) с постепенно сужающейся зоной восстановленности флюида и уменьшением выхода летучих веществ. Ясно, что изменение этих параметров окажет существенное влияние на технологические свойства углей и, в частности, на возможность их применения для целей коксования.

менения для целеи коксования. Наконец, в правой верхней части диаграммы выделяется область с резким возрастанием летучих при общем большом их количестве и очень высокой степени восстановленности флюида. Хотя в этой области мы видим продолжение зон, характерных для углей марки К, Ж и Г, очевидно, что эти угли отличаются рядом специфических черт, которые будут препятствовать их применению для целей коксования, но могут оказаться полезными для получения, например, жидкого топлива или газификации ТГИ.

Газификации 11 и. Рассмотренный пример показывает, что обработка термобаро-геохимических данных в виде подобных диаграмм может дать весьма ценную прогностическую информацию относительно качества и технологических свойств ТГИ. Кроме того, с использованием таких диаграмм можно осуществлять целенаправленный поиск оптимальных сочетаний различных типов углей, определяя предварительно их термобарогеохимические показатели. Практическое значение работ такого рода не вызывает сомнения.

Глава 6

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ФЛЮИДОАКТИВНЫХ ЗОН В УГОЛЬНЫХ ПЛАСТАХ

6.1. Природа угольного метана

В последние годы начали развиваться термобарогеохимические методы исследования угольных месторождений, которые позволили получить качественно новую информацию об условиях образования каустобиолитов, температурных и барических параметрах метаморфизма углей и вмещающих пород, физико-химических особенностях природных систем «уголь-флюид» [1, 2]. С помощью вакуумной декриптометрии этих систем выявлены корреляционные связи между динамикой газовыделения при нагревании углей, составом газов и степенью метаморфизации угольного вещества. Было обнаружено и экспериментально подтверждено явление углеводородной флюидизации углей и вмещающих пород в зонах тектонических нарушений, высказана гипотеза о его важной роли в формировании флюидоактивных метаноносных (выбросоопасных) зон в угольных пластах [3, 4].

По литературному обзору, приводимому Ю. А. Федоровым [12], изотопный состав водорода и углерода угольного метана существенно смещен в сторону обогащения тяжелыми изотопами (дД и ?С¹³) по сравнению с биогенным метаном, уступая в этом только эндогенному (мантийному) метану. По изотопному составу этих элементов, угольный метан близок к термокаталитическому, однако, в обоих случаях несколько «тяжелее». Он близок также к термогенному метану, образующемуся при высокотемпературном разложении гумусовой органики: $C^{13} - (-20) \%_0$, $дД - (-125) \%_0$. Эти данные согласуются с результатами, полученными ранее А. И. Кравцовым и Г. И. Войтовым [61], которые свидетельствуют о наличии двух изотопно-различающихся видов углеводородных газов в угольных пластах.

Средний изотопный состав метана угольных месторождений составляет $\delta C^{13} - (-28) - (-24), \delta \Box - (-80) - (-160) ‰.$

Учитывая приведенные факты, можно заключить, что не весь угольный метан связан с бактериальной эмиссией, генерирующей значительно более легкий метан.

Э. М. Галимов [83] показывает, что изотопный состав углерода углей всех типов метаморфизма остается постоянным, что позволяет прийдти к

выводу об отсутствии фракционирования изотопов в процессах углефикации. Средние значения $\delta C^{13} - (-24,8\%)$ углей мало отличаются от аналогичного показателя у растений. Все изложенное приводит к выводу, что угольный метан по своей природе является гетерогенным продуктом, образовавшимся в процессе углефикации растительных остатков и за счет поступления глубинных флюидов из внутрикоровых и мантийных источников.

Масштабы газообразования и состав газов в первом случае оценивались по балансовым расчетам [35, 84, 85], которые показывают, что из 1 кг угля за счет углефикации образуется до 200 л метана (рис. 6.1). Десорбция газов при нагревании до 100 °С предварительно вакууми-

Десорбция газов при нагревании до 100 °С предварительно вакуумированных проб показала, что на стадиях раннего метаморфизма (Б–Д) в составе газа преобладают оксиды углерода, на стадии каменных углей (Г–ОС) – гомологи метана при последовательном снижении эмиссии самого метана, на стадии ПА–А низкого метаморфизма (VII–VIII) – метан [86]. Выделяются три основных этапа газообразования. Первый этап. Наиболее интенсивная генерация газов, в составе кото-

Первый этап. Наиболее интенсивная генерация газов, в составе которых доминирует диоксид углерода. Соответствует стадиям 1Б–Д. Доля метана невелика. На этом этапе активны процессы декарбоксилирования, дегидрогенизации, деметоксилирования и поликонденсации циклических структур.



Рис. 6.1. Количество летучих продуктов, выделившихся на разных этапах углефикации, в % на органическое вещество конца торфяной стадии (С = 58. 97%), [53]: 1 – сумма летучих продуктов углефикации; $2 - CO_2$; $3 - H_2O$; $4 - CH_4$

Второй этап. Активная генерация гомологов метана. Соответствует стадиям Г(П)–ОС(V). Вблизи границы марок К–ОС выделение метана практически прекращается. По балансовым расчетам [87], резкое снижение генерации метана относится к стадии Т-ПА (VI).

Считается, что на этом этапе доминируют процессы деполимеризации и поликонденсации, сопровождающиеся разрушением мостиковых связей, сокращением длины и удалением периферийных группировок и цепей, окончательно теряются карбоксильные и гидроксильные группы.

третий этап. Резкая интенсификация метанообразования. Стадии ПА-А (VI-VII). Рост метановыделения фиксируется на этой стадии и по балансовым расчетам [87], однако он не столь значителен. Возрастает конденсированность ароматических структур в угле с отрывом сохранившихся периферийных, главным образом, метильных групп.

Масштабы генерации угольного метана по второму механизму (за счет поступления флюидов из глубинных источников) зависят от геотектонической позиции конкретных метаноугольных месторождений, степени тектонической нарушенности угольных пластов и газопроницаемости угленосных отложений, компонентного состава углей, их сорб-

ционной способности (метаноемкости) и ряда других факторов. По данным изотопных исследований количество «утяжеленного» метана в угленосных отложениях составляет порядка 20 %, т. е. его содержание в зонах флюидизации угольных пластов может достигать 10-15 и более м³/т.

В дополнение к изложенному следует отметить возможность образо-вания термокаталитического метана при воздействии на угленосные от-ложения гипабиссальных магматических тел, которые имеют значительное развитие а угольных бассейнах авлакогенного типа. Проведенные нами ориентировочные расчеты, основанные на данных вакуумной де-криптации, показывают, что термической диссоциации алифатических молекулярных групп угольного вещества средних стадий метаморфизма образуется от 0,6 до 2 литров метана из 1 м³ угленосных пород.

Все исследователи, изучавшие газоносность углей, считают, что первичное накопление метана связано с пористой структурой угольно-го вещества. Система пор формируется еще на стадии торфонакопления и продолжает развиваться при диагенезе, катагенезе в доинверсионную стадию углеобразования и после инверсии при образовании складок и разрывных нарушений. На протяжении всего периода углефикации и тектогенеза она испытывает непрерывную трансформацию, в результате чего меняются размеры пор, их относительный объем (пористость углей) и форма. Можно предположить, что значительная часть пор образуется под воздействием выделяющихся при углефикации газов. Поры углей как природных сорбентов классифицируются следующим образом [35]: макропоры с эффективным радиусом входных отвер-

стий больше 0,1–0,2·10³ нм, мезопоры от 0,1–0,2·10³ до 1,5–1,6 нм, мик-ропоры – меньше 1.5–1.6 нм. Выделяются также молекулярные поры с радиусом 0,35–1,95 нм [19]. Существование ультрамикропор размером от нескольких до сотен ангстрем доказывается результатами рентге-ноструктурных исследований и прямыми наблюдениями на атомно-силовом (туннельном) электронном микроскопе [19]. Для сравнения, диаметры молекул некоторых газов (нм): гелий – 0,217, аргон – 0,366, водород – 0,273, азот – 0,376, кислород – 0,362, диоксид углерода – 0,463, метан – 0,416, этан – 0,537, пропан – 0,632. Объем пор в углях измеряется сотыми и десятыми долями см³/г.

сотыми и десятыми долями см³/г. Сопоставление имеющихся литературных данных обнаруживает большие различия в оценках характера изменения пористости углей при метаморфизме. Общие справочные руководства [88] указывают на отчетливое снижение пористости в ряду торф – бурый уголь – камен-ный уголь – антрацит от 95 до 1–2 %, что вполне естественно в связи с ростом плотности. Подобная закономерность совершенно естественна для доинверсионной стадии, когда, как указывалось выше, формируется первичная природная газоносность. Результаты измерения пористости в постинверсионный период углеобразования неизбежно искажаются трешиноватостью и другими вторичными пустотами. учесть которые трещиноватостью и другими вторичными пустотами, учесть которые практически невозможно.

По угольной литературе, пористость при метаморфизме изменяется по кривой с минимумом в зоне каменных углей. Показано [89], что витринит с содержанием углерода 88,6 % (К) имеет максимальную пористость 0,025 см³/г, С = 71,7 (Б) – 0,052 см³/г, С = 93,7 (Т-ПА) – 0,031 см³/г. Объем *микропор* в равнометаморфизованных витринитах практически постоянен, в то время как *макропор* сильно варьирует. По данным [64], объем *микропор* максимален у углей с С = 83 %, Г–Ж (II–III). С ростом метаморфизма в интервале С = 85–90 %, Ж–ОС (III–V)

он достигает минимума, сохраняясь на этом уровне вплоть до наиболее метаморфизованных антрацитов.

М. и Р. Тейхмюллеры [90] отмечают, что при содержании углерода 89 % и выходе летучих 20 % (марки К-ОС, стадии IV-V) наблюдается самая низкая микропористость углей и площадь внутренних поверхностей микропор. На минимум пористости у углей V–VII стадий метаморфизма (ОС-А) указывается в [91].

А. Т. Айруни [48] указывает, что природная пористость угольных пластов снижается до глубин 200–300 м от поверхности и до глубин 1000–1200 м существенно не изменяется.
 Принято считать, что природная метаноносность углей определяется в основном их адсорбционными свойствами, зависящими, в свою оче-

редь, от степени развитости пористой структуры [92]. В ряду метаморфизма адсорбционная активность углей к метану возрастает (рис. 6.2).



Рис. 6.2. Изменение адсорбции метана донецкими углями в зависимости от выхода летучих веществ, t = 20°C [65]: 1 – 50 атм; 2 – 10 атм; 3 – 1 атм

Однако адсорбционная активность высокометаморфизованных антрацитов снижается, вследствие чего они практически неметаноносны [92]. Связь метаноносности с метаморфизмом иллюстрируется рис. 6.3.



Рис. 6.3. Изменение метаноносности каменных углей и антрацитов в юго-западной части Донецкого бассейна в зависимости от выхода летучих веществ [92]

В. Е. Забигайло и В. И. Николин [65] предложили использовать величину отношения природной метаноносности к пористости как характеристику газовой активности пластов. Упомянутые авторы исследовали это отношение применительно к проблеме внезапных выбросов угля и газа в шахтах. Представляется обоснованным использование этого показателя также для характеристики общего потенциала газоотдачи. Поскольку на величину газоотдачи оказывают влияние механическая прочность углей, давление газа и трещиноватость, можно считать, что максимум газоотдачи соответствует не максимуму природной газоносности (рис. 6.3), а стадии углефикации с V^{daf} ≈ 20 %.

Максимальные значения природной метаноносности для «спокойных», ненарушенных углей, близки к метаноносности насыщения, достигаемой в экспериментах при P = 4.0–6.0 МПа, t = 20°C, средние приблизительно соответствуют P = 1,0–1,5 МПа [92].

Процесс адсорбции метана экзотермичен, и поэтому количество адсорбированного газа с ростом температуры уменьшается, в то время как свободного – возрастает (рис. 6.4, рис. 6.5). Масса адсорбированного газа растет с увеличением давления.



Рис. 6.4. Сорбция метана углем при разных температурах и давлениях [48]


Рис. 6.5. Соотношение между количеством газообразного (1) и сорбированного (2) метана в угле в зависимости от температуры [93]

По [35], начиная с глубины 500 м от зоны газового выветривания, рост сорбционной метаноносности прекращается для углей всех марок, т. е. количество газа, находящегося в сорбционном объеме (объеме микропор), остается постоянным. Этот вывод нельзя распространить на общий объем газа в угле, поскольку его количество может возрастать за счет пустот больших, чем микропоры. Действительно, было показано, что в пластах равной степени метаморфизма (V^г 24,3 и 24,8) при близкой общей пористости (0.053 и 0,073 м³/т) и практически равном объеме микропор (0,036 и 0,039 м³/т) общая метаноемкость составляла соответственно 13 и 20 м³/т. Последнее соответствовало более высокой степени тектонической нарушенности пласта.

Резкое снижение объема микропор наблюдается в зоне метаморфизма с максимальной эмиссией метана. Это наводит на мысль, что в данном интервале метаморфизма происходит «выжимание» метана из мест его первичного накопления (микропор) в мезо-, макропоры, в трещинные полости. Решающим механизмом миграции газа на этом этапе, повидимому, являлась диффузия. Выжимание газа может быть следствием диагенетического уплотнения угольного вещества и гравитационной нагрузки вышележащих пород.

Эмиссия метаморфогенного метана в микропоры формирует в составе первичной природной метаноносности особое состояние метана – клатратное. Возможно, именно это состояние метана ближе всего подходит к понятию «твердый раствор». В подобной системе газ как самостоятельная фаза не существует, и система остается гомогенной (только твердая фаза – уголь) [19]. По А. Т. Айруни [48], в межмолекулярных порах (ультрамикропорах) заключено более 80 % метана.

По Н. В. Лопатину [94], этот максимум соответствует V^{daf} = 29 % и R[°]_{max} 1,24, когда происходит кардинальное изменение молекулярной структуры углей. Параллельно происходит резкое увеличение эмиссии водорода и гомологов метана. До этой границы метаноносность углей постепенно возрастает, а пористость и механическая прочность увеличиваются.

Увеличение пористости и прочности, как считают В. Е. Забигайло и В. И. Николин [65], может быть понято лишь как вторичное.

Более высокие градиенты увеличения пористости по сравнению с эмиссией метана приводят к тому, что при V^{daf} < 25 % уменьшается содержание метана в единице порового пространства.

Между тем, общая метаноносность (без нормирования по пористости) продолжает увеличиваться приблизительно до V^{daf} = 6 %, после чего возникает «обвал» – резкое снижение метаноносности. Причиной этого, возможно, является увеличение фильтрационной миграции газа, обуславливающее безвозвратные потери метана.

Таким образом, можно выделить следующие основные закономерности изменения первичной газоносности ископаемых углей:

1. Практически на протяжении всего ряда метаморфизма углей газоносность возрастает вплоть до уровня $V^r \approx 6\%$, $V_{o6}^{ddf} = 200 \text{ см}^3/\text{г}$, $1g^{Val} = 0.7 \text{ Om/cm}$.

2. На указанном интервале метаморфизма продолжается, хотя и в снижающихся объемах, генерация метана, что, собственно, и объясняет п. 1. Естественно считать, что потери метана при этом остаются более низкими, чем генерация новых объемов. Не исключено, что рост газоносности в какой-то степени поддерживается уплотнением («диагенетической усадкой») угольного вещества.

3. Снижение газоносности в средне- и высоко метаморфизованных антрацитах объясняется исчерпанием генерирующей способности угольного вещества и ростом потерь за счет высоких температур антрацитовой стадии метаморфизма, приводящих к резкому снижению объема сорбированного газа.

Как замечает М. Л. Левентшейн [95], «если согласиться с представлениями о перманентности процессов метаморфизма углей, то неизбежен вывод о перманентности метаморфогенного газообразования». Параллельно метаногенезу в углях происходит непрерывная дегазация угленосных отложений. Таким образом, современная картина газоносности должна рассматриваться как динамическое равновесие между генерацией и дефлюидизацией системы «уголь-газ».

Низкая газоносность антрацитов объясняется тем, что потери при дегазации не могли быть восполнены метанообразованием антрацитов, исчерпавших свой потенциал газообразования при метаморфизме.

Применительно к Донбассу доинверсионный этап развития угленосной толщи Донбасса продолжался более 60 млн. лет (с нижнего карбона до нижней перми) и сменился во второй половине ранней перми периодом инверсии и орогенной активизации, в результате которых сформировалась современная складчатая и дизъюнктивная структура авлакогена.

Таким образом, метаморфизм углей сопровождался непрерывной эмиссией метана, который первоначально концентрировался, главным образом, в поровых структурах. Максимальная метаноемкость порового объема, видимо, не превышала первых десятков м³/т. Из пор газ перемещался в дальнейшем в трещинные полости и пустоты угольных пластов, диффундируя через угольный массив. Однако это произошло тогда, когда трещинная структура сформировалась в результате складчатых и разрывных дислокаций угленосной толщи.

Вторичная (постинверсионная) природная газоносность формируется в результате перераспределения первичного (доинверсионного) газа и поступления его из внешних источников. Показано, что газ, заключенный в микропорах, обладает низкой скоростью выделения и перемещается исключительно по законам диффузии. В мезо-, макропорах и трещинах перемещение газа в большей степени происходит по законам фильтрации.

Миграция газа возможна в составе водных растворов (фазовая форма миграции). Этот механизм переноса газа в отношении газа углей, видимо, не рассматривался, хотя известна потеря огромного количества воды угольным веществом в процессе метаморфизма. Нельзя исключить, что именно в этом виде газ поступает из угольных пластов во вмещающие породы. В геологии газовых месторождений миграция газа в виде водных растворов считается одним из главных путей переноса его к коллекторам [98, 99].

торам [98, 99]. Диффузия газов, образовавшихся при метаморфизме, через породы кровли угольных пластов априори считается пренебрежимо малой. Между тем, имеются данные [97], показывающие, что при среднем коэффициенте диффузии метана 4·10⁻⁶ см/с через глинистую кровлю мощностью 100 м потери газа за время порядка 10⁸ лет могут достигнуть 1,5·10⁹ м³/км². Реальные условия угольных месторождений значительно более благоприятны для диффузии, поскольку столь мощные глинистые кровли, по-видимому, редкость, если они встречаются вообще. Трещиноватость перекрывающих пласт пород, несомненно, значительно увеличивает миграцию газа из угольных пластов. Отметим, что диффузия углеводородных газов должна сопровождаться обогащением остаточных объемов газа в угольных пластах тяжелыми гомологами: обстоятельство, заслуживающее проверки как возможный инструмент идентификации автохтонных и аллохтонных генераций газа. Однако главный путь миграции газа – фильтрация по системе трещин в угольных пластах.

Трещинная структура углей формируется в результате диагенетических процессов сокращения объема органического вещества и механических нагрузок, которые испытывает угольный пласт в катагенезе, метаморфизме и тектоногенезе. Трещины углей принято разделять на эндогенные и экзогенные.

Эндогенные трещины в углях образуются на последних стадиях метаморфизма при смене знака тектонических движений (инверсии) и связанным с этим снижением давления. Поскольку к данному моменту метаморфические изменения вещества углей в основном завершены, изменяющиеся нагрузки воздействуют на материал с разными механическими свойствами, в частности, с разной хрупкостью и твердостью. Именно поэтому удельная трещиноватость углей разных стадий метаморфизма (разных марок) различна [100]. Наиболее показательна в этом отношении эндогенная система трещин. Последняя подразделяется на четыре группы [100]: 1 – пересекающие пласт на всю мощность; 2 – отдельные пачки; 3 – отдельные петрографические разновидности; 4 – локализованные внутри прослоев и линз витринита. Показано [64], что частота трещин четвертой группы достигает максимума в углях III–V стадий метаморфизма (Ж–ОС) (рис. 6.6).



Рис. 6.6. Изменение частоты эндогенных трещин четвертой группы при метаморфизме углей [91]

Частота эндогенных трещин, при прочих равных условиях, увеличивается с уменьшением мощности слоя. Последнее, а также зависимость от петрографического состава (рис. 6.7) [100], приводит к тому, что трещиноватость отдельных пачек в одном пласте может быть совершенно различной.



Рис. 6.7. Зависимость удельной трещиноватости, коэффициента проницаемости и эффективной пористости от содержания витринита в изометаморфных углях [100]

Связь трещиноватости с содержанием компонентов группы фюзинита сложная: главную роль, по-видимому, играют характер распространения и размеры фрагментов. Скопления фюзинита в отдельных слойках создают ослабленные участки, по которым происходит отделение частиц угля при механических нагрузках. Рассеянные фрагменты фюзенита увеличивают механическую прочность угля. С увеличением содержания микрокомпонентов группы лейптинита, прочность углей возрастает [101].

Отмечается, что рост содержания минеральных примесей, являющихся пунктами локальных механических напряжений, создает повышенную трещиноватость в заключающем их угольном веществе.

Экзогенные трещины формируются в результате складкообразовательных и разрывных дислокаций. В зависимости от характера механических нагрузок их роль в миграции газа может быть принципиально разной. В экзогенных трещинах, возникающих в областях растяжений, преобладают открытые полости, образующие систему свободной фильтрации газов. Трещины сжатия препятствуют фильтрации, особенно в тех крайних случаях, когда формируются зоны измельченного и спрессованного (брикетированного) угля. Ширина (зияние, просветность) эндо- и экзогенных трещин составляет от 3 до 2000 мкм, преобладают (более 50 %) трещины с зиянием менее 10 мкм. Трещины более 10 мкм составляют 5 % от их общего количества, видимого под микроскопом.

Объем трещинных полостей изменяется от долей процента до 2-3 %.

В зонах интенсивной трещиноватости он может достигать 12 % [65]. Трещиноватость углей может характеризоваться величиной их удельной микротрещиноватости, методика оценки которой описана в [100]. Суть ее заключается в следующем: под микроскопом в аншлифе угля измеряется некоторая площадь и суммарная длина всех микротрещин на этой площади. Частное от деления суммарной длины микротрещин на величину площади дает значение удельной микротрещиноватости (мм⁻¹). Более информативны микроскопические методы изучения трещино-

ватости, используемые в геологии газовых месторождений. Главными параметрами, характеризующими коллекторские и фильтрационные свойства горных пород, в этом случае являются плотность микротрещин (см⁻¹), трещинная пористость (%) и трещинная проницаемость (мД) [102]. С позиций проблемы миграции газа в угольных пластах, наиболее

важным параметром является проницаемость. Установлено [100], что проницаемость углей и вмещающих пород обусловлена главным образом их эндогенной трещиноватостью и трещинами отрыва экзогенного происхождения. Проницаемость и содержание в угле компонентов группы витринита увеличиваются одновременно (рис. 6.8).



Рис. 6.8. Соотношение между количеством газообразного (1) и сорбированного (2) метана в угле в зависимости от пустотности массива (П) при V^г = 10% [93]

В витринитовых углях близкого состава газопроницаемость увеличивается с ростом метаморфизма до стадии III (Ж), что соответствует параллельному росту эндогенной трещиноватости. В более метаморфизованных углях проницаемость, по-видимому, снижается. Экзогенная трещиноватость может значительно корректировать эту закономерность в зависимости от характера трещин. Обращается внимание [100] на отсутствие связи между проницаемостью и содержанием витринита, с одной стороны, и эффективной пористостью углей – с другой.

Рассмотрим далее вопрос о механизме перемещения (миграции) газа в трещины (трещинные коллекторы) из внешних источников при формировании флюидоактивных зон. Известно, что в естественных газовых месторождениях это происходит главным образом в результате гидростатического подпора подземных вод, причем давление газа достигает иногда десятков МПа. В условиях угольных пластов такое объяснение в общем случае неприемлемо.

Поскольку движение газа через поры происходит по законам диффузии и характеризуется низкой скоростью массопереноса, преимущественными путями фильтрации газа в тектонически нарушенных угольных пластах можно считать пустоты и трещины. В качестве модели предложено [103] рассматривать уголь как систему, состоящую из областей молекулярной диффузии и областей фильтрации (вязкого течения газа). Второй вид переноса газа преобладает в макропорах и трещинах, между которыми располагаются блоки угля, характеризующиеся первым видом переноса. Таким образом, поры выполняют роль емкости, угольная матрица является областью диффузии, трещины – путями фильтрации. Аналогичные представления приняты в геологии газовых месторождений: коллекторы газа подразделяются на поровые и трещинные. Последние считаются основными путями фильтрации газа.

Объемная скорость диффузии, по уравнению Кнудсена, пропорциональна разнице давлений на входе и выходе канала переноса. Возможное давление газа в макропорах и трещинах до вскрытия пласта горными работами, видимо, определяется давлением газа в микропорах. Обычное давление метана в угольных пластах составляет около 0,5–5,0 МПа, давление свыше 10,0 МПа встречается редко. Между тем, как указывалось выше [104], в микропорах при нагревании угля давление достигает 100 МПа. Даже если считать, что подобные давления не могут возникать в процессах природной эмиссии метана, все же порядок цифр указывает, что диффузный газоперенос при температурах метаморфизма 200–300 °С и, по существу, неограниченном времени, способен создавать давления газа в трещинных полостях и макропорах на уровне первых десятков МПа. Это вполне обеспечивает высокую кинетическую энергию газоотдачи.

кинетическую энергию газоотдачи. Понятно, что вследствие фильтрационной циркуляции газ в макропорах и трещинах на всей площади распространения пласта (до форми-

рования флюидоактивных зон бронирования) характеризуется примерно равным давлением.

Зоны тектонических нарушений, квазипластического перераспреде-ления угольного вещества и хрупкого разрушения [105] отличаются не повышенным давлением, а большим объемом газа, большей удельной газоносностью, вследствие более развитой системы трещин и других полостей, образующих газовый коллектор.

Геологические неоднородности среды, например, разная газопроницаемость вмещающих пород, вероятно, не создает локальных аномальных давлений газа в пласте в связи с компенсацией, «утечкой за счет циркуляции газа в трещинах. С другой стороны, утечка газа во вмещающие породы может создавать в последних мощные скопления метана.

Таким образом, вторичная миграция газа путем диффузии из поровых структур приводит к его аккумуляции в трещинных полостях и макропорах, дальнейший перенос по которым происходит по законам фильтрации. В зонах повышенной трещиноватости и макропористости углей (коллекторах) накапливаются, соответственно, большие объемы метана, в результате чего при вскрытии пласта горными выработками или скважинами может наблюдаться повышенный дебит метана.

