

**В.Ю. Абрамов**  
канд. геол.-мин. наук  
ЗАО ГИДЭН  
главный специалист  
abramov@hydec.ru

# Формирование химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях (на примере Нагутского месторождения углекислых минеральных вод)

*На примере Нагутского месторождения углекислых минеральных вод рассмотрены закономерности формирования химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических сверхкритических и субкритических условиях. Показана важная роль в формировании термогазохимического состава минеральных вод сверхкритических флюидов (СКФ)  $H_2O$  и  $CO_2$*

*For example Nagut's deposits of carbonaceous mineral waters regularities of the formation of the chemical composition of groundwater in extreme thermodynamic supercritical and subcritical conditions. Shows the important role in formation of thermo-gas-chemical composition of mineral water of supercritical fluid  $H_2O$  and  $CO_2$*

**Ключевые слова:** углекислые минеральные воды, сверхкритические флюиды  $CO_2$  и  $H_2O$ ,  
**Keywords:** acidulous mineral waters, supercritical fluids of  $CO_2$ ,  $H_2S$  and  $H_2O$

**П**ри сверхкритических условиях вещество переходит критическую точку, где исчезает различие между газом и жидкостью. Оно обладает как диффузионностью газа, так и многими сольватационными свойствами жидкости. Сверхкритическое состояние, переход через критическую точку, характерно для всех веществ, в том числе  $H_2O$  и  $CO_2$ .

## **Физико-химические свойства СКФ $H_2O$ и $CO_2$**

Из всех веществ вода претерпевает самые сильные изменения, переходя (при  $T$  более  $374^\circ C$ ,  $P$  более 212 бар) в сверхкритическое состояние (СКФ  $H_2O$ ). Если при нормальном давлении и температуре вода – полярный растворитель, то в сверхкритической воде растворяются почти все органические вещества, она

является неполярным растворителем, те же свойства характерны для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Даже небольшое отклонение температуры и давления вблизи критической точки изменяет физико-химические характеристики воды и углекислого газа как растворителей, поэтому при малейших флуктуациях давления и температуры в такой воде и углекислом газе могут полностью растворяться или, наоборот, осажаться неорганические оксиды и соли, выделяться или растворяться нефть и ее составляющие углеводороды. Именно процессом экстракции объясняется магматическое происхождение нефти. Механизм экстракции нефтяных углеводородов и образование нефти в потоке СКФ на примере  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  Ессентукского и Нагутского месторождений углекислых минеральных вод рассмотрен в работах [1, 2, 8, 9].

Зависимость растворяющей способности СКФ  $\text{H}_2\text{O}$  от параметров состояния в значительной мере обусловлена особым характером и динамикой водородных связей, которые во многом определяют микроструктуру воды и ее уникальные по сравнению с другими жидкостями свойства. Особый, присущий только воде, механизм таких процессов, как растворение и транспорт протонов, является результатом движений молекул в постоянно меняющейся структуре сетки водородных связей [5]. Вода при сверхкритическом давлении и температуре [7] представляет собой смесь двух компонент: 1) газоподобной, по своим свойствам близкой к идеальному газу, состоящей из свободно вращающихся молекул воды, и 2) жидкоподобной, принципиально не отличающейся от обычной воды [7]. Жидкая ( $T = 0\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ ), субкритическая ( $T = 100\text{--}374\text{ }^\circ\text{C}$ ) и сверхкритическая ( $T > 374\text{ }^\circ\text{C}$ ) вода отличаются друг от друга количеством водородных связей между молекулами. Именно водородные связи определяют высокую критическую температуру  $\text{H}_2\text{O}$ , так резко отличающую воду от других гидридов элементов VI группы таблицы Менделеева. Жидкая вода более «жидкая», сверхкритическая – более газоподобная, это фаза не жидкая, но и не газообразная. В физическом смысле это, скорее, микрогетерогенная смесь газо-подобных и жидко-подобных конфигураций молекул воды, быстро сменяющих друг друга. СКФ  $\text{H}_2\text{O}$  хорошо растворяет кислород и органические вещества, включая нефтяные углеводороды. Он является, в отличие от жидкой воды, неполярным растворителем, неорганические соли в нем плохо растворимы. Поэтому СКФ  $\text{H}_2\text{O}$  более опреснен, чем жидкая вода. Являясь основой «гидротермального флюида», т.е. горячего, сильно сжатого водного раствора многих ком-

понентов, СКФ  $\text{H}_2\text{O}$  принимает неперенное участие в важнейших геологических процессах [6]. СКФ  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  являются сильными окислителями металлов, при этом образуются горючие газы  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  и углерод (графит).