Ссылаясь на исследования, проведенные в ИГД им. А. А. Скочин-ского и ИПКОН РАН, В. Е. Забигайло и В. И. Николин [65] пишут, что содержание свободного метана в углях составляет не более 3-5 % его общего объема, а 95-97 % находится в сорбированном состоянии в микропорах. Они, однако, вынуждены признать, что сорбированный метан не может создавать давление газа. Между тем, факт газового давления совершенно реален (в Польше, например, это унифицированный пока-затель вероятности выброса [93]). Если считать, что давление возникает только после десорбции газа в скважину или другую искусственную камеру [65], то ясно, что нет препятствий для десорбции в полости трешин и другие пустоты в угольном массиве.

Сравнение данных о давлении газа в угольных пластах при глубине отработки 700–1200 м позволило обнаружить корреляционную зависимость максимального давления газа (Р_{макс.)} от степени метаморфизма угля, характеризуемого выходом летучих веществ [65]:

$$P_{\text{ware}} = 0.4 (V^{\text{daf}})^2 + 17.4 V^{\text{daf}} - 63.2, \text{ atm.}$$

Пользуясь этим уравнением, можно оценить, например, давление свободного газа в углях с выходом летучих 20% (марка К) величиной 55 МПа, в углях с выходом летучих 9 % (Г) – 11 МПа. При указанных давлениях количество свободного газа в коллекторах превышает количество сорбированного во много раз (см. рис. 4.9). Эти различия еще более возрастают с увеличением «пустотности» уголь-ного пласта, характеризующейся суммарным объемом сообщающихся

трещин, макропор, каверн и других пустот в 1 т угля. По этим данным, «пустотность» углей может достигать 0.25 м³/т, а газоносность за счет свободного газа более 120 м³/т.

6.2. Формы нахождения метана в углях

Очевидно, что в естественных условиях имеет место система «уголь-метан». Традиционно считается, что в отличие от системы «твердое тело-газ», в системе «уголь-метан» метан не был поглощен углем в какой-то определенный момент, а образовался в процессе углефикации органического вещества и остался в ископаемом угле благодаря его большой сорбционной способности. Этот взгляд соответствует биогенной теории происхождения природных газов, тогда как в соответствии с абиогенной теорией угольные пласты, являясь активными сорбентами, поглотили метан, мигрирующий из глубинных недр земной коры.

Вопрос о форме существования метана в ископаемых углях возник еще в XIX в., но до сих пор не получил однозначного ответа. Практичес-ки одновременно возникли две точки зрения – Эйри и Малларда. В соответствии со взглядами Эйри, метан удержан и растворен в угле-

родистых соединениях, образующих горючее, а не заключен в его порах.

В противовес ему, по мнению Малларда, метан заключен в каменном угле, как вода в пористых телах.

Однако выполненные в дальнейшем исследования по заполнению порового пространства угля несорбирующимися газами, как, например, гелием, показали, что объем пор на два порядка меньше объема погло-щаемого углем метана. Даже объем сжиженного газа в два раза больше объема пор угля.

Таким образом, большинство исследователей склонилось к мысли, что метан находится в угле не в свободном газообразном состоянии, а в таком, когда давление газов не развивается, при этом нет оснований предполагать, что метан находится в жидком состоянии, так как реальные температуры гораздо выше критической для метана (-82,5 °C). К концу 60-х годов сложилось единое, по существу, мнение о сле-

дующих формах существования метана в виде компонента природной системы «газ-уголь»:

• в свободном состоянии в трещинах и порах угля, при этом система подчиняется законам газового состояния;

в состоянии твердого молекулярного раствора (абсорбированы), причем в этом случае система должна подчиняться закону Генри, т. е. количество поглощенного газа должно быть прямо пропорционально его давлению;
 в состоянии сконденсированной поверхностной фазы, т. е. концентрация газа у границы раздела уголь-газ больше, чем во всем остальном

объеме (физическая адсорбция):

• в виде непрочных химических соединений (клатратов), которые обычно метастабильны и существуют лишь при больших давлениях [106]. Существование части газа в свободном состоянии не вызывает сомнения. Оно зависит от пористости угля и давления, под которым находится газ. При 50 ат количество свободного газа составляет 5–22 % потенциальной метаноемкости; при 100 ат оно возрастает до 36 % и при 800 ат – до 65 % [107]. Газ в свободной фазе занимает поровое пространство угольных пластов и вмещающих пород, трещины и пустоты. Его количество зависит от объемов этих вместилищ, температуры, газового и порового давления.

При изучении газоносности угольных месторождений важно правильно классифицировать поры угольного вещества. В основу классификации, приведенной ниже, положено различие в видах движения газа через поры в зависимости от размера пор:

• молекулярные – наиболее мелкие поры с диаметром входного отверстия около 5 ${}^{0}_{A}$; их размер соизмерим с диаметром молекул газов, являющихся компонентами газовой смеси, насыщающей угольные пласты; сорбция газов в молекулярных порах представляет собой абсорбцию – объемное проникновение сорбата в вещество угля; 0

• микропоры (фольмеровские) – поры с диаметром 10–100 *A*; перенос газа в таких порах происходит посредством двумерной поверхностной диффузии;

• кнудсеновские – поры, имеющие входные отверстия 100– 1000 $\stackrel{0}{A}$; ширина этих пор близка средней величине свободного пробега молекул; в этих порах число Кнудсена – отношение средней величины пробега молекул к диаметру канала больше единицы; 0

• броуновские – диаметр пор лежит в интервале 10³–10⁴ *А*; коллоидные частицы таких размеров обнаруживают броуновское движение;

идные частицы таких размеров обнаруживают броуновское движение; • пуазейлевские – поры с размером 10⁴ –10⁵ ⁰/_A; они характеризуются числом Кнудсена, меньшим 0,01; течение газа в таких порах становится вязкостным и описывается уравнением Пуазейля;

ся вязкостным и описывается уравнением Пуазейля; • макропоры – поры с размером отверстий большим, чем 10⁵ Å; они очень разнообразны по происхождению и форме; к макропорам и трещинам относятся зазоры между коагуляционными структурами,

• пустоты, оставшиеся от газовых пузырьков, тектонические и усадочные трещины и т. д. [38].

Основное количество свободного газа находится в поровом пространстве угля и вмещающих пород, но часть его присутствует в трещинах и пустотах (кавернах) пород. Его скопление в трещинах рассматривается, скорее, как исключение, чем как правило. Однако они существенно влияют на коллекторские свойства массива, обеспечивая миграцию газа в процессе метанонакопления и дегазации.

Пустоты, возникшие из клеточных полостей и сосудистых пучков растений – углеобразователей, называются внутрифрагментарными. Их

количество и объем зависят от содержания в угле компонентов группы фюзенита. Их содержание в углях колеблется в широких пределах – от 2 до 70 %. Размеры пустот в компонентах группы фюзинита колеблются в пределах от 10^{-4} до 10^{-2} см.

За счет пустот выщелачивания пористость угля может увеличиться на 10 % и более [38]. Основным фактором, определяющим фильтрационную газопроницаемость углей, является эндогенная трещиноватость, при этом главное значение имеют наиболее крупные, хорошо развитые трещины. Мелкие эндогенные трещины, локализованные в отдельных линзах витринита, так же, как и внутрифрагментарная пустотность, не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на фильтрационную газопроницаемость углей.

зопроницаемость углеи. Вследствие повышенной внутрифрагментарной пористости фюзенитовые угли на всех стадиях метаморфизма гораздо быстрее сорбируют и десорбируют метан, чем витринитовые. Более высокой скоростью сорбции и десорбции метана отличаются также сильно тектонически нарушенные угли, характеризующиеся и высокой эндогенной трещиноватостью. Ископаемые угли за небольшими исключениями монодисперсны, т. е.

Ископаемые угли за небольшими исключениями монодисперсны, т. е. имеют очень узкий максимум на дифференциальной кривой распределения надмолекулярных пор. Этот максимум соответствует размеру пор 0,4– 0,5 нм. Поэтому представление о преимущественной физической адсорбции из газовой фазы на поверхности твердого тела для системы метан-уголь неприемлемо. Основной объем метана заключен в ультрамикропорах. О существовании таких ультрамикропор свидетельствуют не только

О существовании таких ультрамикропор свидетельствуют не только результаты рентгеноструктурных исследований, но и прямые наблюдения надмолекулярных структур углей на атомно-силовом электронном микроскопе, где удается фиксировать надмолекулярные пустоты различной конфигурации (щелевидные, изометричные) с размерами от нескольких ангстрем до первых десятков – сотен ангстрем.

В том случае, когда диаметры поглощаемых молекул совпадают с размерами ультрамикропор, в которых они находятся, понятия раздела фаз твердое тело – газ и сорбционный слой теряют физический смысл. В результате наложения полей дисперсионных сил противоположных стенок микропор, энергии сорбционной связи в них значительно повышены. Ограниченность сорбционного пространства приводит к кардинальному изменению характера его заполнения. Происходит объемное заполнение поля сорбционных сил. В этом случае основным сорбционным параметром становится не поверхность микропор, а их объем.

ным параметром становится не поверхность микропор, а их объем. Одной из форм существования метана в угольных пластах являются углеметановые растворы. Растворы представляют собой однородную фазу, состоящую из двух или большего числа компонентов. В истинном растворе нет поверхности раздела между растворенным веществом и растворителем. Образование раствора сопровождается как физическим, так и химическим взаимодействием его компонентов. Простейшим физическим взаимодействием в растворах является механическое диспергирование частиц растворяющегося вещества и распределение их среди молекул растворителя.

Исследование растворимости веществ показало, что чем ближе какое-нибудь вещество по своему составу и химическому характеру к растворителю, тем легче оно в нем растворяется.

Если в твердом веществе надмолекулярные поры заполнены молекулами газов, образуются клатраты. Клатратными соединениями включения называются соединения, образующиеся в результате обратимого внедрения молекул одного сорта («молекул-гостей») в межкристаллическое пространство молекул другого сорта («молекул-хозяев») без возникновения химических связей. Возможно возникновение условий, способствующих такому включению, и, наоборот, способствующих выделению включенных молекул. Включение возможно при условии, что полость в кристаллах «молекул-хозяев» соответствует размерам «молекул-гостей». Это обеспечивает высокую селективность процесса. При образовании угля начинается окклюзия – захват частицами и включение метана внутрь образующегося осадка (будущего угля) с последующим зарастанием метановых молекул.

Происходит сингенетическое соосаждение углеобразующих частиц и метана. При этом метан переходит в конденсированное состояние. В конденсированной среде частицы заметно взаимодействуют между собой.

В последние годы в углях, ранее считавшихся чисто аморфными разновидностями углерода, обнаружили кристаллические области, обладающие структурой графита. Эти области малы и расположены хаотически, что и создает впечатление аморфности.

Таким образом, уголь – псевдоаморфное образование, более или менее в зависимости от степени метаморфизма приближающееся к кристаллическому графиту.

Наиболее известная структурная модель угля – «бахромчатые мицеллы», в которой одновременно сосуществуют зоны кристаллитов и «бахромы» из аморфных участков. Кристаллические области представляют собой пластины (ламмелярные структуры) толщиной около 10 нм. В углях кристаллиты отделяются друг от друга аморфной «бахромой».

В зависимости от того, где располагаются «молекулы-гости» – в пустотах кристаллической решетки или в ее узлах, различают твердые растворы внедрения или твердые растворы замещения. В угле нет стереорегулярной решетки, но существуют микропустоты в турбостратном переплетении зародышей кристаллического графита и алифатических цепей, куда и внедряется часть поглощенного углем метана. К системе метан-уголь применимо понятие твердого раствора внедрения, но с тем отличием, что молекулы занимают как междоузлия в регулярной кристаллической решетке, так и зияния между контактами частиц в твердом теле.

Растворение метана в угле отличается от абсорбции тем, что в первом случае вновь образованные молекулы метана раздвигают вещество

угля, а во втором - заполняют микропоры, уже имеющиеся в «склейке» угля, предварительно отдегазированного.

Газ, как таковой, в твердых растворах уже не существует, такая система однофазна и гомогенна. Во внешних признаках твердого тела растворение им газа никак на проявляется. Процесс растворения метана в угле происходит одновременно с генерацией метана, причем скорость

растворения определяется скоростью диффузии. Одним из основателей современного учения о поглощении газов твердыми телами был С. Брунауер, который ввел термин персорбция – поглощение молекул газа твердым телом в порах, ширина которых лишь не многим больше диаметра поглощаемых молекул. Молекулы с боль-шим трудом входят в эти узкие для них поры и фактически срастаются с твердым телом. Ни о каком поверхностном слое и тем более о наличии отдельной фазы нельзя говорить для системы пора твердого тела – поглощенная и застрявшая в этой поре газовая молекула.

Р. Бэррер и предложил называть окклюдирование молекул в соизмеримых с ними по размерам порах «растворением в твердом теле». При этом разные по размеру молекулы газов окклюдируются в различных по размеру порах.

Представление о твердых растворах – это не только терминологи-ческая замена слова «абсорбция» на слова «твердый раствор»: физичес-кая структура твердого «углеметанового раствора» включает в себя и характеристику элементов структуры и их морфологию, т. е. взаимное расположение, и, наконец, характеристику механизма движения частиц растворенного вещества [35] Таким образом, из возможных состояний газа в системе уголь – газ наиболее существенную роль играют сорбиро-ванный (преимущественно адсорбированный) и свободный газ. Соотношение между отдельными формами существования метана в

угле при изменении газового давления показано в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Локализация газа	Форма существования газа	Количество газа, %
 В макропорах и трещинах, межблочных промежутках 	Свободный	5–12
2. В межмолекулярном пространстве	Твердый раствор (абсорбированный)	75–80
3. В дефектах ароматических слоев кристаллов	Твердый раствор замещения	1–5
 Внутри кристаллитов ароматического углерода 	Твердый раствор внедрения	5–12

Распределение метана по формам существования в углях средней степени метаморфизма [19]

Рассматривая разные формы нахождения метана в спокойных и флюидизированных углях, необходимо отметить, что их соотношения существенно различаются в зависимости от степени тектонической и метасоматической переработки угольного вещества. В спокойных, нена-рушенных углях преобладает адсорбированный метан, тогда как в зонах «бронирования» доминируют растворы внедрения газа в молекулярные структуры, а в зонах разгрузки угольных пластов – капсюлированный газ в виде клатратных соединений-включений. Эти различия несом-ненно влияют на интенсивность дегазации угольных пластов и должны учитываться при разработке геотехнологических методов извлечения угольного метана и других углеводородных газов.

6.3. Закономерности формирования и локализации метанообильных зон в углепородных массивах

Развивая идеи и представления П. Ф. Иванкина и В. Н. Труфанова (1987), П. Ф. Иванкина и Н. И. Назаровой (2001) о процессах углеводородной флюидизации ископаемых углей, анализируя собственный материал по угольным месторождениям Донбасса, авторы приходят к следующим

по угольным месторождениям Донбасса, авторы приходят к следующим наиболее общим закономерностям формирования метанобильных зон. Ископаемые угли высоких степеней метаморфизации всегда приуроче-ны к областям интенсивной тектонической и интрузивной дислоцированос-ти угленосных пород. Это обуславливает возможность транспорта мантий-ных и внутрикоровых флюидов с последующим активным взаимодействи-ем их с вмещающими породами и самими углями. В Донбассе, например, широко развиты гипабиссальные интрузивные тела и гидротермальные жилы, а в краевых (бортовых) частях бассейна присутствуют многочис-тации и инфтагазовие провление и месторож вниметальныеской ленные нефтегазовые проявления и месторождения полиметаллической, ртутной и золоторудной формации (Никитовское месторождение, золото-рудные проявления Бобриковской и Керчик-Кондаковской зоны и др.) [18].

В угольных пластах, и тектонических зонах бассейна отчетливо В угольных пластах, и тектонических зонах бассейна отчетливо фиксируются признаки флюидогенного преобразования органическо-го и силикатного материала: локальная (пестрая, мозаичная) смена ма-рок угля по простиранию и падению угольных пластов; направленный вынос магния, кальция, натрия и привнос железа, титана, меди, ртути, свинца, цинка с одновременной аргиллизацией, окварцеванием и карбо-натизацией углевмещающих пород (Е. К. Лазаренко (1975), В. И. Саран-чук (1988), В. Е. Забигайло, В. И. Николин (1990)). Для Донбасса типичны также мелкие разновозрастные субщелочные базит-гипербазитовые и трондьемитовые интрузии, приразломные зоны эндогенного науглероживания, битуминизации и щелочно-кремневой флюидизации пород, что в совокупности с отмеченными выше его осо-

бенностями свидетельствует о многоэтапности глубинной дегазации и региональном проявлении процессов флюидизации при преобразованиях палеозойских осадочных толщ и углей, (В. С. Попов (1963), Н. И. Погребнов (1975), Милановский (1983), Семененко, Хрущев (1977)).

По данным геофизических и геокосмических исследований, на территории Донбасса выявлены также поперечные (субмеридиональные) зоны повышенной флюидопроницаемости, газовых и тепловых энергетических аномалий.

Термодинамические параметры метаморфизма угленосной толщи в свете современных данных угольной петрологии достигают 400–450 °C при давлениях до 1500–2000 бар.

Как было показано В. П. Бабенко (1979) и другими для Донбасса, прямая пропорциональная зависимость медленного нарастания содержания С % на сухое вещество от 65–70 % до 85–87 % имеет место лишь в начале угольного ряда, т. е. для углей Б–Д–Г. Соответственно в этой части метаморфического ряда очень медленно увеличивается и отражательная способность витринита.

Жирные и коксующиеся угли занимают переходное положение: при содержании С в пределах 85–90% отражательная способность витринита растет в несколько раз быстрее, чем в начале ряда.

В конце же угольного ряда, представленном каменными углями ОС-Т, полуантрацитами и антрацитами с содержанием С от 90 до 98 %, кривая отражательной способности витринита круто поднимается вверх, фиксируя скачкообразный рост содержания структурно упорядоченного витринита (до антраксолита-графита) при высоких концентрациях углерода. Аналогичные закономерности с несколькими экстремумами выявлены и для многих других свойств углей Донбасса – их влагоемкости, удельного веса, теплоты сгорания, выхода летучих и др.

Анализ таких сводных углепетрографических, углехимических и термобарогеохимических данных по Донбассу и другим бассейнам приводит к заключению, что угольные пласты и вмещающие породы испытали разной степени интенсивности флюидогенное воздействие, выраженное при максимальной интенсивности воздействия появлением метанообильных и выбросоопасных зон в угольных пластах [41, 42].

Генетическую схему образования метанообильных зон в угольных месторождениях можно представить следующим образом.

Угли от бурых до длиннопламенных (и возможно газовых включительно) – это продукты <u>1 этапа формирования угольных месторождений</u> – собственно катагенетических преобразований исходного торфяного субстрата. Они создаются в процессе погружения осадочного заполнения прогиба при постепенном нарастании давления нагрузки (до 600–700 бар) и фоновых температур (до 120–150 °C).

Равномерно возрастающая углефикация торфяного субстрата сопровождается уходом из него воды и углекислоты, возможно, растворимых

гумидов. Признаков участия в этом процессе внешних факторов – при-вноса веществ, дополнительного притока тепла – нет. Этим этап ран-него – собственно катагенетического углеобразования – качественно отличается от последующих. Положение теории углеобразования о пря-мой зависимости степени углефикации от глубины погружения пластов («Закон Хильта») может быть верным лишь применительно к этому эта-пу и не должен распространяться на угли средних и конечных частей ряда. Диагностическим признаком завершения первого этапа, вероятно, может считаться та степень преобразования витринита на стадии биту-минозных углей со средним выходом летучих (около 29 %), когда конча-ется процесс ухода из углей СО₂ и H₂O и начинается генерация и выде-ление ими метана («скачок Штаха»). Все остальные типы углей после длиннопламенных сформированы

Все остальные типы углей после длиннопламенных сформированы Все остальные типы углеи после длиннопламенных сформированы в следующем, <u>*II этапе формирования угольных месторождений*</u> – при наложении на катагенетически преобразованную органическую массу дополнительных внешних факторов – как геодинамических, связанных с активизацией глубинных разломов и неоднородным смятием толщ, приводящих к созданию разнообразных зон проницаемости, так и тер-мобарогеохимических, обусловленных проникновением по этим зонам в угленосные толщи глубинных водород-углеводородных и сернистых флюидов. Воздействие этих более поздних процессов на угли катагене-тинеского этапа было скорее всего неолнократным и длительным так флюйдов. Воздействие этих более поздних процессов на угли катагене-тического этапа было скорее всего неоднократным и длительным, так как после периода герцинской складчатости и тектонической инверсии Донбасской парамиогеосинклинали имели место акты более поздней ак-тивизации этой авлакогенной структуры. С учетом приведенных выше характеристик углей и особенностей метаморфизма угленосных толщ эти более поздние процессы второго этапа подразделяются по меньшей мере на две стадии.

<u>Первая регионально проявленная стадия II этапа</u>, связанная с формированием высокометаморфизованных каменных углей и антрацитов, по времени совпадала с периодом основных складчатых и разрывных дислокаций. Региональные термобарогеохимические исследования показылокаций. Региональные термобарогеохимические исследования показывают, что перекристаллизация и метасоматические преобразования пород и углей в такой геодинамической обстановке происходили под воздействием паро-углекисло-метановых и других углеводородных флюидов в температурном интервале 300–400 °С при давлении порядка 1250–1500 бар. Поэтому этот этап преобразования углей по отношению к катагенетическо му несет черты наложенного прогрессивного. Геохимическое его содержание – усиление структурного упорядочения углерода во всей многокомпонентной органической массе, локализация в ней из мантийных флюидов эндогенного углерода, тонкодисперсных благородных металлов, сульфидов железа, свинца, цинка, меди и некоторых других минералов. От описанной главной стадии этапа синскладчатой флюидизации и преобразования углей качественно отличаются те процессы, которые

и преобразования углей качественно отличаются те процессы, которые

обусловлены воздействием на угли более поздних флюидных потоков при температурах ниже 200–250 °С и давлениях менее 1200 бар. Эти *регрессивные процессы флюидизации* второй стадии приводят уже не к нарастанию витринитизации органической массы и кристаллизации более упорядоченных антраксолит-графитовых простых веществ, а, наоборот, к образованию более сложных соединений их с водородом и новых микроструктур. Новообразованиями при регрессивной флюидизации являются различные промежуточные формы между антраксолит-керитом и нефтебитумами, а также смолоподобные и жидкие углеводороды, тонкодисперсно распределяющиеся в массе угля.

Поэтому правомерно предположить, что подобные угли, если не полностью, то в какой-то своей значительной части являются продуктами наложения регрессивной флюидизации на угли других типов.

При определенных структурно-геологических условиях такая флюидизация должна приводить к частичной гидрогенизации различных каменных углей, полуантрацитов или даже антрацитов, обогащению их водородом, легкими и тяжелыми углеводородами, что сблизит их по углехимическим признакам с углями жирными или газовыми. Известно, например, что под проницаемыми (обычно песчанистыми) кровлями часто залегают угли с большим выходом летучих, высокой теплотой сгорания и лучшей спекаемостью, чем угли под плотными глинистыми кровлями, «гасившими» флюидные потоки. Наложение регрессивной флюидизации на угли, преобразованные во второй этап, судя по всему, послужило главной причиной формирования метанообильных и выбросоопасных зон в угольных пластах. Основанием для такого предположения, кроме теоретических соображений, являются особенности выбросоопасных углей, которые будут описаны ниже.

Хотя жестких статистически обоснованных, связей между типами углей и их флюидоактивностью не устанавливается, известно, что в зонах внезапных выбросов обычно преобладают угли витреновые. Обломки витрена преобладают и в «бешеной муке» из очагов выброса. На малых глубинах (порядка 150 м) первые выбросы угля и газа более типичны для высокогазоносных тощих углей, а на глубине 230–320 м – для углей марок

ОС, К. Угли марок Ж, Г становятся выбросоопасными лишь на глубине свыше 380-400 м.

В геодинамическом (тектонофизическом) отношении очаги флюидизации угля и пород тяготеют к сжатым, тектонически перенапряженным структурам и располагаются в точках линейно вытянутых по их простиранию.

Установлено также, что зольность флюидоактивных углей заметно снижена. В их микроструктуре присутствует неупорядоченная аморфная битумоидная часть; углеродные пакеты видоизменяются, становясь более изометричными, а в органической массе увеличивается количест-

во деструктированных мостиковых связей в сторону возрастания арома-тичных компонентов. В таких углях в несколько раз возрастают также электрополяризационные показатели. Наряду с признаками обогащения водородом и битуминизации выбросоопасных углей в них отмечается потеря воды и углекислоты. [3, 7, 8, 11, 40]. Природная газоносность таких углей достигает 60–80 м³/т, что в 2–3 раза превышает количество газов, определяемых обычными мето-дами анализа. Очевидно, что участки (зоны) угольных пластов, сложен-ные углями с аномально высокими содержаниями метана, представляют практический интерес как микрогазовые месторождения при решении проблемы заблаговременного извлечения (добычи) угольного метана Таким образом, одной из важнейших предпосылок флюидогенного преобразования угольных пластов Донбасса может считаться их струк-турная нарушенность, приводящая к существенному изменению физи-ко-механических и газодинамических свойств угля и углевмещающих пород. Наиболее интенсивная нарушенность пластов наблюдается в зо-нах, тяготеющих к приразрывным складкам надвиговых и взбросовых систем, внутрипластовым нарушениям пологосекущего сдвига, учас-ткам развития вторичной складчатости и флексурообразных изгибов пласта. пласта.

пласта. Общей особенностью всех рассмотренных геодинамических ситуа-ций, сопровождающих флюидоактивные зоны, является сочетание раз-нонаправленных вертикальных и боковых перемещений угольных плас-тов и вмещающих пород, в результате которых при подходе к участкам аномальных газодинамических явлений в угольном пласте наблюдается зона контракции (повышенного сжатия), а в самом очаге – зона разуп-рочнения (дилатации). Эта ситуация, давно известная в рудной геологии под названием «структурная ловушка», наиболее благоприятна для про-чикиорения и докадизации имиерадообразионих флон дор. В уголь ной

под названием «структурная ловушка», наиболее благоприятна для про-никновения и локализации минералообразующих флюидов. В угольной геологии, насколько нам известно, такие ситуации до сих пор не рас-сматривались с позиций формирования в них метанообильных зон, хотя аналогии здесь с рудными процессами очевидны [42]. Несмотря на значительное разнообразие геодинамических ситуаций, обуславливающих формирование зон флюидизации в угольных плас-тах, можно отметить их некоторые общие морфоструктурные особен-ности. Типоморфизм метанообильных зон проявляется в характерном трехзвенном строении: ненарушенный («спокойный») уголь вдали от зоны флюидизации, переходящий в достаточно протяженную (десятки метров) переходную область тектонически нарушенного и метасомати-чески измененного угля – далее сравнительно узкая (10–15 м) «зона бро-нирования», сложенная сцементированным, перекристаллизованным углем – и затем очаг выброса сложной конфигурации, приуроченный, как правило, к структурной «ловушке», сложенной высокопористым и газонасыщенным углем. газонасыщенным углем.

В первом приближении из рассмотрения геолого-структурных и тер-мобарогеохимических особенностей формирования метанообильных зон флюидизации ископаемых углей и вмещающих пород могут быть сделаны следующие выводы:

 Органическое вещество угля и генерируемые им в процессе карбо-низации газовые компоненты представляют собой единую, динамично развивающуюся систему «уголь-газ (флюид)», флюидная составляющая которой не может рассматриваться как пассивный абсорбат в трещиннопоровом пространстве угля;

2. В длительной геохимической истории формирования угольных месторождений имеет место сложное взаимодействие компонентов уг-лей и аутигенных газов угольных пластов и вмещающих пород с эпи-генетическими внутрикоровыми и мантийными флюидами, вызывающими формирование мощных зон метасоматической переработки углей и вмещающих пород, в которых системы «уголь–газ» приобретали ряд аномальных свойств как в отношении их природной газоносности, так и в механизме дегазации под воздействием внешних факторов;

3. В современном эрозионном срезе угольных месторождений рас-сматриваемые системы «уголь-газ» находятся в неравновесном, метастабильном состоянии как вследствие инверсионного характера разви-тия угленосных бассейнов, так и в результате наложенных процессов метасоматического преобразования углей под воздействием потоков глубинных флюидов, имеющих как более высокие, по сравнению с уг-левмещающими породами, термодинамические (энергетические) так и более низкие параметры, приводящие к регрессивному метаморфизму.

6.4. Свойства углей и вмещающих пород в метанобильных зонах флюидизации

Из общего анализа геотектонической обстановки формирования уг-леносных отложений Донбасса и изучения конкретных геодинамичес-ких ситуаций на угольных месторождениях, обуславливающих возник-новение метанообильных зон в угольных пластах, следует очевидный вывод о неизбежности изменения и преобразования важнейших свойств как самих углей, так и вмещающих пород в зонах флюидизации. Проведенные комплексные минералого-петрографические исследова-ния вмещающих пород и углей, отобранных на различных расстояниях от очагов метановых выбросов, действительно обнаруживают здесь много-численные признаки флюидогенной переработки как самих углей, так и песчаников и аргиллитов, интенсивность которой прогрессивно нарастает по мере приближения к выбросоопасному очагу [2–4, 23, 41–42]. Примечательно, что подобные изменения песчаников вблизи выбро-соопасных зон были описаны Б. И. Николиным с сотрудниками (1971)

более 30 лет назад. Авторы отмечают, что для измененных песчаников предел прочности на растяжение в 2 раза выше, чем у неизмененных, содержание кремнезема в них в 1,5–2 раза, а железа – в 10 раз выше, чем для невыбросоопасных аналогов.

Дальнейшие наши исследования показали, что в процессе выщелачивания и последующего переотложения кремнезема, приводящего к закупориванию пор и трещин, во вмещающих породах и угольных пластах образуется «зона бронирования», сопряженная с участками новообразованной вторичной дополнительной пористости, обуславливающей высокую газонасыщенность выбросоопасных очагов.

В самих углях, находящихся в зонах флюидизации, также устанавливаются значительные изменения вещественного состава, текстуры и структуры органического вещества. Наряду с отмеченными выше признаками катаклаза, милонитизации, диспергации в углях точными методами анализа выявляются более специфические признаки их флюидогенной переработки.

В непосредственной близости к очагу флюидизации в зоне максимального сжатия («зона бронирования») уголь характеризуется относительно низкими значениями зольности, сернистости, существенным возрастанием дисперсии отражательной способности витринита. Электронно-зондовые спектры отдельных микрокомпонентов обнаруживают снижение содержаний в органическом веществе угля серы, железа, магния, алюминия и других петрогенных элементов-примесей. Для угля рассматриваемой зоны характерно также широкое развитие притертых микрокливажных трещин с мозаичной ориентировкой борозд на зеркалах скольжения и приуроченность к ним тонких просечек так называемого флюидизированного угольного милонита, внешне похожего на фюзинит.

По данным туннельной микроскопии, раздробленный и ориентированно-сцементированный материал милонита частично перекристаллизован с образованием графитоидных цепочечных структур, обладающих высокой электропроводностью. Количество флюидизированного угольного милонита возрастает вблизи очага выброса до 5–10 % (для углей марок К–ОС), 15–20 % (угли марки Т) и 18–30 % (угли марки А) соответственно. В выброшенной угольной массе содержание его по данным электронной растровой микроскопии также оказалось повышенным. Изучение поверхностей скола на атомно-силовом электронном микроскопе показало, что уголь из зоны выброса имеет микроглобулярную структуру и содержит микровключения флюидов, с чем связан высокий уровень его газовыделений – порядка 200–250 см³/г. Среди газов присутствуют CH₄, CO₂, CO, H₂S, H₂, ацетилен и другие углеводороды. Пленки битумоидов, насыщенные сжатыми газами, окружают углеродистые пакеты и витринитовые кристаллиты. Такое гетерогенное, трехфазовое микростроение выбросоопасных углей внешне (макроскопически) проявляется в их брекчиевидности, землисто-зернистом изломе, способности их поверхностей покрываться сконденсированной пленкой неизвестного пока состава. При оценке значимости этих пока недостаточно изученных явлений следует иметь в виду, что лишь недавно (в 1996 г. А. Т. Айруни и др.) запатентовано открытие, сущность которого – установление свойства каменных углей накапливать в себе избыточные количества метана и других газов путем образования и сохранения твердых углегазовых растворов.

Специальные исследования электрополяризационных свойств таких измененных углей показали, что величина электретного заряда по мере перехода от «спокойного» угля к флюидизированному углю в зоне «бронирования» увеличивается в 8–10 раз, а индуцированный эффект электромагнитной поляризации возрастает в 2,5–3 раза, и резко падает в продуктах выброса – так называемая «бешеная мука», для которой характерно практическое отсутствие алифатической части органической массы углей (в процессе внезапного выброса происходит обрыв «бахромы»), это несомненно свидетельствует о значительных изменениях молекулярной и надмолекулярной структуры органического вещества измененных углей [11, 12, 19].

Аналогичные выводы следуют из результатов исследований флюидизированных углей методами ЭПР, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. В зонах флюидизации концентрация парамагнитных центров в измененных углях увеличивается от 50–55 сп· г⁻¹ • 10⁻¹⁸ до 80–90 сп· г⁻¹ • 10⁻¹⁸, резко возрастает степень разупорядочивания надмолекулярной структуры угольного вещества, прогрессивно растет число разорванных связей в алифатической части макромолекул угля.

Комплексные термобарогеохимические исследования описанных выше зон флюидизации показывают, что для песчаников и аргиллитов, находящихся на удалении от очага выброса, характерны простые декриптограммы с двумя основными интервалами газовыделения (40–120 и 180–440 °C) с максимумами 260–280 °C.

При приближении к очагу выброса и в непосредственной близости от него (20–30 м) на декриптограммах вмещающих пород появляются дополнительные эффекты газовыделения в среднетемпературной области (140–250 °C), связанные очевидно с формированием описанных выше вторичных гидротермальных минералов. Одновременно наблюдается сдвиг основных максимумов декриптации на 30–50 °C в область более высоких температур, увеличивается общая флюидоносность проб (в 2–2,5 раза) по сравнению с фоновыми значениями, резко возрастают коэффициенты газоносности и восстановленности флюидов

$$(K_{\rm B} = \frac{\sum_{\rm восстановленных газов}}{\sum_{\rm окисленных газов}}).$$

В пробах из периферии очагов выброса на газовых хроматограммах выявляются более тяжелые углеводороды (C_2H_4 и C_2C_6), а также H_2S и SO₂, тогда как содержание H_2O резко падает.

Еще более контрастные различия в результатах вакуумной декриптометрии проб выявляются по энергетическим показателям флюидоактивности F. Tak, например, для вмещающих песчаников из шахты Краснодонецкой величина F -показателя по мере перехода от «спокойного» угля к выбросоопасной зоне флюидизации изменяется от 495,3 усл. ед, до 663,2 усл. ед.

Для вторичных гидротермальных минералов (кварц, кальцит, пирит), локализующихся в периферических участках зон выброса, характерны эффекты декриптации флюидных включений в интервалах 220–240 °C (кальцит и пирит) и 280–300 °C (кварц), которые могут быть приняты за максимальную температуру гидротермально-метасоматического процесса [31, 34]. Отметим, что аналогичные температурные интервалы минерало- и рудообразования установлены для многочисленных гидротермальных жил Центрального Донбасса В. А. Калюжным (1983) и другими исследователями.

Выделенные по данным геологического картирования структурноформационные зоны флюидизации характеризуются интенсивной флюидогенной переработкой угля вблизи очагов выброса. По данным электронно-микроскопических исследований, в брекчиевидных разновидностях угля устанавливается широкий спектр новообразованных минералов: глобулярный пирит в ассоциации с гидротроилитом, сера самородная, микрокристаллиты мелантерита и гипса в виде параллельно-шестоватых, спутанно-волокнистых и радиально-лучистых агрегатов.

Результаты вакуумной декриптометрии углей, отобранных из разных по степени флюидизации участков угольных пластов, обнаруживают сложную динамику гетерофазных реакций в системе «уголь-флюид» и выявляют вполне определенные закономерности флюидогенной переработки угольного вещества в очагах выброса.

На значительном расстоянии от зоны выброса (150–200 м и более) вакуумные декриптограммы проб в целом аналогичны типовым термобарограммам для соответствующих марок угля. При подходе к выбросоопасным зонам существенно изменяются как общая газотворная способность (флюидоносность) проб, так и в особенности структура вакуумных декриптограмм. В пробах угля Краснодонецкой шахты суммарное значение F-показателя в зоне бронирования равно 936 усл. ед. при отношении $F_4 / F_{2+3} = 5$. В очаге выброса $\Sigma F = 877,0$, а $F_{2+3} / F_4 / = 4$. Таким образом, наблюдается своеобразная инверсия динамики газовыделения при переходе от «спокойного» угля к очагу выброса.

Кроме того, в периферических зонах выброса для проб угля показательно появление дополнительных эффектов газовыделеняя в среднетемпературном интервале (130–300 °C), которые нередко имеют островершинную, взрывную конфигурацию.

Для интерпретации данных вакуумной декриптометрии углей и выявления форм нахождения в них метана особого внимания заслужи-

вают результаты исследований их молекулярной и надмолекулярной структуры на туннельном микроскопе, полученные нами совместно с А. Т. Казаковым. (1993) Согласно этим данным, во флюидизированном угле присутствуют три типа ультрамикроскопических структурных неоднородностей, в которых потенциально может находиться (и, по-видимому, находится) законсервированный метан. Первый тип таких структурных «вместилищ» газа – ультрамикроскопические субизометричные вакуоли, имеющие размеры порядка 200–300 А°, стенки которых сложены плотноупакованными молекулами алифатики и двумерными ядерными (графитовыми) кластерами

Второй тип структурных «вместилищ» флюида – тонкие щелевидные полости между ламеллями, построенными алифатическими группами молекул, Ширина таких щелевидных полостей 10–20 А°, длина и глубина измеряются десятками ангстрем.

Третий тип структурных «вместилищ» флюида – промежутки между правильно ориентированными свитыми в виде жгутов и "елочек" цепями молекул алифатики, как бы ответвляющихся от центрального, более компактного тела ламеллей. Расстояния между такими ветвями «елочки» не превышают 4–5 А°, т. е. в них могут поместиться только отдельные молекулы метана.

Опираясь на современные представления В. В. Гурьянова, В. Н. Труфанова и др. (2000) и проведенные исследования [35, 42], можно предположить следующие формы существования метана в зонах флюидизации угольных пластов:

• в свободном состоянии в трещинах и порах угля, при этом система подчиняется законам газового состояния;

• в состоянии твердого молекулярного раствора (абсорбированы), причем в этом случае система должна подчиняться закону Генри, т. е. количество поглощенного газа должно быть прямо пропорционально его давлению;

• в состоянии сконденсированной поверхностной фазы, т. е. концентрация газа у границы раздела уголь–газ больше, чем во всем остальном объеме (физическая адсорбция);

• в виде непрочных химических соединений (клатратов), которые обычно метастабильны и существуют лишь при больших давлениях.

При изучении газоносности угольных месторождений важно правильно классифицировать поры угольного вещества по различию в видах движения газа через поры в зависимости от их размера.

Рассматривая разные формы нахождения метана в спокойных и флюидизированных углях, необходимо отметить, что их соотношения существенно различаются в зависимости от степени тектонической и метасоматической подготовки угольного вещества. В спокойных, ненарушенных углях преобладает адсорбированный метан, тогда как в зонах «бронирования» доминируют растворы внедрения газа в молекулярные структуры, а в зонах разгрузки угольных пластов – капсюлированный газ в виде клатратных соединений-включений. Эти различия несомненно влияют на интенсивность дегазации угольных пластов и должны учитываться при разработке геотехнологических методов извлечения угольного метана и других углеводородных газов.

Геохимические особенности углей в пределах зон флюидизации и выбросоопасных участков угольных пластов изучены по результатам количественных и полуколичественных спектральных анализов угля. Анализы были сгруппированы по марочному составу, структурно-морфологическим и другим признакам угольных пластов при переходе от «спокойного» угля к зоне выброса и его продуктам. Проведенные исследования однозначно показывают зональное распределение геохимических параметров угля в зонах флюидизации [2, 5].

В направлении очага флюидизации происходит уменьшение зольности углей и вынос микроэлементов с относительным накоплением их в зоне «бронирования». Наиболее контрастно изменяются содержания титана. Гистограммы распределения концентраций в исследуемых углях германия, галлия, а также других элементов-примесей имеют полимодальный характер, обусловленный различными формами нахождения микроэлементов в углях. Воздействие процессов, приводящих к перераспределению (выносу, привносу и изменению форм нахождения) микроэлементов в выделяемых зонах угольного пласта, фиксируется и с помощью факторного анализа. В «спокойном» угле на распределение элементов оказывают влияние 4 фактора, один из которых можно интерпретировать как «зольность». Этот фактор организует распределение основной части концентраций железа, меди, кобальта, около половины содержания титана, никеля, ванадия, марганца. Другая часть содержания этих элементов определяется следующим фактором, который можно определить как «органический», он не фиксирует баланс германия и галлия. При движении к очагу выброса число факторов, определяющих баланс макроэлементов, возрастает в зоне «бронирования» до 6, а в продуктах выброса – до 5.

Отмеченное контрастное изменение содержании титана связано, несомненно, с изменением форм его нахождения: в зоне «бронирования» титан проявляет существенную положительную корреляционную зависимость с зольностью угля, отсутствующую в «спокойном» угле. Воздействие наложенных процессов приводит к преимущественно минеральной форме его нахождения и выносе этого элемента из органической части угля.

Еще более контрастно геохимические аномалии в зонах флюидизации выявляются методом расчета мультипликативных коэффициентов (К_м) отношения содержаний привнесенных элементов-примесей (Cu, Pb, Zn, As, Ti,) к содержаниям базовых, аутигенных элементов-примесей в углях (Mn, V,Ge, Ga, Ba). Из данных видно, что в «спокойных», неизмененных углях $K_{_{\rm M}} = 0.5$, в переходной зоне флюидизации он увеличивается до 24,7, в зоне бронирования и полости выброса достигает 105–112, т. е. возрастает более чем в 200 раз.

Геохимические исследования углей, таким образом, выявляют зональность распределения элементов-примесей вокруг метанообильных, выбросоопасных участков, которая коррелирует с ореолами пропаривания и флюидогенной переработки, выявленными минералого-петрографическими и вакуумно-декриптометрическими методами. Наиболее чуткими индикаторами этой зональности является титан, медь, барий, ванадий, галлий, германий, молибден, кобальт, сера.

Проведенные минералого-петрографические, вакуумно-декриптометрические и геохимические исследования углей и вмещающих пород на участках тектонических дислокаций и зонах флюидизации показывают, что процессы их флюидизации протекали в специфических геодинамических условиях, характеризующихся достаточно высокими перепадами давления (по-видимому, порядка десятков бар) и положительными (по сравнению с фоном) аномалиями температур. Последние достигали 250–300 °C, т. е. с учетом региональных палеотемператур метаморфизации углей марок ОС-Т локальные превышения температур в зонах флюидизации составляли не менее 70–80 °C.

Такие перепады температур и давлений несомненно вызывали интенсивные явления физико-химического преобразования как самих углей, так и углевмещающих пород, что фиксируется четко выраженной метасоматической и геохимической зональностью вокруг выбросоопасных очагов. Очевидно также, что описанные выше геодинамические обстановки флюидизации предопределяли возможность периодического дросселирования флюидов, что вызывало дополнительную интенсификацию процессов массопереноса и перекристаллизации исходных органических и неорганических компонентов углей. Природа и механизм этих процессов в значительной мере могут быть поняты в результате проведения модельных и натурных автоклавных экспериментов.

6.5. Критерии прогнозирования и методы обнаружения метанообильных зон

Методика прогнозирования и обнаружения метанообильных зон и аномальных по газоносности участков углегазовых месторождений разрабатывалась и апробировалась на примере Белокалитвенского геологопромышленного района Восточного Донбасса, который административно входит в состав Ростовской области.

В этом районе, в пределах Краснодонецкой, Садкинской и Божковской угленосных площадей, имеются значительные площади с хорошо

разведанными, но неотработанными запасами угля и газа на глубинах до 500-800 м. Горно-геологические и технологические параметры углегазовых месторождений благоприятны для постановки планируемых опытно-добычных работ по освоению ресурсов угольного метана.

В данном подразделе рассматривается блок вопросов, связанных с прогнозированием и выявлением метанообильных участков и зон в углепородных массивах на основе комплексных геолого-геофизических, минералого-петрографических, геохимических, термобарогеохимических и скважинных методов исследований.

Литолого-структурный анализ угленосных отложений осущест-влялся в двух рабочих масштабах (1:10 000 и 1:5 000) на по результатам колонкового бурения более 80 геологоразведочных скважин. Достаточ-но добротная геологическая документация этих скважин, включающая детальные структурные колонки и разрезы продуктивной толщи, результаты около 500 лабораторных определений важнейших механических свойств пород почвы и кровли угольных пластов (объемный вес, $\sigma_{\rm сжатия}$ и $\sigma_{\rm растяжения}$, коэффициент крепости по Протодьяконову, модуль Юнга и коэффициент Пуассона), определенных по основным литотипам разреза – песчаникам, сланцам песчаным и глинистым, позволила с новых позиций объяснить важные геолого-структурные особенности изученных углегазовых месторождений, влияющие на природную газоносность углей и образование участков (блоков) с аномально высокими содержаниями метана.

Структурно-морфологический анализ условий залегания угольных пластов преследовал цель выявить элементы малоамплитудной тектоники, дизъюнктивных и пликативных нарушений в угленосной толще, влияющих на распределение метана и других газов в объеме углепородного массива. При этом использовались следующие методы структурного анализа:

определение элементов залегания пород по данным инклинометрии;
прослеживание мощностей маркирующих горизонтов по структурным колонкам;

• установление зон трещиноватости по потерям промывочной жидкости; • оценка физико-механических свойств пород по изменению реактивной нагрузки на породоразрушающий инструмент;

• интерпретация результатов геофизического каротажа.

Определение природной газоносности углей и углевмещающих пород базировалось на результатах газового опробования разведочных скважин, проведенного согласно действующей «Инструкции по определению и прогнозу газоносности угольных пластов и вмещающих пород при геологоразведочных работах» [43], данных текущего и оперативного контроля интенсивности газовыделения из шпуров и подземных разведочных скважин, пройденных в процессе многолетней эксплуатации Краснодонецкого и Синегорского месторождений, а также на результатах вакуумно-декриптометрических анализов образцов угля и вмещающих пород, по ряду пластопересечений в зонах флюидизации и «спокойных углях».

Определение физико-механических свойств ископаемых углей и углевмещающих пород, влияющих на их газоносность и газопроницаемость, осуществлено главным образом на основе обобщения данных геофизического каротажа разведочных скважин, а также с использованием лабораторных измерений прочностных характеристик, пористости, степени трещиноватости и проницаемости углей.

Обобщение современных углепетрографических, физических, физико-химических, геохимических и термобарогеохимических методов исследований ископаемых углей позволило выявить ряд дистационных признаков обнаружения газообильных зон.

К таким прогнозным признакам относится закономерное изменение геохимических примесей в углях при приближении к зонам скопления газов.

Среди геохимических признаков выделяются:

1) комплексные аномалии в углях Ge, Pb, Ni, V, Zn, Ba Ti Ga, для верховых обстановок, Ge, Pb, Ni, V, Zn, Ba, Mn, Be, Ca для низинных торфяников;

 2) повышение дисперсии распределения элементов-примесей в углях при приближении к зонам скопления углеводородных газов;
 3) упрощение корреляционных связей между рудными элементами

 упрощение корреляционных связей между рудными элементами и разрушение первичных ассоциаций литофильных, халькофильных и сидерофильных элементов, которые характерны для невыбросоопасных угольных пластов;

4) преобладание минеральной формы рудных компонентов над сорбционной и повышение их связей с зольностью и сернистостью углей;

5) особого внимания заслуживают моноэлементные аномалии германия, способного мигрировать совместно с метаном в локальных тепловых полях.

Отмеченные признаки безусловно являются косвенными. Они необходимы, но не достаточны для прогноза и применение их основано на совместном присутствии структурно-геологических предпосылок повышенной метаноносности угольных пластов.

Геохимический способ обнаружения метанообильных зон в угольных пластах основан на установлении аномальных концентрации ряда типоморфных элементов-примесей, присутствующих в органической и неорганической массе углей.

Способ реализуется путем отбора образцов угля и вмещающих пород по схеме обычного опробования в разведочных выработках и скважинах или подземных горных выработках, их предварительной подготовки и последующего проведения эмиссионного или рентгеноспектрального анализа по оригинальным методикам, разработанным в НИИ Физики РГУ. Обработка полученных данных осуществляется на ЭВМ с выделением трендов изменчивости геохимических показателей флюидоактивности по серии скважин или горных выработок, а также путем построения крупномасштабных карт (планов) геохимических аномалий в пределах изучаемых угольных пластов и вмещающих пород.

Потенциально флюидоактивные зоны обнаруживаются по отмеченным выше геохимическим критериям, а также путем выделения участков угольного пласта и вмещающих пород с максимальными значениями мультиприкативных геохимических показателей, представляющих собой рассчитанное по каждом пробе частное от деления произведений содержаний флюидогенных (метасоматических) элементов-примесей на произведение содержаний базовых (аутигенных) элементов-примесей, характерных для данного месторождения (шахтопласта).

произведение содержании оазовых (аутигенных) элементов-примесеи, характерных для данного месторождения (шахтопласта). При подходе к выбросоопасной зоне на расстоянии до 80–100 м величина этого показателя повышается в 5–6 раз, а в непосредственной близости к зоне флюидизации (10–15 м) возрастает на 2–3 порядка и более, что дает возможность обнаружить и оконтурить метанообильную зону в угольном пласте не только в процессе проведения подготовительных подземных выработок, но и на стадиях поисково-оценочных и геологоразведочных работ. В качестве примере приводим результаты таких определений в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Изменение величины мультипликативного геохимического показателя флюидоактивности углей марки Т пласта т₃ шахты Ждановской № 5 п/о «Октябрьуголь» по 10-му западному откаточному штреку, на разных расстояниях от зоны флюидизации

Расстояние вдоль штрека, м	Номер пробы	$K_{\mathbf{B}} = \frac{\mathbf{Cu} \cdot \mathbf{Pb} \cdot \mathbf{Zn} \cdot \mathbf{Ti} \cdot \mathbf{As}}{\mathbf{Mn} \cdot \mathbf{Ba} \cdot \mathbf{Ge} \cdot \mathbf{Mo} \cdot \mathbf{V}}$	Примечание
Нулевой пикет	17-Ж	0.8	«Спокойный» уголь в 1300 м от зоны флюидизации
840	18-Ж	25.6	Слабо измененный уголь
850	19-Ж	26.1	-
1040	20-Ж	54.5	Тектонически раздроблен- ный уголь
1050	21-Ж	55.6	_
1200	22-Ж	150.1	Уголь из периферии зоны выброса
1210	23-Ж	122.0	Горловина выброса
1220	24-Ж	150,2	Внутренняя стенка полости выброса
1225	25-Ж	125.0	Стенка полости выброса
1240	26-Ж	44.3	Тыльная сторона камеры выброса

Вакуумно-декриптометрический способ обнаружения флюидоактивных зон в угольных пластах и углевмещающих породах основан на регистрации эффектов газовыделения, возникающих при нагревании в вакууме углей, минералов, горных пород и других твердых веществ в результате микровзрывов флюидных включений, термодеструкции и фазовых переходов в системе «уголь-порода-флюид». Сравнительный анализ декриптационной активности исследуемых проб обеспечивает оценку газоносности углей и выявление метанообильных зон в угольных пластах на расстояниях до 30–50 метров от потенциального центра зоны флюидизации.

Полученная информация в виде кривых газовыделения обрабатывается путем построения гистограмм приращения давления через определенные интервалы температур на восходящих ветвях максимумов декриптационных эффектов с последующим расчетом энергетических показателей декриптационной активности системы «уголь-флюид» $F = \Delta P V/T_{,x}$, где ΔP – максимальное приращение давления, V – объем газовыделения; $T_{,z}$ – температура декриптации. Суммарное значение F-показателя и отношения частных его значений к F_{ofm} используются как критерии оценки флюидоактивности углей и выделения метанообильных зон на основе сравнения с фоновыми вакуумно-декриптометрическими характеристиками, получаемыми при анализе серии последовательно отбираемых проб по разведочным скважинам или подземным выработкам.