Физико-химические свойства СКФ  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в геологической литературе не описаны, хотя участие их в гидрогеологических процессах несомненно. А.Б. Островский и Л.В. Боревский при разработке природной модели Нагутского месторождения углекислых минеральных вод типа «Ессентуки-17», «Ессентуки-4», «Боржомы» называли СКФ  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  водно-газовыми флюидами, поступающими из кристаллического фундамента, не уточняя, что под ними понимается, и не указывая на их свойства. В.А. Всеволожский и Т.А. Киреева [3] при рассмотрении условий образования глубинных маломинерализованных гидрокарбонатных натриевых вод на примере Западной Сибири утверждают, что их формирование обусловлено поступлением эндогенных высокотемпературных газопаровых флюидов в зону седиментогенных рассолов, не поясняя, что они понимают под термином «газопаровой флюид». В.М. Матусевич с коллегами [11], анализируя геологические данные, полученные при бурении Тюменской сверхглубокой скважины (СГ-6) пришли к выводу, что формирование на глубине около 4 км гидрокарбонатных натриевых вод с минерализацией 7,3 г/л, а в интервале глубин 6174–6300 м – с минерализацией около 1 г/л, объясняется с геофлюидодинамических позиций (вертикальное перемещение флюидов), не объясняя термин «флюид».

Наиболее значимыми для понимания физико-химических процессов являются сведения, полученные автором из материалов, размещенных на сайте *iddp.is*, посвященном Исландскому проекту глубокого бурения (*Iceland Deep Drilling Project – IDDP*), целью которого было бурение скважины IDDP-1 глубиной 4–5 км в горячей гидротермальной системе, проверка возможности отбора СКФ из геотермальной системы для нужд геотермальной энергетики.

Скважина IDDP-1 на глубине 2,1 км проникла в расплавленные породы и быстро остывающая магма риолитового состава в виде застывшего обсидианового стекла закупорила нижние 20 м ствола. Пробный выпуск из скважины начался в марте 2010 г., а в 2011 г. устьева температура СКФ  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$  достигла  $410\text{ }^\circ\text{C}$  при давлении 40 бар, что превышает критические точки для перечисленных веществ, кроме воды. Конденсат воды на устье скважины был пресным, кислым, а скважина «курила»

как черный курильщик черным дымом FeS. Химический состав пароводяной смеси на устье скважины *IDDP-1* описан в статье [13].

СКФ углекислого газа являются наиболее изученными в связи с относительно низкими критическими параметрами. Они нашли применение в технологиях сверхкритической экстракции, разделении, концентрировании и хроматографии органических веществ, в том числе металлоорганических веществ.

СКФ  $\text{CO}_2$  – неполярный растворитель, экстрагирует любые неполярные органические вещества, в том числе нефтяные. При переходе в газ в критической точке СКФ  $\text{CO}_2$  выделяет их. Растворяющая способность СКФ увеличивается с ростом  $P$  и  $T$ , чем они выше, тем больший спектр органических, металлоорганических веществ растворяет СКФ. С уменьшением давления уменьшается его плотность и, как следствие, растворяющая способность. Движение СКФ  $\text{CO}_2$  к поверхности земли приводит к уменьшению их плотности, температуры вследствие адиабатического расширения, растворимости экстрагированных веществ. Растворенные в них органические вещества выделяются последовательно по молекулярным массам по мере снижения  $P$  и  $T$  и, как следствие, растворимости, эффект применяется в сверхкритической хроматографии и разделении (очистке) нефтяных углеводородов [12]. Органические лиганды образуют комплексные органические соединения с металлами, экстрагируют их, например, уран, золото, и в форме металлоорганических соединений, растворенных в СКФ  $\text{CO}_2$ , извлекают полезные компоненты отходов [10]. Вероятно, из экстрактов СКФ  $\text{CO}_2$  сформировались месторождения урана гор-лакколитов Бештау и Бык на Кавминводском интрузивно-купольном поднятии.