Вакуумный декриптограф ВД-6 обеспечивает дополнительно к отмеченной выше информации получение данных о качественном и количественном составе флюидных компонентов, выделяющихся в процессе вакуумной деструкции системы «уголь-порода-флюид». При этом определяется абсолютный объем газовыделения и относительные содержания воды, метана, СО,, азота, кислорода им других газов.

Как показывают проведенные исследования, наиболее информативными для обнаружения метанообильных зон флюидизации в угольных пластах и вмещающих породах являются величины F-показателя флюидоактивности, а также отношения суммы восстановленных газов к сумме окисленных флюидов.

Как следует из приведенных выше данных, зоны флюидизации в угольных пластах и углевмещающих породах отличаются не только тектонической и структурной нарушенностью углепородного массива, но и, прежде всего, значительными аномалиями природной газоносности и флюидоактивности слагающих эти зоны угленосных пород. В этой связи вполне логичным представляется их оценка как потенциальных источников углеводородных газов. Эти особенности зон флюидизации рассмотрены ниже на примере наиболее детально изученного нами Краснодонецкого метаноугольного месторождения В. Донбасса. Краснодонецкая мульда (синклиналь) общей площадью 72 км² расположена в полосе мелкой складчатости В. Донбасса и разведана на всю глубину залегания угленосных свит среднего ($C_2^{\ 4}-C_2^{\ 7}$) и верхнего ($C_3^{\ 1}$) карбона. На ее южном крыле более 80 лет отрабатывались угольные пласты m_9 и $m_8^{\ 1}$ свиты $C_2^{\ 7}$, на остальной площади выделены перспективные участки для промышленного освоения пласта $m_8^{\ 1}$.

В пределах месторождения породы каменноугольного возраста сложены чередующимися между собой глинистыми и алевролитовыми сланцами, песчаниками, известняками и углями. Третичные и четвертичные отложения несогласно залегают на породах карбона. Их роль как потенциальных газовых экранов незначительна в центральной части синклинали и возрастает к ее замковым частям и на водоразделах.

Угли Краснодонецкого месторождения сернистые и высокосернистые, средне- и высокозольные, по своему составу – гумусовые дюрено-клареновые. По степени метаморфизма они относятся к полуантрацитам и антрацитам марки А₁₋₂. Петрографический (микрокомпонентный) состав углей характеризуется следующими данными: витринит (59,8–89,3 %), семивитринит (3,7–21,6 %), фюзенит (5,9–14,6 %), лейптинит (1,2–2,7 %), глины (0,4–3,8 %), сульфиды (1,0–11,2 %), карбонаты (0–1 %), кварц (0–2,2 %).

В вертикальном разрезе угленосных отложений свиты C_2^{7} установлена и оконтурена наиболее продуктивная по метаноносности пачка пород мощностью от 40 до 80 м, заключенная между пластами окремненных, слабо проницаемых известняков $M_{10}^{0} - M_{10}^{-1}$. Она включает 8 угольных пластов и пропластков общей мощностью 3.5 м, природная газоносность которых достигает 20–25 м³/т. При средних значениях угленосности для Краснодонецкой синклинали порядка 0,7 % этот показатель в данной пачке составляет 3,5–5,0 %, а удельная метаноносность (плотность ресурсов угольного метана) превышает 100 млн м³/км² (см. табл. 5.1).

По-видимому, повышенная газоносность выделенной пачки пород обусловлена не только благоприятной палеофациальной обстановкой, существовавшей при формировании угленосных отложений, но и последующими процессами накопления избыточных количеств газов, отток которых был затруднен экранирующим влиянием сильно окремненных известняков M_{10}^{-0} и M_{10}^{-1} .

Повышенная газоносность углей также характерна и для центральной части пласта, залегающей под мощной толщей песчаника размыва. На остальной площади синклинали развиты локальные дизьюнктивные нарушения более высоких порядков, также существенно влияющие на распределение газа в продуктивной толще синклинали. Установлена приуроченность зон аномальной газоносности именно к таким малоамплитудным нарушениям сплошности пласта, которые в сочетании с вторичной складчатостью определяют неравномерное распределение метана в угольнопородном массиве. Как показано в предыдущих разделах, эти зоны представляют собой линейно вытянутые вдоль тектонических нарушений сплошности пласта участки с аномально высокими значениями газоносности и повышенной флюидоактивности углей, обусловленной глубокими молекулярно-структурными изменениями практически всех свойств угольного вещества в результате процессов низко-среднетемпературного метасоматоза под воздействием глубинных водно-метановых флюидов.

Ширина зон флюидизации, в которых отмечалось увеличение метанообильности в 2–3 раза по сравнению с фоновыми значениями, варьирует от 50 до 250 м, при этом их длина по простиранию достигает 2–3 км. Именно к таким участкам и были приурочены наиболее мощные внезапные углегазовые выбросы, а также суфлярные выделения углеводородных газов.

Очевидно, что наличие зон флюидизации является положительным фактором при заблаговременном извлечении метана из угольных пластов, существенно улучшающим технико-экономические показатели функционирования газодобывающих скважин.

Вместе с тем очевидна необходимость оценки их потенциальной метаноносности на фоне природной газоносности всего Краснодонецкого месторождения.

Природная газоносность угольных пластов Краснодонецкой синклинали, как весьма газообильной геологической структуры, является объектом пристального внимания геологов, начиная с середины 60-х годов.

Проведенные здесь разведочно-буровые работы с применением керногазонаборников и герметичных сосудов, позволили сотрудникам ПГО «Южгеология» составить прогнозную карту газоносности для основного угольного пласта m₈¹ и сводные геолого-газовые разрезы по двум разведочным линиям.

Согласно полученным данным, компонентный состав газов угольных пластов типичен для условий Донбасса. В зоне газового выветривания отмечаются подзоны азотно-углекислых, углекисло-азотных, метаново-азотных газов; в зоне метановых газов преобладающим компонентом становится метан (до 95–98 %), тяжелые углеводородные газы, азот и углекислый газ – присутствуют в незначительном количестве. Глубина зоны газового выветривания изменяется от 50–70 м на пологом южном крыле до 200 м и более – на крутом северном крыле синклинали.

Природная газоносность достигает максимальной величины в интервале абсолютных отметок глубин залегания пласта м ¹₈ 500–750 м и составляет 37–42 м³/т с. б. м. На достигнутой глубине разработки угольных пластов F-показатели флюидоактивности варьируют в пределах от 100 до 800 и более усл. ед., тем не менее прослеживаются некоторые общие закономерности. В первую очередь отмечается постепенное увеличение значений F₁, F₂, и F_{обш} с глубиной при относительной стабильности F₃, что свидетельствует о более глубоких флюидогенных преобразованиях пород нижней части разреза.

Во-вторых, четко фиксируется значительное увеличение флюидонасыщенности угленосной толщи в интервале 135–220 м, ограниченном пластами известняков M_{10}^{0} и M_{10}^{1} . Как отмечено выше, последние служили своеобразными «экранами», ограничивающими транспортировку флюидов в вертикальном направлении и способствующими локализации их в пределах пачки пород, содержащей угольные пласты m_s^{1} , m_o и m_o^{0} .

Таким образом, в общей геотехнологической модели Краснодонецкого углегазового месторождения выделяются три блока углепородного массива, существенно различающиеся по перспективам извлечения угольного метана.

Первый блок представлен угленосными отложениями, относительно слабо нарушенными тектоническими и флюидогенными процессами. В этом блоке природная газоносность углей и вмещающих пород незначительно отличается от среднестатистических значений для данных горно-геологических условий (природная газоносность – от 5 до 20 м³/т, удельная плотность ресурсов метана – 40–42 млн м³/км²).

Второй блок формируют линзообразные (стратифицированные) углепородно-газовые залежи, локализованные в интервале сближенных угольных пластов $m_8^{1} - m_9 - m_9^{0}$, в которых газоносность повышается до 25–30 м³/т, а удельная плотность ресурсов – до 60–80 млн м³/км².

Третий блок представлен системой метанообильных зон и участков флюидогенно-нарушенного угля с аномально высокими значениями газоносности (до 40–45 м³/т) и удельной плотности ресурсов метана (более 100 млн м³/км²). Из общих ресурсов угольного метана, подсчитанных для Краснодонецкого месторождения в количестве 5.5 млрд м³, 650 млн м³ приходится на отмеченные зоны флюидизации.

Рассмотренные в настоящей главе закономерности формирования метанообильных зон в углепородных массивах свидетельствуют, что процессы углеводородной флюидизации играют ведущую роль в становлении угольных месторождений.

В региональном плане они ответственны в отношении развития метасоматических явлений эндогенного науглероживания и кварцитизации углевмещающих пород и метаморфизации самих ископаемых углей.

В относительно локальных масштабах эти процессы приводят к образованию очагов внезапных выбросов угля, пород и газа, природа которых до настоящего времени остается весьма дискуссионной.

Наконец, процесс углеводородной флюидизации имеет большой удельный вес при формировании углегазовых месторождений как потенциальных источников нетрадиционных видов углеводородного сырья.

Глава 7

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТЕРОМБАРОГЕОХИМИИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ГОРНОПОРОДНЫХ МАССИВОВ ПРИ ПРОХОДКЕ ПОДЗЕМНЫХ ВЫРАБОТОК

Оценка газоносности горно-породных массивов и прогноз возможных опасных газодинамических явлений, возникающих при проходке подземных горных выработок, представляет собой одну из актуальных задач при решении этой важной народнохозяйственной проблемы. В данной главе в качестве примера показано решение этой проблемы с применением методов термобарогеохимии при проходке подземной трассы газопровода «Голубой поток» через хребет Безымянный на Северо-Западном Кавказе. Она включает несколько ключевых аспектов, среди которых наиболее существенными являются следующие:

1. Установление геолого-структурных особенностей горно-породного массива, определяющих региональную и локальную газодинамическую обстановку на трассе перехода газопровода через хр. Безымянный.

2. Определение состава, степени нарушенности и коллекторских свойств пород на основе минералого-петрографических и дифференциально-термических исследований керна скважин, вскрывающих горнопородный массив, с целью предварительной оценки газогенерирующих свойств пород.

3. Выявление флюидоактивных зон генерации и транспортировки газов на основе проведения термобарогеохимических исследований керна скважин с одновременным газово-хроматографическим анализом выделяющихся газов.

4. Определения динамики газового режима методами газового опробования скважин при пересечении ими горно-породного массива в условиях вскрытия флюидоактивных зон.

5. Определение возможных масштабов эмиссии вредных и токсичных газов при проходке подземных выработок на трассе пересечения хр. Безымянного.

При реализации программы исследований авторы исходили из базисных положений разрабатываемой концепции формирования флюидно-динамических зон в осадочно-породных бассейнах подвижных областей, суть которой состоит в прямой зависимости потенциальной газоносности слабо метаморфизованных терригенных комплексов от геолого-структурных, минералого-петрографических (вещественных) и термобарогеохимических (флюидо-динамических) факторов, наиболее полно проявляющихся в так называемых зонах углеводородной флюидизации, приуроченных к тектоническим нарушениям различных порядкови [102–103, 112].

рядкови [102–103, 112]. Исходными фактическими материалами явились типовые геологические разрезы по трассе проходки газопровода «Россия–Турция», а также монолитные парафинированные образцы керна скважин № 1, № 2, № 3 и № 7, вскрывающих горно-породный массив, и герметичные пробы газов, представленные геологами ООО ПНКЦ «ИнжГео» и отобранные сотрудниками «Геотехцентра–Юг» РГУ в процессе полевых натурных исследований.

исследовании. Всего было исследовано 38 проб вмещающих пород и 11 газовых, отобранных в герметичные емкости при проходке отмеченных скважин, выполнено 80 минералого-петрографических, термобарогеохимических, газово-хроматографических и других видов анализов, что дало возможность получить достаточно объективную картину распределения флюидных компонентов и, в том числе, вредных и токсичных газов на трассе проходки туннеля газопровода через хр. Безымянный.

хр. везымянный. Основным результатом работ является выделение флюидоактивных зон, оценка возможных масштабов эмиссии вредных и токсичных газов на трассе газопровода при пересечении им хр. Безымянного с выделением трех существенно различающихся блоков горно-породного массива в тесной взаимосвязи газоносности, вещественного состава и структурно-тектонических особенностей вмещающих пород, а также с основными технологическими параметрами проходческих работ, влияющими на газогенерирующие свойства разрушаемых пород.

7.1. Краткий обзор и анализ ранее проведенных работ, выбор направления и методов исследования

Геолого-структурные, минералого-петрографические и геофизические исследования, имеющие отношение к оценке природной газоносности горно-породных массивов на территории Северо-Западного Кавказа, проводились с начала 60-х годов прошлого века большим коллективом геологов Краснодарской ГРЭ ПГО «Севкавгеология», учеными и специалистами Ростовского госуниверситета, ИГЕМ АН СССР, ВСЕГЕИ и других организаций (А. Н. Шарданов, 1960; С. В. Савин, В. Ф. Сидоренко, 1963; В. Е. Хаин и др., 1962–1970; А. И. Хребтов, 1965; А. С. Кандауров, 1965; А. Л. Лунев, 1968; Б. А. Брюсов, 1963; Е. Е. Мелановский, 1970; Н. А. Терентенко, 1971; А. В. Нетреба и др., 1972; А. И. Дьяконов, В. П. Корнеев, 1974; В. И. Резников, 1974; Г. И. Баранов и др., 1985, 1999; И. И. Греков, Н. И. Пруцкий, 2001).

Основным результатом этих работ является установление сложной складчато-глыбовой структуры Северо-Западного Кавказа с элементами надвиговой и шарьяжной тектоники при доминирующем развитии крупных тектонических разрывов северо-западного простирания (Безепский, Навгинский, Причерноморский и др.), сопровождающихся более мелкими тектоническими нарушениями взбросо-сдвигового и надвигового типов. В районе выделены также поперечные субмеридиональные тектонические нарушения (Туапсинский, Геленджикский, Пшадский разломы), усложняющие, в целом, геотектоническую позицию горнопородных массивов и обеспечивающие возможность проникновения в верхние структурные этажи флюидных потоков разного состава и содержания.

Детальные исследования газоносности отмеченных структур не проводились, за исключением специальных работ по поверхностной газовой съемке почвенной атмосферы, проведенных А. И. Фридманом [116] в пределах выявленных ртутно-рудных полей и месторождений. По этим данным содержания СО₂ в зонах трассирования глубинных разломов достигают 6–8 %, а легких и тяжелых углеводородов – в пределах десятых долей процентов.

В минералого-петрографическом отношении осадочные породы, слагающие горно-породные массивы, представлены известняками, песчаниками и аргиллитами с маломощными прослоями обогащенных органикой глинистых отложений, количество которой не превышает 2–3 %. Известно также, что в более глубоко залегающих терригенноосадочных породах юрского возраста присутствуют пласты слабометаморфизованных ископаемых углей, которые теоретически могут быть источником поступления углеводородных газов в верхние структурные этажи по тектоническим зонам дробления. Масштабы эмиссии этих газов не установлены.

Определенный интерес представляют также результаты детальных термобарогеохимических исследований, проведенных сотрудниками Ростовского госуниверситета в период с 1965 по 1970 г. и с 1980 по 1992 г. (В. Н. Труфанов, А. Т. Ушак, И. А. Шамрай, А. В. Нетреба и др., 1972, 1992), свидетельствующие о значительной газоносности ртутнорудных полей и месторождений, в том числе и в непосредственной близости к трассе газопровода через хр. Безымянный.

Таким образом, в настоящее время по проблеме газоносности горно-породного массива на трассе пересечения газопроводом хр. Безымянного имеются ориентировочные и несистематизированные данные, которые, несомненно, нуждаются в уточнении и конкретизации. Специальные методики и инструкции по этому вопросу в настоящее время отсутствуют. Имеется «Инструкция по определению и прогнозу газоносности угольных пластов и вмещающих пород при геологоразведочных работах» (1986), которая может быть использована частично по аналитическому разделу, относящемуся к определению остаточной газоносности вмещающих пород. Однако этот раздел, предусматривающий анализы газов хроматографическим методом, не учитывает всех возможных источников поступления вредных и токсичных газов.

Токсичных газов. Особую сложность представляют расчеты возможных притоков вредных и токсичных газов в продвигаемую горную выработку, которые являются основной задачей специального направления горнопроходческих работ – подземной аэрологии. Обширная литература по этому вопросу имеет косвенное отношение к решаемой нами проблеме, так как касается, главным образом, глубоких шахт и подготовительных выработок при эксплуатации угольных и рудных месторождений.

дений. Наиболее близкой к решаемым задачам является работа большого коллектива авторов, возглавляемого Г. Д. Лидиным «Методика определения газоносности вмещающих пород при геологоразведочных работах» (М.: Недра, 1988) [63] и монография Н. Г. Матвиенко «Выделение природных газов при освоении рудных месторожджений» (М.: Наука, 1988) [61]. В этих работах заложены научные основы определения газопритоков в подземные выработки с учетом газоносности горно-породного массива, однако они также нуждаются в адаптации к конкретным условиям проходки газопровода через хр. Безымянный.

хр. Безымянный. Значительный опыт в отношении анализа газовой среды вмещающих пород применительно к широкому классу рудных, угольных и нерудных месторождений Восточного Донбасса и Северного Кавказа получен в последние 15 лет коллективом сотрудников Геотехцентра-Юг и кафедры месторождений полезных ископаемых РГУ (В. Н. Труфанов, М. И. Гамов, В. Г. Рылов, Ю. Г. Майский и др., 1992–2007). В опубликованных и фондовых работах этих авторов установлены неизвестные ранее закономерности формирования флюидоактивных зон в горно-породных массивах, отличающихся метастабильными состояниями природных систем «минерал-флюид», показаны термодинамические пределы устойчивости данных систем при различных видах внешнего воздействия, что имеет прямое отношение к решаемым нами задачам.
7.2. Методика работ

Для оценки потенциальной газоносности горно-породного массива необходимо учитывать три наиболее вероятных источника поступления газов в туннель газопровода при пересечении им хр. Безымянного:

1. За счет фильтрации относительно свободных газов по тектоническим нарушениям из газоносных пород (коллекторов).

2. В результате элиминации адсорбированных и абсорбированных летучих компонентов при механическом разрушении макро- и мезопор проходческим агрегатом.

3. При деструкции микро- и ультрамикропор, флюидных включений и других глубоко законсервированных в структуре минералов летучих компонентов, в результате локального разогрева (до 200–250 °C) обнаженной поверхности забоя породоразрушающим инструментом.

Из анализа ранее проведенных исследований по рассматриваемой проблеме очевидно, что для решения поставленных задач в методическом отношении необходимо выполнение следующих видов работ:

7.2.1. Анализ геолого-структурных и минералого-петрографические особенностей горно-породного массива

Для выявления региональной и локальной газодинамической обстановки на трассе перехода газопровода и прогноза возможных флюидоактивных зон использовалась методика геолого-структурного анализа, включающая изучение особенностей геотектонического строения района работ, описание характера залегания пород и их тектонической нарушенности по керну скважин, составление детальных геологических разрезов с элементами малоамплитудной тектоники, создание локальных моделей возможных коллекторов для накопления газов и их привязка к трассе газопровода (рис. 7.1).

Для оценки газогенерирующих свойств вмещающих пород проводился их детальный минералого-петрографический анализ с выделением фациальных разновидностей терригенных отложений нижнего мела, развитых в районе проходки туннеля, выполнялись термические, битуминологические и эмиссионно-спектральные анализы в межкафедральной аналитической лаборатории геофака РГУ на стандартных установках типа «Paulic-RD» и ДФС-12.





в знаменателе – глубина, м Проектные скважины:

Конгломереты

Пергели

Гравелиты

в числителе – номер,

нарушения Разрывные

ПЗВестняки

Глины

Сидериты

.

Алевролиты

Песчаники



7.2.2. Проведение термобарогеохимических и газово-хроматографических исследований

С целью определения газоносности и газогенерирующих свойств вмещающих пород, локализации зон генерации и транспортировки газов в подземную выработку применялись специальные методы вакуумной декриптометрии и газовой хроматографии, разработанные сотрудниками «Геотехцентра-Юг» РГУ, с использованием малосерийного оборудования – вакуумных декриптографов типа ВД-5 и ВД-6, спаренных с хроматографами типа ЛХМ-80 (см. гл. 1). При этом устанавливалась динамика газовыделения и состав газов, экстрагируемых в вакууме из представительных проб парафинированных монолитов, отобранных при проходке скважин по трассе газопровода.

В соответствии с ранее разработанными методами пробы пород дробились до фракции 0,5–0,25 мм, многократно квартовались и подвергались анализу на отмеченных выше установках. Применялись два вида исследований:

1. Динамический ВД-анализ с построением вакуумных декриптограмм и расчетом F-показателя флюидоактивности пород, характеризующего потенциальную способность их к газоотдаче. Как показано в главе 1, физический смысл этого показателя состоит в оценке энергии активации систем «минерал-флюид» при внешнем температурном воздействии с учетом объема выделяющихся газов (V), приращения давления в капсуле прибора(Δ P) и температуры газовыделения (T):

$$\mathbf{F} = \Delta \mathbf{P} \bullet \mathbf{V} / \mathrm{Tg.} \tag{7.1}$$

Размерность этого показателя Дж/моль • град., но в наших условиях абсолютные его значения не рассчитывались (результаты даны в усл. ед.), так как задача состояла в выделении аномальных по значению этого показателя флюидоактивных зон по сравнению с фоновыми значениями.

2. Дифференциальный термовакуумный анализ, осуществляемый на установке ВД-6, обеспечивающей определение абсолютных объемов выделяющихся газов в условиях вакуумирования проб при 20 °С и в интервалах 20–100, 100–200, 200–300 и 300–400 °С.

Выбор этих интервалов температурного воздействия обусловлен необходимостью определения содержаний свободно десорбируемых газов, летучих компонентов, находящихся в мезо- и микропорах, в виде законсервированных флюидов в газово-жидких включениях, а также генерируемых газов при разрушении пород рабочим органом проходческого комплекса.

Теоретическое и экспериментальное обоснование принятой методики оценки суммарного содержания летучих компонентов в горно-породном массиве приводится в ряде фундаментальных работ, среди которых

необходимо указать монографию Е. А. Ельчанинова «Проблемы управ-ления термодинамическими процессами в зоне влияния горных работ» (М: Наука, 1989) [36], в которой показано, что при разрушении и измель-чении горных пород в процессе проходки подземных выработок возни-кают локальные температурные аномалии до 300–400 °C. В работе В. Н. Труфанова «Энергетический анализ природных си-стем «минерал-флюид» методами термобарогеохимии» (Известия вузов СКНЦ ВШ, 1990) [105] обосновывается, что при механическом разру-шении горных пород может выделяться избыточная энергия порядка 5.4 • 10³ Дж/ моль, значительная часть которой расходуется на локаль-ный разогрев разрушаемой среды до 300 °C. Дополнительные сведения по этому вопросу приводятся в статье этого же автора «Молекулярная геология – новое направление в системе наук о Земле» (Научная мысль Кавказа. СКНЦ ВШ, 1995), где приводится новая классификация при-родных систем «минерал-флюид», включающая все формы нахождения флюидных консерватов в породе.

флюидных консерватов в породе. В фундаментальной монографии У. Файфа, Н. Прайса и А. Томпсона «Флюиды в земной коре» (М.: Мир, 1981. 436 с.) [114] также приводятся «Флюиды в земнои коре» (М.: Мир, 1981. 436 с.) [114] также приводятся обширные сведения о различных формах нахождения газов в горных породах и минералах. В недавно опубликованной монографии П. Ф. Иванкина и Н. А. Назаровой «Глубинная флюидизация земной коры...» (М.: ЦНИГРИ, 2001) [41] детально рассмотрены вопросы дегазации углерод-содержащих осадочных и метаморфических пород при их тектонической деструкции, где важная роль отводится механо-химическим процессам городики. генерации флюидов.

генерации флюидов. Хотя технологический регламент работы горно-проходческого комп-лекса, осуществляющего проходку туннеля, предусматривает орошение забоя водой, указанные выше температурные аномалии очевидно имеют место и должны учитываться при расчетах возможных объемов газовы-деления. Важное значение имеют и процессы твердофазных физико-хи-мических реакций, протекающие в условиях присутствия тонкодиспер-сного органического или рассеянного сульфидного вещества.

сного органического или рассеянного сульфидного вещества. 3. Газово-хроматографические исследования монолитных проб проводились с учетом результатов вакуумно-декриптометрических анализов и установленных объемов газовыделения по отмеченным температурным интервалам. При этом использовалась специальная приставка к хроматографу ЛХМ-80 – устройство ТВГА-2, позволяю-щее осуществлять дозированный отбор и анализ летучих компонен-тов с помощью крана-дозатора конструкции Н. И. Славгородского и Н. С. Прокопова, описанного в работе «Прикладная термобарогеохи-мия» (Ростов-на-Дону, 1992). Анализы проводились в лаборатории «Геотехпрогноз» РГУ и в качестве контроля – в лаборатории «Термо-барогеохимии» НИИФОХ РГУ.

7.2.3. Газовое опробование скважин

С целью определения динамики газового режима в условиях вскрытия флюидоактивных зон при пересечении горно-породного массива туннелем применялись стандартные методы газового опробования скважин, пробуренных по трассе газопровода, включающие отбор газов и бурового раствора в герметичные емкости с последующим анализом летучих компонентов на хроматографе ЛХМ-80. Особенностью этих анализов является подогрев проб с буровым раствором до температуры 40–50 °C с целью выделения растворенных газов. Кроме того, в процессе бурения скважин проводились систематические наблюдения за выделением газов через буровой раствор и проводился анализ газовой среды с помощью полевого газоанализатора ПГА-7.

7.2.4. Определение возможных масштабов эмиссии вредных и токсичных газов в подземную выработку

Прогноз газопритоков в продвигаемую выработку может быть выполнен путем математического моделирования, цель которого состоит в том, чтобы найти зависимость изменения интенсивности газовыделения в выработку от времени. Однако, если для неподвижной выработки интенсивность газовыделения определяется только газоносностью и фильтрационными характеристиками коллектора, то для подвигаемой выработки – еще и технологическими характеристиками проходческих работ.

Согласно методике, описанной в отмеченной выше работе Н. Г. Матвиенко (1988), основными технологическими параметрами, которые необходимо при этом учитывать, являются скорость проходки (v_{np}), внутрипластовое давление газа (p_r), давление газа на забое выработки (p_1), коэффициент газопроницаемости (к), вязкость газа (μ), глубина прохордки (h), радиус влияния выработки (r_r) и радиус выработки (r_r):

$$q = \pi h k \left(p_r^2 - \bar{p}_l^2 \right) / \mu p_{ar} \ln \left(r_r / r_l \right).$$
(7.2)

Возвращаясь к указанной выше формуле, можно полагать, что в нашем случае для ориентировочного расчета дебита газов в туннель газопровода в первом приближении можно исходить из объема продвигаемой выработки в единицу времени (V_{np}), установленному содержанию газов (генерации летучих) в разрушаемом горно-породном массиве по результатам термобарогеохимических и газово-хроматографических исследований (V_r) и скорости проходки выработки (v). В таком случае дебит газа q будет равен:

$$q = V_{np} V_r / v \quad . \tag{7.3}$$

При этом не будут учитываться дополнительные притоки газов из объемов вмещающих пород, определяемых радиусом влияния выработки, и дебиты свободно дренирующихся газов по зонам тектонических нарушений. Они могут быть скорректированы по данным прямых измерений дебита газов в скважину в результате ее газового опробования $(q_{c_B,y})$, а также с учетом коэффициента разрыхления (κ_p) разных типов пород, который в нашем случае по данным В. М. Рогинского [87], может быть принят в пределах от 1,25–1,30 для аргиллитов, а для алевролитов и песчаников – 1,45–1,50.

Таким образом, в конечном счете дебит газа будет:

$$q = V_{np} V_{r} / v \kappa_{p} + q_{cB}$$
(7.4)

7.2.5. Расчет потребных объемов вентиляционного воздуха

Для расчета потребного количества вентиляционного воздуха, подаваемого на забой выработки с целью обеспечения безопасного ведения работ в соответствии с действующими нормативами, применялись «Правила безопасности при строительстве метрополитенов и подземных сооружений» (Госгортехнадзор, 1992) [81] и «Инструкция по правилам безопасности при геологоразведочных работах» (Госгортехнадзор, 1990). Согласно этим документам, максимальный дебит вредных и токсичных газов в продвигаемую горную выработку не должен превышать 0,6 м³/мин., а предельно допустимые концентрации вредных и токсичных газов приняты по $CO_2 - 0,5$ %, по $SO_2 - 0,00038$ %, по $H_2S - 0,00071$, по углеводородным газам в пересчете на углерод – 300 мг/м³.

Расчет потребного количества вентиляционного воздуха в м³/мин. проводился по уточненной формуле Н. Г. Матвиенко и В. Г. Слюсаренко [61]:

$$Q = V \cdot \left(\frac{c_{1}^{M}}{c_{1}^{D} - c_{1}^{H}} + \dots + \frac{c_{N}^{M}}{c_{N}^{D} - c_{N}^{N}}\right),$$
(7.5)

где V – объем выработанного пространства; C_N^M , C_N^D , C_N^N – концентрация вредного газа в газовыделении, предельно допустимая и исходная в подземной атмосфере выработки. При этом предполагалось, что будет осуществляться нагнетательная система вентиляции с непрерывной подачей свежего воздуха в призабойную зону туннеля.

Согласно информации, предоставленной сотрудниками «ИнжГео», проходка туннеля осуществляется горно-проходческим комплексом с механическим разрушением вмещающих пород. Глубина проходки

варьирует от 0 до 98–100 м от поверхности, диаметр выработки равен 2,676 м, скорость проходки составляет в среднем 20 м в сутки, протяженность туннеля – более 1400 м. Эти данные учитывались при расчетах возможных притоков вредных и токсичных газов, а также при определении потребных объемов вентиляционного воздуха, который необходимо подавать на забой выработки.

7.3. Геолого-структурные и минералого-петрографические особенности горно-породного массива на трассе пересечения с газопроводом хр. Безымянного

Участок подземного перехода через хр. «Безымянный» относится в региональном плане к субширотной Новороссийско-Лазаревской структурно-формационной зоне Северо-Западного Кавказа, в которой развиты в основном флишевые терригенно-карбонатные формации юры и морская сероцветная формация нижнего мела (Г. П. Корнев, А. В. Нетреба, 1964), с повышенным содержанием рассеянного органического вещества.

Являясь обрамляющей структурой Черноморской впадины, Новороссийско-Лазаревская зона ограничивается: с севера – Безепским «краевым швом» (В. Б. Хомяков, М. Г. Шишкунов, 1968), с запада и востока – Анапской и Туапсинской поперечными зонами региональных дислокаций, с юга – Причерноморской зоной глубинных разломов (В. Е Хаин и др. 1964, И. А. Шамрай, А. В. Нетреба и др., 1972).

Имеющийся фактический материал по глубинному геологическому картированию указанной зоны (В. М. Андреев и др., 1969; Быстржицкий, 1970; В. А. Сереженко, 1969) дает основание предполагать шарьяжное строение района проектируемых работ, для которого характерно наличие ряда крупных покровных пластин, осложненных чешуйчатыми надвигами и приразломной складчатостью.

Согласно современным представлениям [11–13, 23], рассматриваемая территория является составной частью Кубанского шарьяжа, в формировании которого важную роль сыграло возникновение и развитие в среднемиоценовое время Черноморской впадины. В результате уже имеющиеся в собственно альпийской геосинклинали структурно-формационные зоны (в том числе и Новороссийско-Лазаревская) вследствие резкого воздымания блоков субстрата впадины смещались по субгоризонтальным плоскостям срывов к северу, образуя надвиговые и поддвиговые структуры меловых и палеоцен-олигоценовых отложений Западно-Кубанского передового прогиба. В постскладчатый орогенный период (поздний миоцен – плиоцен) преобладали вертикальные движения, связанные с блоковой динамикой развития региона и большой изостатической перегруженностью Кавказа. Эти движения создали систему крутопадающих разрывов взбросово-сбросового характера и усложнили структуру Кубанского шарьяжа. В этот период создается система сколовых трещин и трещин отрыва, возникают сейсмосрывы и тектонические рвы. Вся шарьяжная система в орогенный этап испытывает перестройку. В осадочном чехле возникают новые разломы, оживляются и обновляются системы ранее заложенных разломов. Интенсивно идет преобразование рельефа; в тектоническом плане по вновь заложенным или ожившим, ослабленным поперечным зонам четко проявляется ступенеобразный характер строения региона (Северская ступень, Новороссийская ступень и т. д.).

За счет снятия тектонических напряжений в орогенный этап по возникшим или обновленным крутопадающим разрывам проникали углекислотно-углеводородно-водные флюиды в надвинутый осадочный чехол, где в зависимости от структурно-литологических условий формировались известные на Северо-Западном Кавказе ртутные месторождения (Сахалинское, Перевальное и др.), а также долгоживущие флюидоактивные зоны (зоны углеводородной флюидизации) [106].

Тектоническая активизация способствовала также мобилизации углеводородных флюидов из сероцветных меловых отложений. Это предопределяет специфику газодинамической обстановки в горно-породных массивах исследуемой территории, в том числе и на трассе пересечения газопроводом хр. Безымянного, являющегося частью Гойтского антиклинория, осложненного системой надвигов (Молдаванский, Ореховский, Семигорский и др.).

ский, Семигорскии и др.). Таким образом, исходя из общей геологической ситуации, сложившейся в настоящее время, можно утверждать, что в геотектоническом плане на исследуемой территории были сформированы геологические предпосылки, определяющие повышенную газоносность слабо метаморфизованных осадочных отложений и возможность развития в них относительно локальных зон (участков) с аномально высокими флюидоактивными свойствами. Такие зоны вскрыты скважинами и четко фиксируются по результатам проведенных минералого-петрографических и термобарогеохимических исследований.

Разрез охарактеризован скважинами№ 1С, 2С, 3С и 7С, пробуренными на расстояниях от устья туннеля соответственно 230, 440, 590 и 1090 м (рис. 7.2).



📰 - предполагаемые газовые коллекторы зон дробления послойного сдвига

Рис. 7.2. Схематический геолого-структурный разрез через хр. Безымянный

По скважине № 1 выявлено, что исследуемый участок подземного перехода через хр. «Безымянный» в геолого-структурном плане относится к лежачему крылу запрокинутой антиклинальной складки, шарнир которой погружается на северо-восток под углом 35⁰. Перебуренный разрез представлен типичным для данного района терригенным флишем нижнемелового возраста, в структуре которого установлено трехзвенное строение, характерное для Солодкинской и Нижнешишанской свит (сверху вниз) (рис. 7.3):

Верхняя пачка (мощностью 30 м) сложена алевритистыми и песчаноглинистыми породами с маломощными (до 20 см) прослоями гравелитов. Преобладающими разновидностями пород являются псаммитовые разности, для которых характерно преобладание карбонатно-глинистого цемента.

<u>Средняя пачка</u> (мощностью 50 м) сложена преимущественно алеврито-глинистыми породами с пропластками крепких, местами сульфидизированных и окварцованных песчаников.

<u>Нижняя пачка</u> (мощностью 30,6 м) является преимущественно глинистой, представленной черными развальцованными аргиллитами с обильными включениями органического детрита. В соответствии с исследованиями, проведенными Г. Д. Лидиным и Н. Г. Матвиенко (1988), метаноемкость пород, содержащих 1–2 % органического материала, в зависимости от газового давления (в нашем случае 1–2 МПа) может достигать 0,41–0,54 м³/т.

В составе этой пачки по данным документации керна широко развиты многочисленные ветвящиеся прожилки карбонатов, залечивающие субвертикальные трещины отрыва мощностью от 0,5 до 2,0 см, что является прямым признаком движения по этим зонам низкотемпературных флюидных потоков. По данным термического анализа установлены 3 эндотермических эффекта, связанных с выделением гигроскопической влаги (100 °C), ОН-групп глинистых минералов (580 °C) и термодеструкции карбонатов (890 °C), а также 2 экзотермичесих эффекта, обусловленных деструкцией системы «минерал-флюид» (200°C) и окислением органического вещества (400 °C) (рис. 7.4).

Степень дислоцированности пород возрастает с глубиной и достигает своего максимума в нижней пачке, которая пересечена туннелем в интервале 330–360 м. Исследование взаимоотношений слоистости глинистых пород и кливажных трещин свидетельствует о широком развитии в указанном интервале дислокационной микроскладчатости, характерной для пластичных пород, «зажатых» между крепкими песчанистыми пачками.



Рис. 7.3. Геологический разрез по скважине 1 с с результатами определения природной газоносности горно-породного массива



Рис. 7.4. Термограмма карбонатизированных песчаников из скважины *1с*. Глубина 95 м

Исследования петроструктурных особенностей разреза по скважине № 1с выявили два интервала, являющиеся наиболее тектонически нарушенными.

Первый интервал (20–40 м) представлен зоной дробления песчаноглинистых пород, для которой было установлено частичное поглощение промывочной жидкости при ее перебуривании. Последнее свидетельствует о высокой проницаемости указанной зоны тектонической нарушенности. Предполагалось, что это нарушение будет пересечено трассой туннеля в интервале 370–375 м и может сопровождаться повышенными газо- и водопритоками в горную выработку.

Второй интервал (75–110,6 м) отличается преобладанием крутопадающих кливажных трещин, максимальная интенсивность которых ожидалась в интервале проходки туннеля от 335 до 385 м. Указанные трещины обуславливают интенсивную нарушенность глинистых пород, что необходимо учитывать при выборе параметров ведения горных работ и оценке общей газоносности исследуемой части разреза.

Скважина № 2с пробурена в слоистых терригенных песчано-глинистых отложениях, осложненных мелкой складчатостью в зоне разлома (рис. 7.5).

На глубине 48 м породы представлены черными, темносерыми углеродистыми аргиллитами (во влажном состоянии), тонкоплитчатыми и листоватыми с маломощными прослоями мелкозернистых серых песчаников. В аргиллитах наблюдаются элементы катаклаза, дробления, выражающиеся в наличии разноориентированных притертых обломков. Мощность прослоев песчаника – 1–3 см.

На глубине 56 м наблюдается более плотный и менее черный аргиллит, слоистый и послойно кливажированный. Слоистость выражается в присутствии тонких (мощностью 1–5 мм, до 1 см) светлосерых песчаников. Прослои составляют около 10 % объема породы. Слоистость и трещины кливажа с зеркалами скольжения ориентированы под углом 15⁰ к оси керна.

Оптико-микроскопический и битуминологический анализы показывают, что углеродистое вещество в составе аргиллитов представлено слаборастворимой в бензоле органикой антроксолитового ряда. Об этом же свидетельствуют и результаты дифференциально-термического анализа на установке Derivatograph, обнаруживающие присутствие интенсивных экзотермических эффектов в интервале температур 300–400 °C (рис. 7.6).

На глубине 62 и 65,5 м наблюдаются алевроаргиллиты или более плотные серые аргиллиты массивные, слоистые с крутопадающими трещинами кливажа, косо секущими слоистость. Слоистость волнистая, нечеткая, косая, линзовидная за счет чередования более темных и светлых разностей. Она ориентирована под углом 30° к оси керна, а трещины кливажа так же, как и в предыдущих образцах – под углом 10° к оси керна.



Рис. 7.5. Геологический разрез по скважине 2*c* с результатами определения природной газоносности горно-породного массива (условные обозначения см. на рис. 7.1 и 7.3)



Рис. 7.6. Термограмма аргиллита из скважины 2*с* с повышенным содержанием органического материала. Глубина 56 м

Скважина № 3с вскрыла разрез терригенных отложений, представленных переслаиванием темно-серых тонкослоистых аргиллитов и зеленовато-серых мелкозернистых песчаников с преобладанием аргиллитов в отдельных интервалах (5–13 м, 44–71 м). На данном участке также наблюдаются слабовыраженные тектонические нарушения в виде приразломной складчатости.

Они проявляются в послойных срывах крыла складки, сопровож-дающихся серицитизацией, карбонатизацией, зеркалами скольжения и послойной плитчатостью, а также изменением угла падения пород (на глубине 73 м – 50° к оси керна, на глубине 84 м – 65° к оси керна) (рис. 7.7).

(рис. 7.7). Отмеченные субвертикальные прожилки кальцита приурочены к кливажным трещинам, что может указывать на приближение к замко-вой части складки, нарушенной локальными тектоническими трещи-нами. Последние способствовали увеличению проницаемости пород и развитию в них процессов флюидизации. По данным термического анализа определяется сложный спектр экзо- и эндотермических реакций, связанных с потерей гигроскопичес-кой влаги, окислением органического вещества и сульфидных минера-лов, а также термической диссоциацией глинистых и карбонатных ми-иерадов (рис. 7–8)

нералов (рис. 7. 8).

нералов (рис. 7. 8). *Скважина № 7с* (глубиной 35 м) характеризует отложения верхне-шишанской свиты нижнего мела в зоне лежачего крыла Ореховского надвига. Изученный разрез по скважине представлен монотонной тол-щей темно-серых аргиллитов с тонкими прослоями сидеритов, имею-щих мощность 1–3 мм и составляющих около 20–25% от общего объ-ема пород. Слоистость в аргиллитах ориентирована под углом 20–25° субпараллельно плоскости сместителя Ореховского надвига. В целом с глубиной наблюдается незначительное увеличение углов падения пород, а в интервале 30–35 м фиксируются редкие крутопадающие (60–75°) тре-щины, выполненные глинкой трения (рис. 7.9). В образце аргиллита № 7с–3 (глубина 30 м), отличающегося более темной окраской, присутствуют тонкие линзовидно-пластинчатые вклю-чения черного углистого вещества, а также зоны послойного дробления. Наиболее интенсивное дробление и перемятость пород характерно для глубин 18–20 м. В этом интервале широко развиты субвертикальные

глубин 18-20 м. В этом интервале широко развиты субвертикальные плубин 18–20 м. В этом интервале широко развиты субвертикальные открытые трещины с примазками глинистых минералов, присутствуют обломковидные пластинчатые включения черного углеродистого вещества размером 10 • 3 мм, а также каверны и пустоты. Отмеченные зоны дробления и выщелачивания при их перебуривании сопровождались практически полным поглощением промывочной жидкости, что может указывать на их высокие коллекторские свойства по отношению к вредным и токсичным газам



Рис. 7.7. Геологический разрез по скважине *3с* с результатами определения природной газоносности горно-породного массива



Рис. 7.8. Термограмма гидротермально измененного аргиллита из скважины *3с.* Глубина 84 м



Рис. 7.9. Геологический разрез по скважине *7с* с результате определения природной газоносности горно-породного массива. (Условные обозначения см. на рис. 3.2)

Термическим анализом выявляется несколько экзотермических эффектов, связанных с разрушением системы «минерал–флюид» и окислением органики, а также 4 эндотермических эффекта, обусловленных потерями гигроскопической влаги, ОН-групп глинистых минералов и разложением карбонатов (рис. 7.10).



Рис. 7.10. Термограмма плотных слабо измененных аргиллитов из скважины *7с.* Глубина 25 м

Таким образом, по результатам геолого-структурного и минералого-петрографического анализов в строении горно-породного массива можно выделить три блока пород, которые пересекаются туннелем газопровода.

Первый блок в интервале проходки 0–280 м характеризуется преимущественно песчанистыми (алевролитистыми) аргиллитами свиты Чепси и кварцевыми песчаниками Солодкинской свиты с прослоями известняков, мергелей и конгломератов, имеющими согласное моноклинальное залегание в северных румбах под углами 35–40°.

Второй блок в интервале проходки 280–1140 м отличается более сложным геотектоническим строением, обусловленным наличием субвертикальных и послойных тектонических зон дробления пород, приразломной складчатостью и присутствием нескольких флюидоактивных зон, разноориентированных к трассе газопровода. Третий блок в интервале проходки от 1200 до 1420 м представлен

Третий блок в интервале проходки от 1200 до 1420 м представлен преимущественно плотными аргиллитами темно-серого цвета с частыми тонкими (от 2–4 мм до 2–3 см) прослоями серых мелкозернистых песчаников.

Они относятся к верхнешишанской свите нижнего мела, имеют пологое залегание под углами порядка 25–300 и слагают лежачее крыло Ореховского надвига. Местами в них наблюдаются послойные срывы.

7.4. Результаты термобарогеохимических и газовохроматографических исследований горно-породного массива

В соответствии с разработанной методикой и с учетом геологоструктурных особенностей горно-породного массива были проведены комплексные термобарогеохимические и газово-хроматографические исследования по скважинам № 1с, 2с, 3с и 7с, характеризующим три различающихся в геотектоническом отношении блока вмещающих пород на трассе туннеля через хр. Безымянный.

7.4.1. Результаты по скважине № 1с

Для анализа газовой среды горного массива на наличие вредных и токсичных газов по скважине № 1С были исследованы образцы отобранных монолитов, характеризующих горно-породный массив и зоны флюидизации (в верхней и нижней частях разреза). Вакуумнодекриптометрические исследования на приборе ВД-5 показали, что максимальные эффекты дегазации проб регистрируются в интервалах температур 20–100, 150–200, 250–300 и выше 400 °С, причем для последующих аналитических исследований использовались данные по первым 3 эффектам дегазации (рис. 7.11).

Суммарная флюидоактивность образцов закономерно изменяется по разрезу сверху вниз по скважине № 1с от 209 до 218 ед. в нижней его части, а в зонах флюидизации увеличивается до 250 ед. (глубина 34 м) и 277 ед. (глубина 98 м) (табл. 7.1).



Рис. 7.11. Вакуумная декриптограмма и циклограмма содержания газов. Скважина *1с*. Глубина 98 м, аргиллит

Таблица 7.1

è 1c	ΣF		209,3	250,1	258,4			226,9		277,0	218,3		
ти проб по скважине N	тервалам температур	100–300	158,5	148,5	139,3	Не определялся	Не определялся	155,1	Не определялся	170,5	154,3	Не определялся	Не определялся
еля флюидоактивнос	F – показатель по ин	20-100	50,8	101,6	119,1			71,8		106,5	63,7		
еделения F-показат	Краткая характе-	пробы	Алевролит	Аргиллит	Аргиллит	Буровой раствор	Буровой раствор	Аргиллит	Буровой раствор	Аргиллит	Аргиллит	Проба газа из сква- жины	Проба газа из сква- жины
зультаты опр	Глубина	uruupa, M	22	34	91	93	95	96	86	86	102	95	86
P(No	oodu	1c- 11/1	1c- 11/2	1c-1	1c-2	1c-3	1c-4	1c-5	1c-6	1c-7	1c-8	1c-9
	No V	1/11	1	5	3	4	5	9	7	8	6	10	11

По результатам дифференциального термовакуумного анализа на приборе ВД-6 суммарная газоносность алевролитов составляет – 35,3 м³м³ (глубина 22 м), аргиллитов – от 66,7 м³/м³ (глубина 34 м) до 78,1 м³/м³ (глубина 102 м), причем в составе летучих более 80 % составляют пары воды (табл. 7.2).

Результаты термобарогеохимического и газовохроматографического анализов, проведенных по этим же пробам, показывают, что объем газовыделения в прогнозируемом интервале температур (20–300°C) значительно ниже общего объема газовыделения и составляет в верхней части разреза (глубина 22–34 м) от 4,5 м³/м³ до 12,9 м³/м³ и от 13,2 м³/м³ до 15,0 м³/м³ в нижней его части (глубина 98 – 102 м). В составе газов доминируют пары воды (от 88,64 % до 95,84 %) (табл. 7.3). Кроме H₂O в пробах обнаружены CO₂ (15,8%), SO₂, азот и кислород, водород, метан (2,5%) и более тяжелые углеводороды (этан, бутан, пропан, 0,36%). Содержание CO₂, метана и тяжелых углеводородов является повышенным в верхней и нижней частях разреза, что, по-видимому, объясняется пересечением скважиной отмеченных выше тектонических зон дробления, по которым возможно поступление природных углеводородных газов (табл. 7.3, рис. 7.11).

Для оценки поступления газов из тектонических зон дробления проведено газовое опробование скважины \mathbb{N}_2 lc методом дифференцированного отбора проб в герметичные емкости, заполненные буровым раствором и газом. В составе газов, отобранных по скважине \mathbb{N}_2 lc на глубине проходки 24 м, установлены CO₂ (0.9 %), азот (79,0 %), кислород (18,5 %), пары воды (1,5 %) и метан (0,1 %). На более глубоких горизонтах (98–102 м) содержание CO₂ увеличивается до 13,45 % при содержаниях азота 70–71 % и кислорода 15,1–15,4 %, метана 0,32 % (табл. 7.4).

Эти данные подтверждаются результатами анализов газов, проведенных по скважине с помощью прибора ПГА-7, которые показывают, что содержания свободно дренирующихся вредных и токсичных газов в атмосфере над буровым раствором находятся в пределах десятых долей процента.