#### **Физико-химическая модель формирования термогазохимического состава минеральных вод Нагутского месторождения**

Гипотезы формирования термогазохимического состава углекислых соляно-щелочных и щелочных Кавказских минеральных вод представлены в работах [1, 2], в которых дан критический анализ современной изученности проблемы.

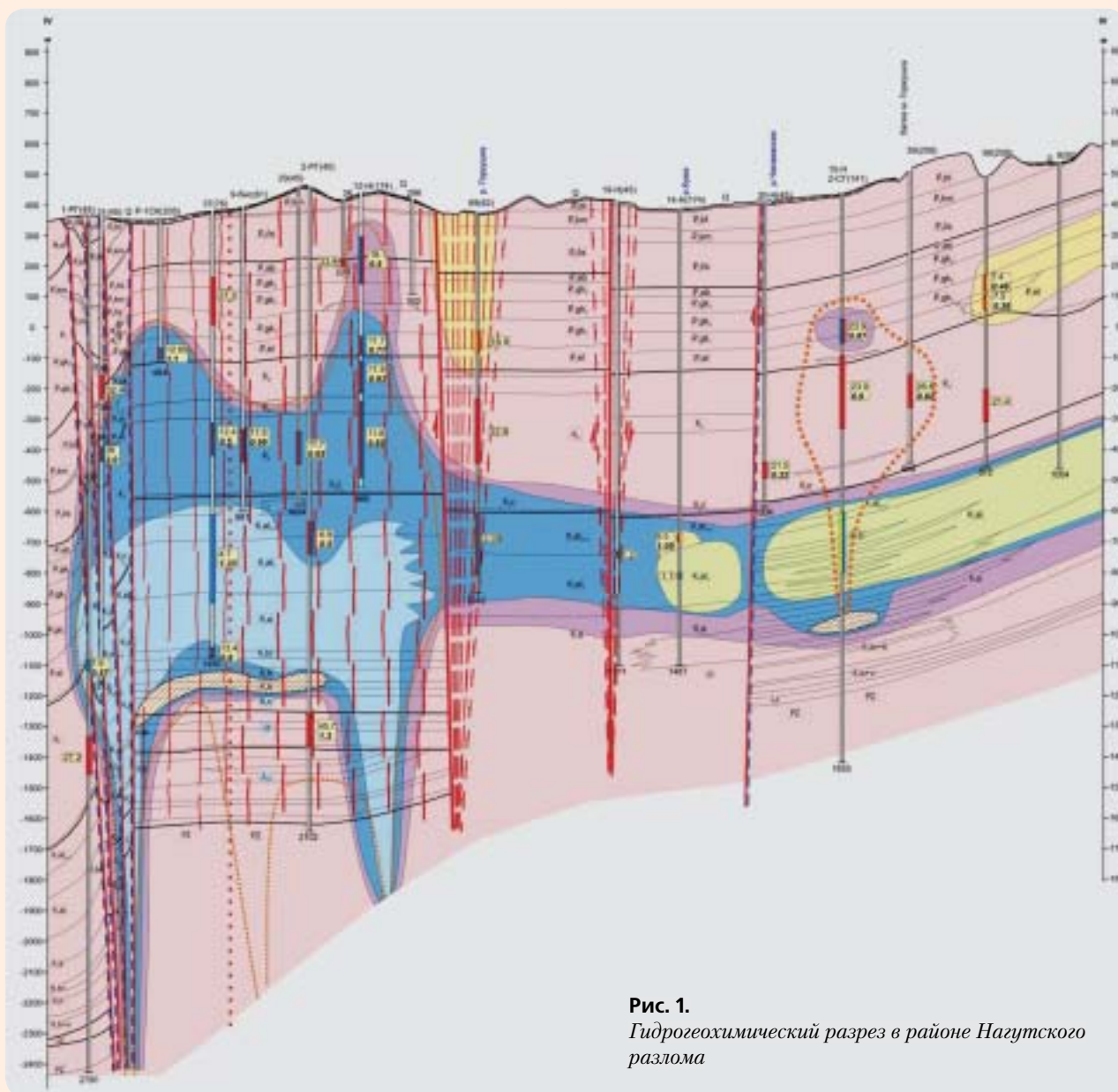
Для Нагутского месторождения углекислых минеральных вод, в развитие идей А.Б. Островского и Л.В. Боровского, в гидрогеологическом разрезе (снизу-вверх) выделяются следующие гидродинамические зоны.