В соответствии с «Правилами безопасности при геологоразведочных работах» и «Правилами безопасности при строительстве метрополитенов и подземных сооружений» (Госгортехнадзор, 1992) были проведены также количественные спектральные определения содержания ртути в 6 пробах по разрезу скважины 1с, которые показали только в 2 случаях (глубина 34 и 98 м) следовые значения содержания ртути, т. е. менее 0,01 мг/м³ (табл. 7.5). Таблица 7.2

		Bcero		10	35.3/100	66.7/100	82.6 /100	69.3 /100	71.6 / 100	78.1 / 100
	%	300-400 °C		6	12,3/34,8	26,5/38,4	26,8/32,4	20,6/29,7	20,5/28,3	26,8/34,3
	a30B, M^3/M^3 /	200-300 °C		8	1,8/5,1	4,6/6,9	6,0/7,3	5,6/8,1	6,9/9,6	6,3/8,0
	Содержание г	100-200 °C		L	1,2/3,4	5,8/8,7	6,1/7,4	2,9/4,2	6,9 /9,6	3,1/4,0
	0	20-100 °C		6	1,5/4,2	2,5/3,7	2,2/2,8	4,2/6,1	1,2/2,8	3,8/4,9
I		20 °C		5	52,4/18.5	27,3/40.9	41,4/50.1	36,0/51.9	35,2/49.3	38,1/48.8
	Наименова-	ние	породы	4	Алевролит	Аргиллит	Аргиллит	Аргиллит	Аргиллит	Аргиллит
	Глубина	отбора,	М	3	22	34	91	96	86	102
	$\mathcal{N}_{\underline{0}}$	образцов		2	1C-11/1	1C-11/2	1C-1	1C-4	1C-6	1C-7
	$\mathcal{N}_{\underline{0}}$	П/П		1	1	2	3	4	5	6

из скважины 1с на трассе пересечения газопроводом хр. Безымянного Результаты дифференциального термовакуумного анализа в пробах

Примечание. В числителе – абсолютное содержание летучих, в знаменателе – проценты содержаний по температурным интервалам дегазации проб. Таблица 7.3 Результаты термобарогеохимического анализа керновых проб на наличие вредных и токсичных газов

							-							r
B. 1c)		${ m H_2}$	I	I	I	I	I	0.069	I	I	I	I	I	I
нный (Ск	M^{3}	$\stackrel{C}{_{n}}H_{2n}^{++}$	Сл.	0.2/0.06	0.006	Сл.	0.26/0.027	0.027	0.1/0.002	Сл.	0.002	I	I	I
. Безымя	еме, %, м ³ ,	CH_4	6.61/0.1	0.56/0.02	0.12	Сл.	0.04/0.004	0.004	I	I	I	I	I	I
» через хр	едуемом обт	SO_2	I	I	l	Сл.	I	Cn.	I	I	I	I	I	I
в-Турция	жание в иссл	CO_2	6.94/0.1	6.8/0.20	0.3	4.1/0.10	10.13/1.05	1.15	2.56/0.056	4.1/0.5	0.556	7.35/0.31	5.8/0.49	0.8
да «Росси	Содер	N_2+O_2	2.0/0.03	0.9/0.03	0.06	0.15/0.004	Сл.	0.004	1.5/0.03	1.8/0.22	0.25	1.83/0.08	3.22/0.27	0.35
газопрово		H_2O	84.45/1.27	91.56/2.75	4.02	95.75/2.39	88.64/9.22	11.61	95.84/2.11	94.1/11.38	13.5	90.82/3.81	90.98/7.73	11.54
перехода	Объем газовы-	деления, м ³ /м ³	1.5	3.0	4.5	2.5	10.4	12.9	2.2	12.1	14.3	4.2	8.5	12.7
участке	Интервал газовы-	деления, ⁰ С	20-100	100 - 300		20-100	100 - 300		20-100	100 - 300		20 - 100	100 - 300	
сиве на	Краткая характе-	породы	Алевро- пит			Аргил-			Аргил-			Аргил-		
M Mac	Глуби- на	отбора пробы	22 м		Всего	34 M		Bcero	91 м			96 м		
горно	N₀ moõti	orfoo- pa	1C- 11/1	•		11/2 11/2			1C-1			1C-4		
B	№ U		1			2			3		Bcero	4		Bcero

7.3	
табл.	
Окончание	

_										
		${ m H_2}$	I	I	I		$\mathrm{H_2}$	I	I	I
	/M ³	$\overset{C}{C}_{n}^{H}H_{2n}^{+}$	I	0.36/0.05	0.05	/M ³	$\overset{C_2H_2+}{\overset{G_1H_2+}{C_1H_{2n}}}$	1.04/0.04	0.55/0.05	0.09
	еме, % , м³	CH_4	Сл.	2.5/0.35	0.35	еме, %, м ³	CH_4	1.6/0.06	4.0/0.38	0.44
,	іедуемом объ	SO_2	I	I	l	тедуемом объ	SO_2	Сл.	0.02/0.002	0.002
	жание в иссл	CO_2	5.02/0.06	13.21/1.82	1.88	жание в иссл	CO_2	15.8/0.60	15.58/1.46	2.06
	Содер	$N_2 + O_2$	1.2/0.01	1.17/0.16	0.17	Содер	$N_2 + O_2$	1.38/0.05	1.2/0.11	0.16
		H_2O	93.78/1.13	82.75/11.42	12.55		H_2O	80.18/3.05	78.65/7.39	10.44
	Объем газовы-	деления, м ³ /м ³	1.2	13.8	15.0	Объем	1 азовы- деления, м ³ /м ³	3.8	9.4	13.2
	Интервал газовы-	деления, ⁰ С	20-100	100 - 300		Интервал	тазовы- деления, ⁰ С	20-100	$^{100}_{-300}$	
	Краткая хапакте-	породы	Аргил-			Краткая	марамис- ристика породы	Аргил-	ТИГ	
	Глуби-	отбора пробы	98 м			Глуби-	на отбора пробы	102 m		
	N <u>e</u> TDOGEI	orfo- pa	1C-6			NeNe	orfoo- pa	1C-7		
	οN Π/Π		5		Bcero	<u>NeNe</u>		9		Bcero

7.4
Таблица

Результаты газово-хроматографического анализа проб газа герметичных емкостей с буровым раствором по скважине № 1с

	Приме- чание		Проба подог- рета	Проба подог- рета	Проба подог- рета		Проба подог- рета	
	°CO,	Ι	Ι	Сл.	Сл.	Сл.	Ι	I
	$_{4}^{\rm CH}$	0,1	I	I	I	Сл.	0,32	Сл.
ie Je Ic	N_{0}^{2}	79,0	78,8	9,77	78,17	78,3	70,25	71,42
скважин	$\overset{\mathrm{O}}{\overset{2}{\scriptstyle 0}},$	18,5	19,5	19,0	17,79	19,57	15,43	15,13
OII MO	$\overset{\mathrm{H}_{2},}{\overset{0}{\sim}}$	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι
CTBODC	$^{\mathrm{H_{S}}}_{\mathrm{00}}$	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι
овым ра	H ₂ O,	1,5	Сл.	0,48	0,85	Сл.	0,57	Сл.
геи с оур	CO ₂ ,	0,9	1,7	2,62	3,19	2,13	13,43	13,45
чных емкос	Глубина отбора (м)	24	36	93	95	95	98	98
из герметич	Наименование проб	Проба 1с-1р (газ из скважины, герметичная емкость). Грунт-песчаник	Проба 1с-2р (газ из бутылки с буровым раствором с пу- зырьками газа). Грунт-песчаник	Проба 1с-2 (газ из бутылки с буровым раствором). Грунт-аргиллит с прослоями песчаника)	Проба 1с-3 (газ из бутылки с буровым раствором) Грунт-аргиллит	Проба 1с-8 (газ из скважины, герметичная емкость). Грунт-аргиллит	Проба 1с-5 (газ из бутылки с буровым раствором). Грунт-аргиллит	Проба 1с-9 (газ из скважины, герметичная емкость). Грунт-аргиллит
	№ П/П	1	7	3	4	S	6	7

Таблица 7.5

Результаты спектрального анализа вмещающих пород по скважине № 1с

Co	12	0,001	0,00014	0,0005
Pb	11	0,009	0,007	Сл.
Sn	10	Сл.	Сл.	Сл.
Hg	6	Сл.	Не обн.	Сл.
Мо	8	0,0016	0,0018	0,001
>	7	0,02	0,02	0,004
Ni	9	0,0076	0,0066	0,004
Cu	5	0,008	0,007	0,0044
Mn	4	Сл.	Сл.	0,09
Ti	3	0,25	0,24	0,22
Fe	5	2,3	1,8	10,0
№ пробы	1	1c-11/2	1c-1	1c6

7.4.2. Результаты по скважинам № 2с, 3с

Для анализа газовой среды и возможных притоков газов в туннель газопровода в интервале проходки второго блока пород использовались данные, полученные по скважинам № 2с и 3с.

Термовакуумные исследования на приборе ВД-5 показали, что максимальные эффекты дегазации проб регистрируются в интервалах температур 20-100, 200-300 и 400-600 °С, причем суммарная флюидоактивность образцов закономерно изменяется по разрезу сверху вниз по скважине № 2 от 170 до 230 ед., а в зонах флюидизации – до 490 ед., т. е. увеличивается более чем в 2,5 раза. По скважине № 3 эта закономерность проявлена слабее с изменением флюидоактивности проб от 160,0 ед. (верхняя часть разреза), до 310,1 (глубина 84 м) (табл. 7.6, рис. 7.12).По результатам дифференциального термовакуумного анализа на приборе ВД-6 суммарная газоносность песчаников составляет по скважине № 2 – 11,3 м³/м³ (глубина 48 м), аргиллитов – от 30.4 м³/м³ (верхняя часть разреза) до 73,02 м³/м³ (нижняя зона флюидизации), причем основной объем газовыделения фиксируется в условиях вакуумной дегазации проб, отобранных на глубине 56-57 м. Аналогичные исследования по скважине № 3с показывают увеличение газоносности проб от 16,8 м³/м³ (верхняя часть разреза) до 69.1 м³/м³ (глубина 84 м) (табл. 7.7, рис. 7.13).

Газово-хроматографические исследования при нагревании предварительно дегазированных проб в вакууме показали, что по скважине № 2 с в интервале температур 20–100 ° С объем газовыделения изменяется от 3.7 м³/м³ (верхняя часть разреза) до 5.59 м³/м³ (нижняя часть разреза), причем доминирующим компонентом выделяющихся флюидов на глубине проходки туннеля являются пары H₂O (76 %), а остальной объем других газов представлен азотом и кислородом (0,8 %), CO₂ (21,2 %), метаном (2,7 %) и SO₂ (0.01 %) (табл. 7.8, рис. 7.13).

Более интенсивным по газовыделению является температурный интервал до 300 ° C, в котором общий объем выделяющихся газов варьирует от 3–4 м³/м³ в верхней части разреза до 13–14 м³/м³ в нижней его части. В составе газов кроме воды, азота и кислорода установлены CO_2 (15,2 %) метан (2,7 %), непредельные углеводороды (0,8 %) и SO_2 (0,01 %).

Третий интервал газовыделения (300–400 ° C) характеризуется дальнейшим увеличением общего объема летучих от 10,45 м³/м³ (глубина

												_		
Таблица 7.6 с и № Зс	1 V	1		279,1	139,5	225,9	496,0	223.9	493,7		160,0	300,8	342,2	310,1
іроб по скважинам № 2	по интервалам sparyp	100–300 °C		189,2	128,5	55,4	275,7	49,4	268,0		152,4	260,2	306,8	248,9
я флюидоактивности п	F-показатель 1 темпе	20−100 °C	Скважина № 2с	6,68	11,0	170,5	220,3	174,5	225,7	Скважина № 3с	8.0	40,6	35,4	61,2
ления F – показателя	Краткая характерис-	породы		Аргиллит	Песчаник	Аргиллит	Аргиллит	Аргиллит	Аргиллит		Песчаник	Аргиллит	Аргиллит	Аргиллит
гаты опреде	Глубина отбора,	Μ		48	48	56	57	62	62,5		62	73	81	84
Резуль	N⁰ ⊓poố			2c-1-1	2c-1-2	2c-6	2c-7	2c-8	2c-9		3c-1	3c-5	3c-6	3c-8
	<u>№</u> П/П			1	2	3	4	5	9		7	8	6	10



Рис. 7.12. Вакуумная декриптограмма и циклограмма содержания газов. Скважина 2с, глубина 62,5 м, аргиллит

							_						-
аблица 7.7 пссе		Bcero		30,4/ 100	11,3/100	59,3/100	73,0/100	52,5/100		16,8/100	76,8/100	42,3/100	69,1/100
7 с и 3с на тра		300-400 °C		10,45/34,4	3,3/29,2	16,2217,3	20,6/28,2	14,8/28,2		4,4/26,2	21,6/28,1	14,2/33,5	20,2/29,3
скважин 2	30B, M ³ /M ³ /%	200–300 °C		0,9/3,0	1,0/1,6	3,9/6,6	6,4/8,8	4,1/7,8		1,3/7,7	6, 2/8, 1	3,8/9,0	4,1/5,9
пробах из ымянного	ержание га	100-200°C		3,7/12,2	2,0/17,7	6,0/10,1	6,5/8,9	3,6/6,8		1,6/9,6	5,1/6,6	1,7/4,0	1,9/2,7
го анализа в юдом хр. Безі	Сод	20–100 °C	ажина 2с	3,7/12,2	1,2/10,6	3,1/5.2	5,8/7.9	5,6/10.7	зажина 3с	1,4/8,3	3.4/4,4	2,0/4,7	3,4/4,9
мовакуумно ния газопрое		20 °C	Cki	11,6/38,2	3,8/33,6	30,1/51,3	32,7/44,8	24,4/46,5	CKI	8,1/48,2	40,5/52,7	20,6/48,7	39,5/57,2
циального тер пересечел	Наименова-	ние породы		Аргиллит	Песчаник	Аргиллит	Аргиллит	Аргиллит		Песчаник	Аргиллит	Аргиллит	Аргиллит
нәфферен	Глубина	отбора, м		48	48	56	57	62		62	73	81	84
езультаты	$\mathcal{M}_{\underline{0}}$	образ- цов		2c-1-1	2c-1-2	2c-6	2c-7	2c-8		3c-1	3c-2	3c-3	3c-4
4	Ne	п/п		1	2	ю	4	5		9	7	8	6

Примечание. В числителе – абсолютное содержание летучих м³/м³; в знаменателе – проценты содержаний по температурным интервалам дегазации проб.



Рис. 7.13. Вакуумная декриптограмма и циклограмма содержания газов. Скважина *3с*, глубина 84 м аргиллит

48 м) до 20,6 м³/м³ (глубина 57 м), а также появлением в их составе кроме воды, кислорода и азота значительных количеств CO_2 (до 25 %), метана (до 1,87 %), непредельных углеводородов (0,48 %) и сероводорода (1,9 %). Следует также отметить, что во втором и третьем интервалах дегазации проб отмечены следы водорода.

Аналогичные исследование по скважине № 3с показали, что в интервале температур 20–100 °С объем газовыделения равен от 1,4 м³/м³ (верхняя часть разреза), до 3.4 м³/м³ (нижняя часть разреза), в интервале температур 100–300 °С – от 2,9 м³/м³ до 6,0 м³/м³ и в интервале температур 300–400 °С – от 4,4 м³/м³ до 20,2 м³/м³ соответственно. В составе газов, как и по скважине № 2С, установлены, кроме паров воды, азота и кислорода, процентные содержания CO₂, CH₄, H₂S при малых содержаниях SO₂, H₂ и непредельных углеводородов (табл. 7.8).

Проведено газовое опробование скважины N° 3с методом дифференцированного отбора проб в герметичные емкости, заполненные буровым раствором. В составе газов, отобранных по скважине N° 3 на глубине проходки 62 м, установлены CO₂ (6,06 %), H₂ (1,27 %), азот (85,3 %) при дефиците кислорода (7,33 %). На более глубоких горизонтах (84–85 м) содержание CO₂ увеличивается до 10,34 % и водорода до 4,21 % при следовых количествах сероводорода, метана и CO (табл. 7.9).

Эти данные подтверждаются результатами специального газовово-хроматографического анализа замороженных проб аргиллитов, отобранных на этих же интервалах, проведенных с целью предотвращения потерь газов при предварительном вакуумировании проб. По этим данным установлено, что в составе легко десорбируемых газов в интервале температур 0–30 °С присутствуют, кроме паров воды (78,0), азота (13,4) и CO₂ (1.4), метан (2,1), этилен и этан (1,63), водород (3,47), сероводород (сл.).

В соответствии с «Правилами безопасности при геологоразведочных работах» были проведены также количественные спектральные определения содержания ртути в 10 пробах по разрезу скважин 2с и 3с, которые показали только в 2 случаях (пробы № 2 и 8, скв. 2с) следовые значения содержания ртути, т. е. менее 0,01 мг/м³ (табл. 7.10).

B rol	/JIBTATBI DHOM MAC	термооа ссиве на	рогеохимиче участке пере	ского ана Уода газо	опровода	оновых пр «Россия–	оо на на Турция:	личис ы » через х	редны р. Безі	а и токс ымянны	ичных 13 ій (скв. Л	130B @ 2c)
№ П/П	N <u>∘</u> ⊓poбы	Место отбора	Краткая ха- рактеристика	Интервал газовыде-	Объем газовыде-		Содерж	ание в исс.	ледуем	ом объеме	e, M ³ /M ³	
	отоора	прооы	породы	ления, ° С	ления, м ³ /м ³	H_2O	$N_2 + O_2$	CO_2	SO_2	$\stackrel{C_2H_2+}{C_nH_{2n}}$	CH_4	H_2S
-	2	3	4	5	6	7	8	6	10	11	12	13
-	1-1	Ckb. 2-C	Аргиллит	20-100	3,70	93,5/3,46	4,32/0,16	2,16/0,08	I	I	I	I
		M 48.0	известковис- тый, темно-	100–300	4,65	97,2/4,52	0,2/0,01	2,58/0,12	I	I	Сл.	Сл.
			серыи, тонко- листоватый, катаклази- рованный. Слоистость	300-500	10,45	63,2/6,60	I	33,7/3,52	I	0,7/0,08	1.44/0,15	0,01/0,1
			листоватости, под 10 ⁰ к оси керна									
Bcero					18,8	14,58	0,17	3,72	1	0,08	0,15	0,1
2	1–2	->>-	Песчаник	20-100	1,2	95,8/1,15	Сл.	4,2/0,05	I	I	I	I
			мелкозернис- тый, серый на	100–300	3,0	87,3/2,62 4	Сл.	8,3/0,25	I	I	4,0/0,12	0,3/0,01
			известковис- том цементе из прослоя в аргиллите	300-500	6,65	89,5/5,95	I	0,9/0,62	I	Сл.	Сл.	1,8/0,07
Bcero					10,85	9,72	Сл.	0,92	I	Сл.	0,12	0,08

Таблица 7.8 £ S ģ D
∞					r					
табл. 7.8	13	I	1	C	$C\pi$.	I	Сл.	0,42	0,42	
е апнажи	12	I	4,1/0,.22	2,2/0.30	0,52	I	2,9/0,28	0,46	0,74	
Продо	11	I	1,9/0.10	0,8/0.11	0,21	I	1,6/0,16	C _{II} .	0,16	
	10	I	I	Сл.	$C\pi$.	I	I	I	I	
	6	1, 1/0, 05	5,6/0,3	34,2/4,7	5,05	10,8/0,34	14,4/1,43	5.97	7,74	
	8	2,2/0,1	0,6/0,03	I	0,13	1,6/0,05	0,2/0,02	I	0,07	
	L	96,8/4,5	87,8/4,68	62,8/8,62	17,80	87,4/2,76	80,8/8,0	13,8	26,16	
	9	4,65	5,33	13,72	23,71	3,15	9,89	22,91	35,95	
	5	20-100	100–300	300-500		20-100	100–300	300-500		
	4	4 Аргиллит слабо извес- тковистый, темно-серый, тый, местами катази- рованный по рованный по слойчатости				Аргиллит серый, плот- ный с тонки- ми прослоями алевролита, послойно кливажиро- ванный с зер- кения вдоль оси керна под 15°				
	3	CkB. 2-c	m c.04.111			гл. 56 м гл. 56 м				
	2	2c-1-3				2c-6				
	1	3			Bcero	4			Bcero	

13	ı	Сл.	1,94/0,44		0,44	I	CJI.	4,35/0,80				0, 8I	I	Сл.	I				$C_{\mathcal{I}}$.
12	2,0/0,12	2,7/0,35	1,85/0,42		0,89	C.I.	3,1/0,43	2,28/0,42				0,85	I	1, 3/0, 10	1,2/0,12				0,22
11	I	0,84/0,11	0,48/0,11		0,22	I	0,1/0,02	0,54/0,10				0, 12	I	4,2/0,32	10,2/1,0				1,32
10	Ι	0,01/0,002	1,46/0,33		0,332	I	0,01/0.002	3,1/0,58				0, 6	0,/0,05	0,52/0,04	Сл.				0,09
6	21,2/1,27	15,2/1,97	25,0/5,67		8,91	9,1/0,3	11,2/1,57	12,7/2,33				4,20	1, 8/0, 10	8,7/0,67	7,8/0,72				1,49
8	0,83/0,05	1	I		0,05	4,3/0,14	I	1				0, 14	Сл.	0,26/0,02	Сл.				0,02
7	76,0/4,56	81,8/10,64	70,6/16,01		31,21	86,6/2,84	85,7/12,0	68,2/12,53				28,75	97,5/5,44	85,0/6,52	71,7/7,00				19,88
9	6,0	13,07	22,65		41,72	3,28	14,02	18,38				35,68	5,59	7,67	9,76				23,02
5	20-100	100–300	300-500			20-100	100–300	300-500					20-100	100–300	300-500				
4	Аргиллит ана- погинный пюо-	бе №6, но с бо-	проявленными	зеркалами скольжения по слоистости		Аргиллит	линзовидно- линзовидно- косослоистый	с прослоями песчаника. Тре-	щины кливажа пол Z 40° к	напластованию и ∠ 10° к оси	керна		Аргиллит аперритистний	слабо известко-	вистыи, анало- гичен по мак-	ропризнакам и	структурным особенностям	npo6e № 8	
ю	Скв. 7_Г	тл. 57 тл. 57	M			CKB.	тл. 62 м						Скв. 2_С	г п.	W C.70				
2	2c-7					2c-8							2c-9						
-	5.				Bcero	.9					_	Bcero	7.						Bcero

Продолжение табл. 7.8

7.8
табл.
кончание
\circ

-	7	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13
8	3c-1	62	Песча- ник	20-100	1,4	85,7/1,2	5,7/0,08	3,5/0,05	I	3,5/0,05	1,4/0,02	Сл.
				100-300	2,9	82,7/2,4	Сл.	6,9/0,2	Сл.	3,4/0,1	6,8/0,02	Сл.
				300-500	4,5	77,1/3,47		12,4/0,56	0,04/0,002	3,3/0,15	6,7/0,3	0,4/0,02
Bcero					8,8	7,1	0,08	0,81	0,002	0,30	0,52	0,02
6	3c-2	73	Аргил-	20-100	3,4	90,8/3,1	2,9/0,1	2,9/0,1	Сл.	1,2/0,04	1,76/0,06	0, 3/0, 01
			ТИГС	100 - 300	11,3	86,4/9,76	1,0/0,12	10, 1/1, 2	0,01/0,001	1,0/0,1	1,0/0,1	0, 1/0, 02
				300-500	22,3	82,4/18,4	0,7/0,16	15,0/3,35	0,01/0,002	0, 7/0, 16	0,9/0,2	0,27/0,06
Bcero					37,0	31,2	0,38	4,65	0,003	0,30	0,36	0,09
10	3c-3	81	Аргил-	20-100	2,0	84,0/1,68	0,7/0,12	7,0/0,14	Сл.	2,5/0,05	0,5/0,01	Сл.
			THIC	100–300	5,5	90,9/5,0	1,8/0,1	3,6/0,22	CJI.	1, 8/0, 1	0,4/0,02	0,8/0,04
				300-500	14,5	80,3/11,64	0,7/0,1	15,1/2,2	0,01/0,001	2,48/0,36	0,82/0,12	0,55/0,08
Всего					22,0	18,32	0,32	2,56	0,001	0,51	0,15	0,12
11	3c-4	84	Аргил- пит	20-100	3,4	88,2/3,0	2,9/0,1	3,5/0,12	Сл.	3,5/0,12	1,47/0,05	0,3/0,01
				100–300	6,0	75,3/4,52	5,3/0,32	16,0/0,64	0,02/0,001	5,3/0,32	2,5/0,15	0,8/0,05
				300-500	21,6	78,0/16,8	1,2/0,26	17,1/3,7	0,01/0,002	2,2/0,48	0,5/0,12	1,0/0,2
Bcero					31,0	24,32	0,68	4,46	0,003	0,92	0,32	0,26

Примечание. В числителе – процентные содержания, в знаменателе – абсолютные содержания летучих, m^3/m

	Примечание		Проба подогрета	Проба подогрета	Проба подогрета		
	CO, %	I	Сл.	I	Сл.		
сважине № 3с	CH ₄ , %	I	Сл.	I	Сл.		
	$\overset{\mathrm{N}}{\overset{\mathrm{N}}{_{0}}},$	85,3	81,5	90,83	68,2		
	${\rm O}_{0,0}^{2}$,	7,33	14,0	6,79	19,87		
	H., %	1,27	4,21	I	3,08		
	H _. S,	Сл.	0,02	Сл.	I		
по сн	H ₂ O,	I	I	I	I		
	CO ₂ , %	6,06	0,28	2,39	10,34		
	Глубина отбора (м)	62.0	65	80,0	85,0		
	Наименование проб	<u>Скв. 3с</u> (газ из бу- тылки с буровым раствором). Грунт-песчаник	<u>Скв. 3с</u> (газ из бу- тылки с буровым раствором). Грунт-песчаник	<u>Скв. 3с</u> (газ из бу- тылки с буровым раствором). Грунт-вода	<u>Скв. 3с</u> (газ из бу- тылки с буровым раствором). Грунт-вода		
	<u>М</u> П/П	1	2	3	4		

Таблица 7.9 Результаты газово-хроматографического анализа проб газа из герметичных емкостей с буровым раствором

Таблица 7.10

Результаты спектрального анализа вмещающих пород по скважинам № 2 с и 3с

Co	12	0,0002	0,00016	0,0002	0,0002	0,0002	0,0004
Pb	11	Сл.	Сл.	0,002	0,0015	0,0015	0,005
Sn	10	0,001	0,0006	0,0008	0,0005	0,0008	Не обн
Hg	6	Сл.	Сл.	Не обн	Не обн	Не обн	Не обн
Mo	8	0,0016	CJI.	CJI.	Не обн.	Не обн	Не обн
V	7	0,0034	0,005	0,006	0,006	0,007	0,009
Ni	6	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005	0,006
Cu	5	0,0032	0,0066	0,0056	0,01	0,01	0,007
Mn	4	0,1	0,0036	0,033	0,028	0,025	0,024
Ti	3	0,15	0,28	0,25	0,27	0,36	0,26
Fe	2	5,3	4,0	4,0	4,0	5,6	4,0
№ пробы	1	2c-2	2c-8	2c-9	3c-1	3c-5	3c-8

Из анализа данных, полученных при исследовании скважины № 2с, следует, что на гипсометрическом уровне проходки туннеля (глубина 56–57 м) выработка вскроет тектонически нарушенные, слабо измененные вторичными процессами аргиллиты с тонкими прослоями песчаников, слагающие запрокинутое крыло складки, осложненное послойными срывами и трещинами кливажа.

При бурении скважины № 2с активного газовыделения не наблюдалось, что дает основание сделать вывод о внутрипластовом давлении свободных газов в тектонической зоне дробления на уровне проходки туннеля в пределах 0,5–0,6 Мпа. Вместе с тем, установленная высокая флюидоактивность и остаточная газоносность этих пород свидетельствуют, что при техногенном воздействии на горно-породный массив возможно периодическое поступление газов в подземную выработку за счет механического и термомеханического разрушения пород с максимальным объемом 12,3 м³/м³.

Эти данные приведены из расчета максимальной дегазации пород при локальном разогреве до 400 °C. Однако по уточненным данным, при проходке туннеля производится орошение забоя с целью снижения температуры в пределах до 300 °C, что обуславливает необходимость корректировки расчетных данных по максимально возможному объему выделения токсичных газов, который в целом составит 3,82 м³/м³. Учитывая, что диаметр выработки равен 2,676 м, а скорость проходки составляет 0,014 м/мин., объем разрушаемой массы равен 0,079 м³/мин. Отсюда общий объем вредных и токсичных газов, поступающих в выработку, составляет 3,82 · 0.079 = 0,3 м³/мин.

Согласно Инструкции по правилам безопасности при геологоразведочных работах максимально допустимая суммарная интенсивность выделения сероводорода, метана, водорода и углекислого газа в призабойном пространстве подземных горных выработок не должна превышать 0,6 м³ /мин.

Пать 0,0 м⁻/мин. Аналогичные исследования, проведенные по скважине 3с, показывают, что на глубине проходки туннеля (глубина 84–85 м) подземной выработкой будет вскрыта 20-метровая толща песчаников и аргиллитов, подверженных процессам углеводородной флюидизации, с максимальным содержанием вредных и токсичных газов за счет разрушения горнопородного массива 6,3 м³/м³ (см. табл. 7.8).

Аналогично предыдущему расчету получаем, что при проходке туннеля максимальный приток вредных и токсичных газов в выработку составит 6,0.0,079 =0,47 м³ /мин.

Кроме того, при бурении скважины наблюдалось свободное газовыделение («пробулькивание» газов) через буровой раствор, что свидетельствует о максимальном притоке свободно дренирующихся газов из флюидоактивной зоны до 100 м³/сут. Учитывая анализы газов, проведенные в герметичных сосудах при опробовании скважины 3с (CO_2 –10,34%, H_2 – 3,08 %, O_2 –19,87 % и N_2 –68,02 %, см. табл. 7.8), дополнительный объем дренирующихся газов, поступающих в подземную выработку, равен 0.04 м³/мин.