**I.** Зона трещинно-жильного потока СКФ  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , гомологов  $\text{CH}_4$ , кислых газов ( $\text{HCl}$ ,

$\text{H}_2\text{S}$ ), пресной субкритической  $\text{H}_2\text{O}$  в доюрском фундаменте. Выделяется условно, рассматривается по аналогии с Исландской скважиной *IDDP-1*, впервые в мировой практике вскрывшей магматический очаг [13]. Трещинно-жильные каналы субвертикальной миграции перечисленных СКФ связаны с Нагутским разломом (*рис. 1*) и смежными с ними зонами тектонической трещиноватости.

**II.** Зона инъекции СКФ  $\text{CO}_2$  и минерализованной гидрокарбонатной (хлоридно-гидрокарбонатной) субкритической  $\text{H}_2\text{O}$  в юрских отложениях. Ее основным гидродинамическим механизмом является инъекция СКФ  $\text{CO}_2$  и кислой пресной субкритической  $\text{H}_2\text{O}$ , рассоление (обогащение  $\text{NaCl}$ ) по зонам разломов юрских эвапоритов и нейтрализация кислоты карбонатами, ионный обмен (обогащение  $\text{NaHCO}_3$ ).

**III.** Зона залежи СКФ  $\text{CO}_2$  в меловых песчаниках и гравелитах низов апта – верхов баррема. Эта зона связана с трещинно-пластовыми емкостями, располагающимися в термодинамической зоне устойчивости и накопления СКФ  $\text{CO}_2$  в самостоятельной фазе. Аномально высокие устьевые давления (АВПД) в этой зоне связаны с разницей мольных объемов СКФ  $\text{CO}_2$  и газообразного спонтанного  $\text{CO}_2$  при вскрытии залежи скважинами. Скважина выполняет роль емкости-расширителя. За счет саморегулирования этой сложной СКФ-гидродинамической системы здесь поддерживается квазистационарный баланс между поступлениями СКФ  $\text{CO}_2$  из гидродинамической зоны II и их субвертикальной миграцией в зону IV. По мере увеличения давления по некоторым трещинным системам одновременно с восходящей разгрузкой СКФ происходит субгоризонтальный прорыв (гидрогазорасчленение пласта) двух несмешивающихся жидкостей (вода и СКФ  $\text{CO}_2$ ) в газовую залежь, пополняя ее запасы. Зона залежи СКФ  $\text{CO}_2$  является буферной емкостью (ресивером) поступления углекислого газа в вышележащие эксплуатационные водоносные горизонты верхнего мела и палеогена. В пределах Нагутского поднятия зона вскрыта шестью скважинами, по которым притоки газа изменялись от 100–500  $\text{дм}^3/\text{с}$  (скв. 37, 38, 47-бис) до более 1500  $\text{дм}^3/\text{с}$  (скв. 2-РГ, 4-РГ) при минимальных дебитах воды. Давление газа на устье скважин из этих слоев превышали 100–150 атм. и более, до давления выброса бурового снаряда из скважины вследствие аварийного облегчения ствола скважины  $\text{CO}_2$  при его адиабатическом расширении при переходе через критическую точку. При выпусках водо-газовой смеси из скважи-



**Рис. 1.**  
Гидрогеохимический разрез в районе Назутского разлома

ны № 37 на Назутском месторождении и скважины № 137 на Эссентукском месторождении наблюдалось выпадение снега при температуре водогазовой смеси  $-0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  при пластовой температуре  $+55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что указывает на очень сильное адиабатическое охлаждение водогазовой смеси в стволе скважины при переходе СКФ  $\text{CO}_2$  в спонтанный газ.