Итого, в целом, максимально возможный приток газов составит 0,51 м³ /мин.

С учетом значительного интервала проходки газового коллектора (560–770 м) подземной выработкой эти данные необходимо учитывать при обеспечении безопасного ведения работ.

7.4.3. Результаты по скважине № 7с

Для анализа газовой среды горного массива на наличие вредных и токсичных газов по скважине № 7с были исследованы образцы отобранных монолитов, характеризующих горнопородный массив и зону флюидизации (в верхней части разреза, глубина 18–20 м). Вакуумнодекриптометрические исследования на приборе ВД-5 показали, что максимальные эффекты дегазации проб регистрируются в интервалах температур 20–80, 150–200, 250–350 и 400–450 °С, причем для последующих аналитических исследований использовались данные по первым 3 эффектам дегазации. Суммарная флюидоактивность образцов наблюдается в верхнем и нижнем интервалах разреза (250–300 усл. ед.) и является минимальной в средней его части (220–225 усл.ед.) (табл. 7.11).

По результатам дифференциального термовакуумного анализа на приборе ВД-6 суммарная газоносность аргиллитов в верхней части разреза (глубина 20-25 м) достигает 72-87 м³/м³ и снижается в нижней части разреза до 62-66 м³/м³ (глубина 30-35 м), причем в составе летучих более 50 % составляют пары воды (табл. 7.12). Результаты термобарогеохимического и газовохроматографического анализов, проведенных по этим же пробам, показывают, что объем газовыделения в прогнозируемом интервале температур (20-300 °C) составляет в верхней части разреза (глубина 20-25 м) от 3.8 м³/м³ до 11,92 м³/м³ и от 3.2 м³/м³ до 7.55 м³/м³ в нижней его части (глубина 30–35 м). В составе газов доминируют пары воды (от 80,00 % до 89,00 %) (табл. 7.13). Кроме H₂O в пробах обнаружены CO₂ (9–15,7 %), SO₂ (сл.), азот и кислород (до 3° %), метан (1,1 %) и более тяжелые углеводороды (этан, бутан, пропан, 2,2-2,6 %). В отличие от ранее исследованных проб со держание СО,, метана и тяжелых углеводородов является повышенным в верхней части разреза, что, по-видимому, объясняется пересечением скважиной отмеченной выше тектонической зоны дробления, по которой возможно поступление СО, и углеводородных газов.

•	ΣF		311.0	222.7	225.3	251.5
ти проб по скважине № 7с	интервалам температур	100–300	284.3	194.2	200.1	235.3
геля флюидоактивнос	F – показатель по и	20-100	26.7	28.5	25.2	16.2
еделения К-показат	Краткая характерис-	тика породы	Аргиллит	Аргиллит	Аргиллит	Аргиллит
езультаты оп]	Глубина,	М	20	25	30	35
Ā	Ne	лроб	7c-1	7c-2	7c-3	7c-3
	No	П/П	1	2	3	4

J	
و	
5	
e	
Ξ.	
×.	
3	
×.	
9	
2	
6	
2	
И	
E	
ă	
H	
8	
E	
¥	
a	
2	
3	
Ξ	
5	
÷	
Б	
Ë.	
نه	
E	
33	
2	
0	
rt.	
5	
8	
E	
Ĕ	
G	
Ē.	
e	
d	
2	
A	
5	

Таблица 7.11

Результаты дифференциального термовакуумного анализа в пробах из скважины № 7с на трассе пересечения с газопроводом хр. Безымянного

Таблица 7.12

	Bcero
A ³ /M ³ /%	300-400°C
ание газов, м	200– 300°C
Содержа	100-200 °C
	20-100 °C
	20 °C
Наимено-	вание породы
Глу-	бина отбо- ра, м
No	образ- цов
Уē	п/п

ູ
Я
Ξ
×
S
. 8
Å.
$\overline{}$

87,4/100	72,5/100	66,8/100	61,9/100
12,5/14,3	21,4/29,5	15,4/23,0	26,2/42,3
7,3/8,3	4,3/5,9	4,5/6,7	2,6/4,2
4,6/5,3	3,4/4,7	3,2/4,8	4,9/17,9
3,8/4,3	7,6/10,5	7,5/11,2	3,2/5,2
59,2/67,7	35,8/49,4	36,2/54,2	25,0/40,4
Аргиллит	Аргилит	Аргиллит	Аргиллит
20	25	30	35
7c-1	7c-2	7c-3	7c-4
1	2	3	4

Примечание. В числителе – абсолютное содержание летучих, в знаменателе – проценты содержаний по температурным интервалам дегазации проб. Таблица 7.13

		H_2S	Сл.	Сл.	Сл.	I	I	I	Ι	I	I
ымянный	% / M ³ /M ³	CH ₄	Сл.	1.1/0.13	0,13	CII.	0.1/0.02	0.02	Сл	1.17/0.09	0.09
xp. Be3	Содержание в исследуемом объеме,	$\begin{array}{c} C_{2}H_{2}^{++}\\ C_{1}H_{2n}^{-}\end{array}$	Сл.	2.2/0.26	0.26	Сл.	2.6/0.2	0.2	Сл.	0.1/0.01	0.01
через		SO_2	I	Сл.	Сл.	I	Сл.	Сл.	I	CH.	сл
-Турция»		CO ₂	9.3/0.35	15.7/1.87	2.23	9.3/0.7	15.7/1.22	1.92	14.8/0.47	8.94/0.67	1.14
кРоссия-		Conception H2O N2+O2		0.48/0.06	0.17	2.92/0.22	0.18/0.1	0.32	2.09/0.07	0.4/0.03	0.1
зопровода				80.51/9.6	12.94	87.76/6.67	80.51/6.28	12.95	83.11/2.65	89.39/6.75	9.40
кода га	Объ-	ем Газо- Вы- деле- ния, М ³ /M ³	3.8	11.92	15.72	7.59	7.73	15.32	3.2	7.55	10.75
көдөп өм	Интер- вал газо- выде- ления, ° С		20-100	100 - 300		20-100	100 - 300		20-100	100 - 300	
ссиве на участ	Краткая ха- рактеристика породы		Аргиллит из- вестковистый	ванный.		Аргиллит с прослоями атевропита	numodarim		Аргиллит сла- бо изве-стко-	вистый, тонко- плигчатый, тонко- плигчатый, местами катак- лазированный по слоистости	
горном ма	Место	пробы	Скв. 7С гл. 20 м			Скв. 7С гл. 25 м			CKB. 7C		
B	Š	про- бы отбо- ра	7c-1		0	7c-2		0	7c-3		
	å,	п/п	1		Bcer(7		Bcer	З		Bcer

Результаты термобарогеохимического анализа керновых проб на наличие вредных и токсичных газов

Эти данные подтверждаются результатами наземных газовых съемок в районе скважины № 7с, которые фиксируют повышенные содержания (до 2,5 %) СО₂ и углеводородных газов в почвенной атмосфере.

Согласно «Правилам безопасности при строительстве метрополитенов и подземных сооружений» (Госгортехнадзор, 1992, табл. № 1, стр. 50), из выявленных в процессе исследований газов ПДК установлены для CO₂, SO₂, CH₄ и более тяжелым углеводородом. По CO, максимально допустимая концентрация составляет 0,5 %, для SO₂ – 0,00038 % (10 мг/м³), для углеводородных газов в сумме – 300 мг/м³ (в пересчете на углерод).

В нашем случае концентрация СО, на уровне проходки туннеля может достигать 15,7 %, т. е. необходимо 30-кратное разбавление смеси газов свежей струей воздуха. Суммарное содержание углеводородных газов (преимущественно тяжелые углеводороды) может достигать 0,22 м³/м³. С учетом скорости проходки туннеля (0,079 м³/мин. • 60 мин. = 4,74 м³/ч.) общий объем углеводородных газов составит 1.04 м³/час, общий объем газовыделения – 15,32 м³ что соответствует концентрации этих газов в пересчете на углерод 220 : 15.3 : 22.4 • 24 • 1000 = 15400 мг/м³. С учетом требований ПДК необходимо разбавление газовой смеси в 51,3 раза.

Спектральные анализы проб по скважине № 7с показали следовые содержания ртути для образцов 7с-1 и 7с-3 (табл. 7.14).

Таблица 7.14

№ пробы	Fe	Ti	Mn	Cu	Ni	V	Мо	Hg	Sn	Pb	Со
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7c-1	3.9	0.20	0,015	0,007	0,0005	0,0063	Не обн	Сл.	Не обн	0,0016	0,0004
7c-2	1,15	0,005	0,002	0,0016	0,001	0,001	Не обн.	Сл.	0,0006	0,007	0,0005
7c-3	1,4	0,3	0,1	0,02	0,0025	0,001	Не обн	Сл.	0,0008	0,005	0,0004

Результаты спектрального анализа вмещающих пород по скважине № 7с

выводы

Выполнен комплекс работ по оценке потенциальной газоносности горнопородного массива на трассе пересечения газопроводом хр. Безымянный (Северный Кавказ) и прогнозу возможных притоков вредных и токсичных газов в подземную выработку.

Для решения поставленных задач использовались новые методические приемы, приборы и оборудование, разработанные сотрудниками «Геотехцентра-Юг» ЮФУ в последние 10–15 лет при изучении широкого спектра рудных и нерудных месторождений.

Из анализа полученных данных можно заключить, что при проходке туннеля через хр. Безымянный трасса газопровода пресечет 3 блока вмещающих пород горно-породного массива, различающихся по геотектоническому строению, вещественному составу терригенных отложений нижнего мела, содержанию в них флюидных компонентов и возможным притокам вредных и токсичных газов в подземную выработку.

Первый блок в интервале проходки 0–280 м характеризуется преимущественно песчанистыми (алевролитистыми) аргиллитами свиты Чепси и кварцевыми песчаниками Солодкинской свиты с прослоями известняков, мергелей и конгломератов, имеющими согласное моноклинальное залегание в северных румбах под углами 35–40°.

По данным термобарогеохимических и газово-хроматографических исследований в этом интервале общая флюидоактивность пород не превышает 200 усл. ед., количество летучих компонентов – 4,5 м³/м³, суммарное содержание вредных и токсичных газов находится в пределах 0,3–0,4 м³/м³. В составе газов преобладает CO₂, содержание которого равно 0,3 м³ / м³ (6.8 объемных процентов) при незначительных концентрациях метана и более тяжелых углеводородов 0,10–0,12 м³ / м³ (2,6–2,8 %). По данным наземного газового опробования максимальные содержания вредных и токсичных газов в почвенной атмосфере по профилю газопровода не превышают 1,8–2,0 %.

Согласно проведенным расчетам, абсолютный приток этих газов при продвижении забоя выработки прогнозируется по CO₂ в пределах до 0,3 м³ /мин., по углеводородным газам – 0,12 м³ /мин. Для снижения концентраций этих газов по CO₂ до уровня ПДК (0,5 %) необходимо разбавление в 13,6 раз, а по сумме углеводородных газов (ПДК = 300 мг/м³) – в 47,6 раза, т. е. обеспечение подачи свежего воздуха в количестве 16 434 м³/час. С учетом коэффициента разрыхления, по данным В. М. Рогинского (1987), для крепких аргиллитов 1,3, этот объем может быть снижен до 17 434 : 1.3 = 13 410 м³/час.

Второй блок в интервале проходки 280–1140 м отличается более сложным геотектоническим строением, обусловленным наличием субвертикальных и послойных тектонических зон дробления пород, приразломной складчатостью и присутствием нескольких флюидоактивных зон, разноориентированных к трассе газопровода. В пределах этих зон, выявленных скважинами № 1с, 2с, 3с и 7с, наблюдаются многочисленные кливажные трещины, окварцевание, карбонатизация, аргиллизация и сульфидизация песчано-глинистых вмещающих пород (преимущественно алевролитов и песчаников нижнешишанской свиты нижнего мела). Пересечение указанных флюидоактивных зон подземной выработкой прогнозируется в интервалах проходки 340–390, 440–480, 560–610 и 700–770 м.

Общая флюидоактивность пород в отмеченных интервалах достигает 450–500 усл. ед., суммарное содержание вредных и токсичных газов варьирует от 3,8 до 6,3 м³ /м³. В составе газов установлены CO₂ (до 15,5–15,8 объемных процентов), CH₄ (до 2,5 %), этан, этилен и более тяжелые углеводороды (до 1.04 %), при малых содержаниях (десятые – сотые доли процентов) H, и SO₂.

Абсолютный приток этих газов при проходке туннеля прогнозируется от 0,4 до 0,5 м³ / мин. Согласно проведенным расчетам, для выполнения требований ПДК по СО₂ и SO₂ необходимо разбавление в 50 раз, а по сумме углеводородных газов – в 62,4 раза, т.е обеспечение подачи на забой 21–22 тыс. м³ /час свежего воздуха, с учетом коэффициента разрыхления для алевролитов и песчаников порядка 1,45–1,50.

Третий блок в интервале проходки от 1200 до 1420 м представлен преимущественно глинистой (аргиллитовой с прослоями сидеритов) толщей пород верхнешишанской свиты нижнего мела, имеющих пологое залегание под углами порядка 30° . Местами наблюдаются послойные срывы пород. Общая флюидоактивность пород в этом интервале составляет 250–300 усл. ед., суммарное содержание вредных и токсичных газов находится в количестве от 1,8 до 2,6 м³/м³. В составе газов установлены CO₂ от 9,3 до 15,7 %, метан и сумма тяжелых углеводородов от 0,12 до 0,25 м³ / м³. Абсолютный приток этих газов прогнозируется в пределах 0,35 – 0,38 м³/мин.

Эти данные подтверждаются результатами наземных газовых съемок, фиксирующими локальные повышения суммы CO₂ + УВ до 2,5 %. По трассе газопровода с учетом элементов залегания пород и пос-

По трассе газопровода с учетом элементов залегания пород и послойных дислокаций максимальное газовыделение следует ожидать в интервале 1280–1320 м, где по данным термобарогеохимическим исследованиям керна скважины № 7с содержание СО₂ установлено в 15,7 %, метана и тяжелых углеводородов – 0,22 м³ / м³.

Аналогично предыдущим расчетам получаем, что для выполнения требований ПДК по CO₂ необходимо разбавление в 31 раз, а по сумме углеводородов – в 25.7 раза, т.е. обеспечение подачи свежего воздуха в количестве 16 367 м³ / час., с учетом коэффициента разрыхления для слабых аргиллитов в 1,45–1,50.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Горно-породный массив на трассе подземного перехода газопровода через хр. Безымянный характеризуется присутствием следующих вредных и токсичных газов: CO₂, CH₄ и более тяжелые углеводороды – SO₂, H₂S и H₂, содержание которых варьируют от 0,3–0,5 м³/м³ до 3,8–6,3 м³/м³ горной массы. Эти газы находятся в относительно «свободной» трещинно-поровой форме, в замкнутых мезо- и микропорах, а также в адсорбированном состоянии.

2. Распределение отмеченных газов в горно-породном массиве неравномерное и зависит от литологического состава, структурно-тектонической нарушенности и степени флюидизации пород вторичными процессами. Минимальные содержания характерны для первого блока пород, вскрываемых туннелем газопровода в интервале проходки 0–280 м и представленных, в основном, отложениями Солодкинской свиты нижнего мела. Максимальные содержания отмечаются в средней части туннеля (интервал проходки 280–1140 м, 2 блок и приурочены к тектоническим зонам дробления и флюидизации пород нижнешишанской свиты нижнего мела, слагающих висячее крыло Ореховского надвига.

мела, слагающих висячее крыло Ореховского надвига. Третий блок в интервале проходки 1200–1420 м отмечается средними значениями содержаний вредных и токсичных газов в аргиллитах верхнешишанской свиты нижнего мела, слагающих лежачее крыло Ореховского надвига.

3. В результате натурных полевых наблюдений по скважинам с газовым опробованием, геолого-структурного анализа трассы газопровода, минералого-петрографических и термобарогеохимических исследований, а также с учетом технологии проходки туннеля установлено, что поступление отмеченных вредных и токсичных газов в подземную выработку может происходить в основном из трех источников – за счет свободно десорбируемых летучих из трещинно-порового пространства; при механическом разрушении пород и выделении газов из мезо- и микропор; при термическом воздействии породоразрушающего инструмента на горнопородный массив в интервале температур до 200–250 °C. Кроме того, при вскрытии тектонических зон дробления, возможно дополнительное поступление вредных и токсичных газов за счет их струйной элиминации из более глубоко залегающих коллекторов.

залегающих коллекторов. Согласно проведенным анализам и расчетам, максимальное газовыделение вредных и токсичных газов прогнозируется при вскрытии тектонически нарушенных флюидоактивных зон во втором блоке горно-породного массива и может составить 0,3–0,5 м³/мин (18–30 м³/час). При этом содержание CO₂ может достигать 15.8 %, а интенсивность притока CH₄ и суммы углеводородов – 2,5–2,6 м³/час. 4. Для обеспечения безопасного ведения работ при проходке туннеля через хр. Безымянный по газовому фактору, согласно «Правилам безопасности при строительстве метрополитенов и подземных сооружений» (Госгортехнадзор, 1992) и другим нормативным документам, необходимо подавать в забой выработки следующие объемы свежего воздуха: при пересечении 1 блока пород – не менее 13–14 тыс. м³/час; при пересечении 2 блока пород – 21–22 тыс. м³/час; при пересечении 3 блока пород – 16–17 тыс. м³/час.

5. При вскрытии скважинами тектонических зон дробления, оперяющих Ореховский надвиг, наблюдалось спорадическое выделение газов через буровой раствор за счет их естественной элиминации из более глубоких частей горно-породного массива, однако для оценки масштабов этих процессов необходимо проведение дополнительных газово-мониторинговых исследований по скважинам и осуществление оперативного контроля газовой среды при проходке тоннеля.

В целом следует подчеркнуть, что исследования по анализу газовой среды горно-породного массива и режиму газовыделения на трассе подземного перехода газопровода через хр. Безымянный представляют собой фактически первый опыт проведения таких работ, методику которых необходимо совершенствовать в процессе дальнейших экспериментов и натурных инженерно-геологических испытаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в настоящем учебнике методические и концептуальные аспекты прикладной термобарогеохимии неравнозначны по степени проработки к накопленному к настоящему времени фактическому материалу. По вполне понятным причинам наиболее разработанными являются вопросы, относящиеся к сфере использования результатов изучения флюидных включений в минералах, породах и рудах для прогнозирования, поисков и оценки скрытых источников минерального сырья. В этом направлении получен вполне добротный теоретический и научно-практический задел, позволяющий рекомендовать методы термобарогеохимии для широкого практического применения при проведении поисково-оценочных и разведочных работ наравне с геохимическими, геофизическими и другими традиционными методами геологии.

Наиболее перспективными в этом отношении представляются методы вакуумной декриптометрии, позволяющие на базе разработанных современных приборов типа ВД проводить широкомасштабные термобарогеохимические исследования практически любых геологических объектов на всех стадиях поисковых, оценочных и разведочных работ.

Весьма перспективными являются также разработки, связанные с применением методов термобарогеохимии для контроля качества минерального сырья. Хотя накопленный здесь опыт еще недостаточен, не вызывает сомнения широкий спектр возможностей использования результатов исследований включений для прогнозной оценки и разбраковки различных видов рудных и нерудных полезных ископаемых, а также внедрение автоматизированных приборов и устройств в технологические линии по обогащению и первичной обработке минерального сырья.

Актуальные задачи намечаются в области использования термобарогеохимических методов для решения ряда проблем палеогидрогеологии и нефтяной геологии, где эти методы, несомненно, окажутся эффективными при поисках и оценке скрытых источников углеводородного сырья (особенно вакуумная декриптометрия в сочетании с газовой хроматографией). Значительный интерес представляют также результаты реконструкции палеотемпературных и палеобарических условий формирования подземных вод, которые возможны на базе комплексного изучения флюидных включений.

Многообещающие перспективы намечаются в области применения методов прикладной термобарогеохимии для изучения твердых горючих ископаемых. Приведенные в книге первые результаты по термобарогеохимии ископаемых углей, несмотря на неоднозначность их интерпретации, со всей очевидностью свидетельствуют о необходимости широкого развития и внедрения подобных исследований в практику угольной геологии, в том числе для решения таких животрепещущих проблем, как проблема внезапных выбросов угля и газа в угольных шахтах, проблема угольного метана и комплексного освоения метаноугольных месторождений.

Весьма перспективным направлением прикладной термобарогеохимии представляется использование различных методов исследований флюидных включений для изучения и прогнозирования газового режима горнопородных массивов при проходке подземных выработок, туннелей, шахт и других сложных инженерных сооружений

ма горнопородных массивов при проходке подземных выраооток, гуннелей, шахт и других сложных инженерных сооружений Следует отметить, что в представленной книге не затронуты некоторые актуальные направления использования методов прикладной термобарогеохимии для решения «негеологических» задач – в химической технологии, радиационной экологии, металлургии, производстве композиционных материалов и других современных наукоёмких отраслях. Обобщение и интерпретация интенсивно накапливающегося в этих областях фактического материала является задачей последующих исследований, которые будут обобщены и систематизированы при дальнейшей модернизации учебника.

ЛИТЕРАТУРА

- Агулов А. П. Новые данные по литологии нижнемеловых продуктивных горизонтов Восточной Кубани // Тезисы докл. IV конф. по геологии и полезным ископаемым Северного Кавказа. – Ессентуки: СКТГУ. 1974. – С. 36–38.
- 2. Айруни А. Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах. М., 1987. 310 с.
- 3. Александрова Э. С., Миронова О. Ф. Газохроматографический анализ газов, характерных для включений в природных минералах // Журн. аналитической химии. 1978. Т. 33. Вып. 5. С. 976–980.
- 4. Базаров Л. Ш. Установка для замораживания включений в минералах // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск. 1966. Т. 4. С. 231–234.
- 5. *Берг* Ф. Физика земной коры // Земная кора. М., 1957. С. 151–185.
- 6. Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. 2-е изд. М., 1955. С. 125–278.
- Блажко В. И. К методике определения газов в породах и минералах методом газовой хроматографии // Тез. докл. VII Всесоюз. сов. по термобарометрии и геохимии рудообразующих флюидов. – Львов. 1985. – Т. 1. – С. 64.
- 8. *Блох А. М.* Структура воды и геологические процессы. М., 1969. 216 с.
- 9. Боярская Р. В., Доломанова Е. И., Наседкин В. В. Электронномикроскопические методы изучения газово-жидких включений в минералах // Термобарогеохимия в геологии. – Владивосток, 1978. – С. 166–167.
- 10. *Брызгалин О. В.* Геохимия вольфрама в гидротермальном процессе. М., 1976. 71 с.
- Баранов Г. И., Греков И. И. Геодинамическая модель Большого Кавказа // Проблемы геодинамики Кавказа. – М.: Наука. 1982. – С. 51–59.
- 12. Борисов А. А. Глубинная структура территории СССР по геофизическим данным. М.: Недра. 1967.
- Брюсов Б. А. Некоторые результаты геофизических исследований на территории Западного Кавказа // Прикладная геофизика. Вып. 36. – Л., 1963.
- 14. Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова И. К. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. – М., 1965. – 160 с.
- 15. Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. – М., 1960. – 260 с.
- 16. Воеводин В. П., Грановский А. Г., Прокопов Н. С. Физико-химические параметры образования вольфрамитовой минерализации // Изв. вузов. Сер. Геология и разведка. 1986. № 1.
- 17. Войтов. Г. И. О химическом составе углеводородных газов Донецкого бассейна // Геохимия. 1985. № 5. С. 688–702.

- 18. Вольнова Л. С. Влияние генетического типа по восстановленности на выбросоопасность угольных пластов // Прогноз выбросоопаенисти угольных пластов и вмещающих пород на стадии геологоразведочных работ. – Днепропетровск, 1977. – С. 121–122.
- Грановский А. Г. Термобарогеохимия минералообразования на месторождениях Садонского рудного района: автореф. дис. ... канд. геол.мин. наук. – М.: МГУ. 1979. 18 с.
- Грановская Н. В. Минералого-термобарогеохимические особенности и условия формирования баритовых месторождений междуречья Белая–Лоба (Северный Кавказ): автореф. дис. ... геол-мин. наук. – Тбилиси. КИМС. 1984. – 22 с.
- 21. Гурьянов В. В., Труфанов В. Н., Матвиенко Н. Г., Бобин В. А. Формы нахождения метана в углях и геотехнологические методы дегазации угольных пластов. Ростов н/Д: СКНЦ ВШ. 2000. 64 с.
- 22. Гусева И. Н., Каменцев И. Е., Франк-Каменецкий В. А. О влиянии примесей на плотность искусственного кварца // Тр. ВНИИ-СИМС. – М., 1964. – Т. 8. – С. 161–166.
- 23. Греков И. И., Пруцкий Н. И. Проблемы геодинамики и металлогении Центрального Кавказа в позднегерцинский – триасовый этап развития Северного Кавказа // Проблемы геологии и геоэкологии Южно-Российского региона. – Новочеркасск: Набла, 2001. С. 4–16.
- 24. Демин В. М., Куршев С. А., Майский Ю. Г. и др. А. с. 322655 (СССР). Устройство для определения температур газовыделения // Б. И. 1969. № 4.
- 25. Добрецова И. Л. Определение солевого состава жидких включений методом криометрии // Минералогическая термобарометрия. М., 1968. Т. 2. С. 64–69.
- 26. Долгов Ю. А. Развитие техники и условия применения метода взрывания включений // Минералогическая термометрия и барометрия. М., 1965. С. 142–146.
- 27. Долгов Ю. А. Термодинамические особенности формирования гранитных камерных пегматитов: автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М., 1968. 64 с.
- 28. Долгов Ю. А., Базаров Л. Ш. Камера для исследования включений минералообразующих растворов и расплавов при высоких температурах // Минералогическая термометрия и барометрия. – М., 1965. – С. 118–122.
- 29. Долгов Ю. А., Базаров Л. Ш., Бакуменко И. Т. Метод определения давления во включениях с помощью совместного применения гомогенизации и криометрии // МинераЛогическая термометрия и барометрия. – М., 1968. – Т. 2. – С. 17–22.
- Долгов Ю. А., Попова Н. П. Криометрический метод определения газов во включениях // Минералогическая термометрическая барометрия. – М., 1968. Т. 2. – С. 61–64.
- 31. Долгов Ю. А., Шугурова Н. А. Исследования состава индивидуальных газовых включений // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск, 1966. Т. 4. С. 173–181.

- 32. Дьяконов А.И., Корнеев В.П. Тектоническое районирование и перспективы нефтегазоносности Западного Предкавказья и Северозападного Кавказа // Тезисы докл. IV конф. по геологии и полезным ископаемым Северного Кавказа. – Ессентуки: СКТГУ, 1974. – С. 89–90.
- Ермаков Н. П. Исследование минералообразующих растворов. Харьков, 1950. 460 с.
- 34. *Ермаков Н. П.* Геохимические системы включений в минералах. М., 1972. 176 с.
- 35. Ермаков Н. П., Долгов Ю. А. Термобарогеохимия. М., 1979. 272 с.
- 36. *Ельчанинов Е. А.* Проблемы управления термодинамическими процессами в зоне влияния горных работ. – М.: Наука, 1989. – 240 с.
- 37. Жижченко Б. П. Углеводородные газы. М., 1984. 112 с.
- 38. Жуков А. Е., Конин В. А. Каталог внезапных выбросов угля и газа на шахтах. – Л., 1989. – 196 с.
- 39. Захарченко А. И. Минералорбразующие растворы и генезис кварцевых жил. М., 1955. 106 с.
- 40. Зинчук А. А., Калюжный В. А., Щирица А. С. Флюидный режим гидротермального минералообразования Донбасса. – Киев, 1983. – 164 с.
- 41. Иванкин П. Ф., Назарова Н. И. Глубинная флюидизация земной коры и ее роль в петрорудогенезе, соле- и нефтеобразовании. М.: ЦНИГ-РИ. 2001. – 206 с.
- 42. Иванкин П. Ф., Назарова Н. И. Флюидно-метасоматические преобразования и рудоносность осадочных толщ Прикаспийского бассейна. М.: ЦНИГРИ. 2005. 104 с.
- 43. Иванкин П. Ф., Труфанов В.Н. Об углеводородной флюидизации ископаемых углей // ДАН СССР. 1987. – Т. 292. – № 5. – С. 1214–1216.
- 44. *Калюжный В. А.* Жидкие включения в минералах как геологический барометр // Мин. сб. Львовского геол. об-ва. 1955. № 9.
- 45. Калюжный В. А. Динамика минералогенеза на основе изучения минералообразующих флюидов: автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. – Киев, 1979. – 48 с.
- 46. Калюжный В. А., Миколайчук Н. А. Определение содержания твердых фаз солей в сухом остатке раствора микровключений с помощью электронографии // Минералогическая термометрия и барометрия. – М., 1968. – Т. 2. – С. 72–75.
- 47. Кандауров А.С. Некоторые особенности размещения ртутного оруденения в пределах центральной части Верхне-Убинского рудного поля // Тезисы докл. III конференции по геологии и полезным ископаемым Северного Кавказа. – Ессентуки: СКТГУ, 1968.
- 48. Колесникова Л. П. Газовая хроматография в исследованиях природных газов, нефти и конденсатов. – М., 1972.
- 49. Косинский В. А., Труфанов В. Н., Славгородский Н. И. Возможности и перспективы изучения твердых горючих ископаемых методом вакуумной декриптометрии // Лабораторные и технологические исследования и обогащение минерального сырья. М., 1989. 46 с.

- 50. Ковалев К. Е., Крыпина С. М. Ископаемый уголь природное высокомолекулярное образование. Препринт. – Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, 1992. – 24 с.
- 51. Колесников В.В. Физические аспекты выбросоопасного состояния каменных углей. Препринт. – Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, 1992. – 34 с.
- 52. Куршев С. А., Труфанов В. Н. Опыт изучения газово-жидких и твердых включений под электронным микроскопом // Минералогическзя термометрия и барометрия. – М., 1964. – С. 111–117.
- 53. Куршев С. А., Труфанов В. Н., Майский Ю. Г., Ушак А. Т. О генетической связи типоморфных особенностей минералов со структурой минералообразующей среды // Материалы по минералогии и петрографии Нижнего Дона и Северного Кавказа. – Ростов н/Д, 1970. – С. 77–83.
- 54. Леммлейн Г. Г. Морфология и генезис кристаллов. М., 1973. 328 с.
- 55. Лесняк В. Ф. Основы анализа физико-химических свойств минерало-образующих растворов по включениям в минералах. – Львов, 1964. – 219 с.
- 56. Летников Ф. А., Шкарупа Т. А. Методическое руководство по хроматографическому анализу воды и газов в горных породах и минералах. – Иркутск, 1977. – 25 с.
- 57. *Лунев А. Л.* Северо-Кавказский краевой массив. // Геология СССР. Т. 9. М.: Недра. 1968.
- 58. Майский Ю. Г., Труфанов В. Н., Мейлихов Д. С. и др. А. с. 738746 (СССР). Способ термической обработки песка для изготовления литейных форм и смесей // Б. И. – 1980. – № 5.
- 59. *Малахов В. В.* Исследование газово-жидких включений в минералах методом газовой хроматографии // Геохимия. 1977. № 8. С. 1192–1198.
- 60. *Марфунин А. С., Самойлович М. И., Бершов Л. В.* Свободные радикалы в минералах земной коры // Открытия и научно-техническая революция. – М., 1974. – С. 140–143.
- 61. *Матвиенко Н. Г.* Выделение природных газов при освоении рудных месторождений. М.: Наука, 1988. 232 с.
- 62. *Мельников Ф. П.* Криометрический метод исследования включений минералообразующих сред // Минералогическая термометрия и барометрия. М., 1968. Т. 2. С. 56.
- 63. Методика определения газоносности вмещающих пород при геологоразведочных работах. Коллектив авторов под ред. Г. Д. Лидина. – М.: Недра. 1988. – 110 с.
- 64. Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М., 1980. 220 с.
- 65. Милановский Е. Е. Новейшая тектоника Кавказа. М.: Наука, 1968.
- 66. *Милановский Е. Е., Хайн В. Е.* Геологическое строение Кавказа. М.: МГУ, 1963. 270 с.
- 67. *Наумов В. Б.* К вопросу об определении температур минералообразования методом декриптации // Минералогическая термометрия и барометрия. М., 1968. Т. 2. С. 37–43.

- 68. *Наумов В. Б., Иванова Г. Ф.* Барометрическая характеристика условий образования вольфрамитовых месторождений // Геохимия. 1971. № 6. С. 627–635.
- 69. *Наумов В. Б., Малинин С. Д.* Новый метод определения давления по газово-жидким включениям // Геохимия. 1968. № 4. С. 432–441.
- 70. Наумов Г. Б., Наумов В. Б. Влияние температуры и давления на кислотность эндогенных растворов и стадийность рудообразования // Геол. рудн. месторожд. 1977. № І. С. 13–20.
- Нетреба А. В., Труфанов В. Н., Шамрай И. А. и др. Минералогия и термодинамика ртутных рудопроявлений Северного Кавказа. – Рос-тов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1972. – 168 с.
- 72. Никаноров А. М., Сианисян Э. С. Новые методы палеогидрогеохимических реконструкций на основе изучения флюидных включений // Норовые растворы в геологии. Минск, 1980. С. 27–41.
- 73. Николин В. И., Зубарев Ю. П., Лысиков Б. А., Кокин В. К. О физико-химической природе особенностей свойств выбросоопасных песчаников // Геология и разведка угольных месторождений. – М., 1971. – С. 151–159.
- 74. Панченко Е. М., Прокопало О. И., Зайцев П. П. Сверхмедленная релаксация электрической поляризации в каменных углях и прогнозирование выбросов угля и газа. Препринт. – Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, 1992. – 40 с.
- 75. Петриченко О. И., Шайдецкая В. С. О физико-химических условиях перекристаллизации галита в каменных солях // Минералогическая термометрия и барометрия. М., 1968. Т. 1. С. 348–351.
- 76. Петриченко О. И., Ковалевич В. М. Опыт использования методов термобарогеохимии при изучении осадочных образований // Тез. докл. VI Всесоюз. сов. по термобарогеохимии. – Владивосток, 1978. – Т. 2. – С. 35–36.
- 77. Петровская Н. В., Васильев В. И. Газовые включения в кварце Балейского месторождения как показатель вскипания гидротермальных растворов // Тез. докл. V регион, сов. по термобарогеохимии. – Ростов н/Д, 1973. – С. 299–300.
- 78. Петриченко О. И. Физико-химические условия древнего соленакопления и эпигенез галогенных осадков (по данным исследования включений в минералах): автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. – Новосибирск. 1982. – 32 с.
- 79. Полыковский В. С. Временная инструкция по использованию методов термобарогеохимии при геолого-съемочных, поисковых и геологоразведочных работах. – Ташкент, 1986. – 10 с.
- 80. Пизнюр А. В. Основы термобарогеохимии. Львов, 1986. 200 с.
- 81. Правила безопасности при строительстве метрополитенов и подземных сооружений. М.: Госгортехнадзор, 1992.
- 82. *Рёддер Э*. Флюидные включения в минералах. Природа включений и методы их исследования. М., 1987. Т. 1. 558 с.
- 83. *Рёддер* Э. Флюидные включения в минералах. Т. 2. Использование включений при изучении генезиса пород и руд. М., 1987. 632 с.

- 84. Резников А. Н. Хронобаротермические условия размещения углеводородных скоплений // Сов. геология. 1982. № 6. С. 17–30.
- 85. Резников А. Н., Назаренко В. С. Хронобаротермический анализ размещения коллекторов в осадочно-породных бассейнах. – Ростов н/Д: Приазовский край, 2000. – 108 с.
- 86. Рейф Ф. Г., Ишков Ю. М. Возможности использования лазерного микроанализатора для изучения состава жидкой фазы индивидуальных включений // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. – М., 1982. – С. 220–225.
- 87. *Рогинский В. М.* Проведение горно-разведочных выработок. М.: Недра, 1987. – 296 с.
- 88. *Рылов В. Г.* Минералогические признаки поисково-оценочного прогнозирования промышленного колчеданного оруденения в Южном Дагестане: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М., 1978. 22 с.
- Савин С. В., Сидоренко В. Ф. Новые данные по геологии Северо-Западного Кавказа. // Тезисы докл. II конф. по геологии и полезным ископаемым Северного Кавказа. – Ессентуки: СКТГУ, 1963.
- 90. Сианисян Э. С. Применение метода изучения включений в породах и минералах водоносных комплексов для палеогидрогеохимических реконструкций: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – М., 1977. – 25 с.
- Сианисян Э. С. Термобарогеохимия и палеогидрогеотермия нефтегазоносных отложений: автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук.- М., 1994. – 82 с.
- 92. Сиротин С. К., Артемов В. С., Новосельцев В. И. Физические параметры процесса декриптации в воздушной среде и устройство для определения декриптоактивности пород // Тез. докл. VII Всесоюз. сов. по термобарометрии. – Львов, 1985. – С. 86.
- 93. Смирнова М. Н. Об эндогенной причине геотермической аномалии Октябрьского нефтяного месторождения // Тр. Всесоюз. конф. «Народно-хозяйственные и методические проблемы геотермии». – Махачкала, 1979. – С. 66–2.
- 94. Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. М., 1969. С. 321–346.
- 95. Студеникова З. В., Иванова Г. Ф., Брызгалин О. В. Влияние физикохимических параметров на состав вольфрамитовой минерализации // Очерки современной геохимии. – М., 1972. – С. 17–24.
- 96. Соколов В. А. Геохимия газов Земной коры и атмосферы. М.: Недра. 1966. – 302 с.
- 97. Такеноучи С., Кеннеди Дж. К. Растворимость углекислоты в растворах NaCl при высоких температурах и давлениях // Термодинамика постмагматических процессов. – М., 1968. – С. 137–149.
- 98. *Труфанов В. Н.* Минералогия и термодинамика хрустальных полостей гранитных пегматитов. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1969. 172 с.
- 99. *Труфанов В. Н.* Минералообразующие флюиды рудных месторождений Большого Кавказа. – Ростов н/Д, 1979. – 270 с.
- 100. *Труфанов В. Н.* Термобарогеохимические условия формирования рудных месторождений Большого Кавказа: автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Тбилиси, 1983. 48 с.

- 101. Труфанов В. Н., Куршев С. А. Электронная микроскопия флюидных включений в минералах // Тр. ВНИИСИМС. – Т. 14. – М., 1971. – С. 171–174.
- 102. *Труфанов В. Н.* Молекулярная геология новое направление в системе наук о Земле // Научная мысль Кавказа. СКНЦ ВШ. 1995. № 1. С. 85–91.
- 103. Труфанов В. Н. Углеводородная флюидизация ископаемых углей и ее роль в процессах дегазации угольных пластов // Проблемы геологии, оценки и прогноза полезных ископаемых Юга России. Новочеркасск: НГТУ. 1995. – С. 94–96.
- 104. *Труфанов В. Н., Грановский А. Г., Грановская Н. В. и др.* Прикладная термобарогеохимия. Ростов н/Д: РГУ. 1992. 220 с.
- 105. *Труфанов В. Н.* Энергетический анализ природных систем «минералфлюид» методами термобарогеохимии // Известия СКНЦ ВШ. Естественные науки. 1990. – № 1. – С. 3–11.
- 106. Труфанов В. Н., Шамрай И. А. Геохимические и термодинамические барьеры телетермального минералообразования. // Проблемы геологии и полезных ископаемых Северного Кавказа, Донбасса, Нижнего Дона и Нижней Волги. – Новочеркасск: НПИ. 1969.
- 107. *Труфанов В. Н.* Роль вакуума в процессах эндогенного рудообразования // Научная мысль Кавказа. 1999. № 4. С. 56–62.
- 108. Труфанов В. Н., Куршев С. А., Грановский А. Г., Ушак А. Т. Эволюция типоморфных признаков кварца в эндогенном рудообразовании // Минералы, горные породы и месторождения полезных ископаемых в геологической истории. – М., 1981.– С. 51–52.
- 109. *Труфанов В. Н., Куршев С. А., Майский Ю. Г., Ушак А. Т.* Научные основы генетической информативности природных систем «минерал флю-ид» // Изв. СКНЦ ВШ. Естеств. науки. 1987. № 3. С. 107–115.
- 110. *Труфанов В. Н.* Энергетический анализ природных систем «минералфлюид» методами термобарогеохимии // Изв. СКНЦ ВШ. Естеств. науки. 1990. – № 1. – С. 3–10.
- 111. Труфанов В. Н., Лосев Н. Ф., Гамов М. И., Рылов В. Г., Славгородский Н. И. Особенности формирования и термобарогеохимические критерии прогнозирования выбросоопасных зон в угольных пластах. – Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, Препринт. – № 10. 1993. – 30 с.
- 112. *Труфанов В. Н., Гамов М. И., Майский Ю. Г., Рылов В. Г., Труфанов А. В.* Углеводородная флюидизация ископаемых Восточного Донбасса. – Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та. 2004.
- 113. Ушак А. Т. Типоморфные особенности и условия образования минералов ртутных рудопроявлений Северо-Западного Кавказа: автореф. дис. ... геол-мин. наук. 1971. – 24 с.
- 114. Файф У., Прайс Н., Томпсон А. Флюиды в земной коре. М., 1981. 436 с.
- 115. Фридман А.И. Природные газы рудных месторождений. М.: МГРТ. 1970.
- 116. Фридман А.И. О применении геохимической газовой съемки при проведении поисково-разведочных работ на ртуть в закрытых районах Северо-Западного Каваказа // Тезисы докл. III конф. по геологии и полезным ископаемым Северного Кавказа. – Ессентуки: СКТГУ, 1968. – С. 187–188.

- 117. Хаган М. Клатратные соединения включения. М., 1966. 166 с.
- 118. *Хаин В. Е. и др.* Новые данные по геологии Северо-Западного Кавказа // Материалы по геологии и металлогении Центрального и Западного Кавказа. Выпуск второй. – М.: МГУ, 1660.
- 119. Хайн В. Е. и др. Основные черты структурно-фациальной зональности и тектонической истории Северо-Западного Кавказа. – М.: Гостопиздат, 1962.
- 120. Хетагуров Г. В. Результаты термометрических и минералого-геохимических исследований руд полиметаллических месторождений Центрального Кавказа // Термобарогеохимия минералообразования. – Ростов н/Д, 1976. – С. 77–86.
- 121. Хетчиков Л. Н., Наумов В. Б., Балицкий В. С. О соотношениях температур образования, гомогенизации и декриптации газово-жидких включений // Докл. АН СССР. 1966. – Т. 171. – № 1. – С. 183–185.
- 122. Хетчиков Л. Н., Самойлович Л. А., Дорогович Б. А. Зависимость поправки к температуре гомогенизации и взрывания газово-жидких включений в минералах от давления, плотности и состава растворов // Геол. рудн. месторожд. 1968. № 3. С. 87–89.
- 123. Хетчиков Л. Н. и др. О соотношениях между температурами гомогенизации и декриптации газово-жидких включений в кварце хрустальных месторождений // Тр. ВНИИСИМС. – М., 1970. – Т. 12. – С. 88–92.
- 124. Ходьков А. Е., Валуконис Г. Ю. Формирование и геологическая раль подземных вод. Л.: ЛГУ, 1968. 216 с.
- 125. *Хребтов А. И.* Геотермические условия и термальные воды Центрального Предкавказья. М.: Наука. 1965.
- 126. Шамрай И. А., Нетреба А. В., Труфанов В. Н. Минералогия и термодинамика ртутных рудопроявлений Северного Кавказа. – Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1972. – 168 с.
- 127. Шапошников А. А., Ермаков Н. П. О величине расхождения температур гомогенизации газово-жидких включений с истинными температурами кристаллизации консервирующего их искусственного кварца // Минералогическая термометрия и барометрия. М., 1968. Т. 1. С. 95–102.
- 128. Шарданов А. М. Тектоническое строение Северо-Западного Кавказа // Труды Краснодарского филиала ВНИИ нефти. Вып. 3. 1960.
- 129. Эттингер И. Л. Физическая химия газоносного угольного пласта. М., 1981. 104 с.
- 130. *Deicha T., Sella C.* Lacunes de cristallisation et structure mosaique du clorure de sodium studies par microscopie electronique // Comptes. rendus. Acad. Sci. 1962. V. 255.
- Roedder E. Studies of fluid inclusions // Econ. geol. 1962. V. 57. N 7. P. 1045–1061.
- 132. Uffen R., Jessop A. M. The stress release hypotesis of magma formation. Trans. Amer. Geoph. Union. – 1963. V. 44. № 1. – P. 960–970.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

<u>Тема 1.</u> Предмет и задачи термобарогеохимии. Термобарогеохимия в системе наук о Земле

1. Что является предметом изучения термобарогеохимии?

- 2. Что такое «флюидные включения» в минералах?
- 3. Какие задачи решает термобарогеохимия?

4. Каковы основные типы развития термобарогеохимии?

5. Какова роль отечественных ученых в исследовании флюидных включений в минералах?

<u>Тема 2. Механизм образования флюидных включений в минералах</u>

1. Как образуются флюидные включения в минералах?

- 2. Почему флюидные включения образуются при росте кристаллов?
- 3. Являются ли флюидные включения «природными консервантами»?
- 4. Когда флюидные включения не образуются?

5. Чем отличаются флюидные включения от минералов-спутников?

Тема 3. Современные классификации флюидных включений в минералах, породах и рудах

1. Какие морфогенетические типы включений образуются при кристаллизации минералов?

- 2. Что такое «негативные» включения?
- 3. Чем отличаются газово-жидкие, жидкие, газовые, расплавные включения?
- 4. Что такое агрегатное состояние включений?
- 5. Как образуются «минералы-узники»?

<u>Тема 4.</u> Возрастные позиции включений в минералах, системы «минерал-флюид»

- 1. Как образуются первичные включения?
- 2. Как образуются вторичные включения?
- 3. Что такое первично-вторичные включения?

4. Как преобразуются газово-жидкие включения после консервации минералом гидротермальных растворов?

5. Как преобразуются расплавные включения?

6. Какие классификации природных систем «минерал-флюид» приняты в термобарогеохимии?

<u>Тема 5.</u> Сохранность включений после их образования

1. Какова сохранность флюидных включений в геологические интервалы времени ?

- 2. Что такое галогенные включения?
- 3. Чем отличаются аномальные включения?
- 4. Как происходит образование сателлитных включений?
- 5. Как образуются диффузионные включения?

Тема 6. Методы исследований флюидных включений.

- 1. Какие методы используются при изучении флюидных включений?
- 2. Как применяются отмеченные методы при изучении включений?
- 3. Какие задачи решаются методом гомогенизации включений?
- 4. Какие задачи решаются методом вакуумной декриптометрии?
- 5. Какие задачи решаются методом барометрии?

6. Какие задачи решаются методом газовой хроматографии включений?

7. Какие задачи решаются методами электронной микроскопии включений? *Тема 7.* Генетическая информативность флюидных включений

1. Какая связь существует между текстурой и структурой минералов и содержащихся в них включениях?

2. Какова связь между морфологией включений и механизмом кристаллизации минералов?

3. Какова связь между количеством включений и их размерами?

4. Можно ли установить механизм кристаллизации по включениям?

5. Какие РТХ-параметры определяются по включениям?

6. В чем состоит энергетическая информативность включений?

<u>Тема 8.</u> Прикладное использование методов термобарогеохимии на стадии поисково-оценочных работ

1. Каковы критерии генетической типизации месторождений по флюидным включениям?

2. Что такое «ореолы пропаривания», их выявления методами термобарогеохимии?

3. Как используются включения для поисков россыпных месторождений?

4. Как определяется зональность рудных тел по включениям?

5. Как выделяются этапы и стадии минералообразования по включениям? *Тема 9.* Прикладное использование методов термобарогеохимии при

изучении осадочных, магматических и метаморфических пород

1. Как проводится корреляционный анализ по включениям?

2. Как оценивается глубина эрозионного среза по данным термобарогеохимии?

3. Как различаются интрузивные и эффузивные породы по включениям расплавов?

4. Как разделяются пара- и ортометаморфиты по включениям?

5. Как оценивается степень метаморфизма пород (фации метаморфизма) по включениям?

Тема 10. Прикладное применениеметодов термобарогеохимии при разведке месторождений и рудопроявлений

1. Как определяется глубина эрозионного среза по включениям?

2. Как оценивается продуктивность рудных тел по данным вакуумной декриптометрии и величине F-показателя флюидоактивности ?

3. Как определяются продуктивные РТХ-параметры минерало- и рудообразования по включениям?

4. Как проводится тренд-анализ по результатам исследований включений?

5. Как оцениваются масштабы развития рудных тел по падению и простиранию на основе изучения включений?

Тема 11. Применение методов термобарогеохимии при оценке качества и технологических свойств минерального сырья

1. По каким термобарогеохимическим критериям оценивается качество камнесамоцветного сырья?

2. По каким термобарогеохимическим критериям оценивается качество и технологические свойства формовочных материалов?

3. По каким термобарогеохимическим критериям оценивается качество и технологические свойства строительных материалов?

4. По каким термобарогеохимическим критериям оценивается качество и технологические свойства горючих полезных ископаемых?

5. По каким термобарогеохимическим критериям оценивается качество и технологические свойства рудного минерального сырья?

Тема 12. Применение методов термобарогеохимии при изучении твердых горючих ископаемых

1. В чем состоит специфика термобарогеохимии ископаемых углей?

2. Как отбираются пробы ТГИ для термобарогеохимических исследований?

3. Чем отличаются термобарограммы разных типов ископаемых углей?

4. Какими методами термобарогеохимии определяется природная газоносность и флюидоактивность ископаемых углей?

5. Какими методами термобарогеохимии оценивается газоотдача газоотдача угольных пластов?

6. Как обнаруживаются зоны флюидизации методами термобарогеохимии? *Тема 13.* Термобарогеохимия нефтегазоносных бассейнов

1. В чем специфика методов термобарогеохимии при решении проблем палеогеотермии?

2. В чем специфика методов термобарогеохимии при решении проблем нефтяной геологии?

3. В чем специфика методов термобарогеохимии при решении проблем газовой геологии?

4. Как выявляются методами термобарогеохимии «слепые» нефтяные и газовые залежи?

5. Как строятся палеонефтегазоносные реконструкции?

<u>Тема 14.</u> Термобарогеохимия месторождений природных вод

1. В чем состоит специфика термобарогеохимии в гидрогеологии?

2. Как оценивается флюидоносность коллекторов подземных вод методами термобарогеохимическии?

3. Как прогнозируется качество подземных вод по газово-жидким включениям?

4. Как прогнозируются гидродинамические свойства осадочных пород методами термобарогеохимии?

5. Как можно прогнозировать открытие месторождений «жидких руд» методами термобарогеохимии?

<u>Тема 15.</u> Перспективы развития термобарогеохимии

1. В каком направлении будет развиваться термобарогеохимия в ближайшие 10–15 лет?

2. Предмет и задачи молекулярной термобарогеохимии?

3. Как методы термобарогеохимии будут использоваться в нанотехнологических исследованиях

4. В чем состоят основные задачи термобарогеохимии геофлюидных систем?

5. Как будут развиваться энергетические аспекты молекулярной термобарогеохимии? Учебное издание

ТРУФАНОВ Вячеслав Николаевич ГАМОВ Михаил Иванович ДУДКЕВИЧ Людмила Константиновна МАЙСКИЙ Юрий Григорьевич ТРУФАНОВ Алексей Вячеславович

ОСНОВЫ ПРИКЛАДНОЙ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ

Учебник по дисциплине «Основы термобарогеохимии» программы подготовки бакалавров по направлению 130100 «Прикладная геология»

Редактор	Е. Н. Шаповалова
Корректор	М. И. Ширинова
Технический редактор	Д. В. Свавицкая
Компьютерная верстка	С. П. Николаева
Дизайн обложки	О. В. Чурбанова

Лицензия ЛР № 65-41 от 01.09.1999

Подписано в печать 14.11.2008. Формат 60х84¹/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 16,27. Уч.-изд. л. 16,01. Тираж 100 экз. Заказ № 133.

Издательство Южного федерального университета. 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Пушкинская, 160. Тел.: (863) 264-00-19.

Отпечатано в типографии ЮФУ. 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1.

Качество печати рисунков соответствует предоставленным авторским оригиналам.