**IV.** Зона формирования, транзита субвертикальных и субгоризонтальной инжекций (гидроразрыва) термогазлифтных потоков охватывает интервал разреза в пределах гидрогеологического комплекса апт-альбских отложений. В указанной зоне отмечается огромное разнообразие водногазового баланса восходящих термогазлифтных потоков: от почти «чистых» газовых струй СКФ  $\text{CO}_2$  до относи-

тельно слабогазонасыщенных потоков термальных вод. Здесь, наряду с преобладающим транзитом подземных вод и газов по системам тектонических трещин, проницаемых до палеоцен-эоцена и выше, одновременно происходит субвертикальная и субгоризонтальная инжекция углекислого флюида и воды, проникающих из-под пластовой залежи подземных вод в апт-альбский гидрогеологический комплекс по трещинным системам, затухающим в верхне-среднеальбской части гидродинамического разреза. Инжекция СКФ  $\text{CO}_2$  и кислой пресной субкритической  $\text{H}_2\text{O}$  по зонам разрывных нарушений происходит не постоянно, а ритмами (по типу гейзера) по мере возрастания давления до давления, превышающего давление гидроразрыва пласта.

**V.** Зона субпластовой инъекции СКФ  $\text{CO}_2$  и слабоминерализованной  $\text{H}_2\text{O}$  в пределах Нагутского поднятия охватывает разрез верхне-мелового и эльбурганского гидрогеологических комплексов. Интенсивность инъекционного процесса в пределах разных частей (слившихся инъекционных куполов) (рис. 1) весьма различна и определяется гидродинамическими параметрами. Так, вне зоны Нагутского поднятия кровля инъекционных куполов обычно локализуется уже в нижнепалеоценовом гидрогеологическом комплексе, а их пьезометрические амплитуды существенно ниже, чем на севере и востоке мегакупола. В этой зоне, наряду с частичной субпластовой инъекцией СКФ  $\text{CO}_2$  и слабоминерализованной  $\text{H}_2\text{O}$ , поступающих из альб-аптского гидрогеологического комплекса, определенный его объем транзитно трансформируется по трещинным системам в вышележащую гидродинамическую зону, достигая земной поверхности.

**VI.** Зона трещинно-жильной разгрузки естественных ресурсов подземных вод инъекционных куполов в плиоцен-четвертичные отложения и в зону экзогенной трещиноватости эоцен-нижнемиоценовых пород.

### Выводы

Применительно к Нагутскому месторождению углекислых минеральных вод можно утверждать, что из магматического очага, связанного с Кавминводским интрузивно-купольным поднятием, по оперяющим Нагутскую зону разрывным нарушениям и смежными с ними зонам тектонической трещиноватости из кристаллического фундамента, сложенного метаморфическими и магматическими горными породами, поступают СКФ  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  через слабопроницаемые юрские эвапориты. Они являются т.н. «коренной струей» и одной из составляющих ресурсной базы месторождения, определяющей формирование ее термогазохимического состава. ●

### Литература

1. Абрамов В.Ю., Вавичкин А.Ю. Особенности формирования термогазохимического состава минеральных вод Эссентукского месторождения // Разведка и охрана недр. 2010. № 10. С. 27–32.
2. Абрамов В.Ю., Боровский Б.В., Лизогубов В.А., Язвин А.Л. Новый взгляд на формирование ресурсов и термогазохимического состава углекислых минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений. Труды Всероссийской конференции с участием иностранных ученых. Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Томск. 2012. С. 288–192.
3. Всеволожский В.А., Киреева Т.А. Влияние глубинных газопаровых флюидов на формирование состава пластовых вод нефтегазовых месторождений // Вестник Московского университета. Серия Геология. 2010. № 3. С. 57–62.
4. Гумеров Ф., Яруллин Р. Сверхкритические флюиды и СКФ-технологии // The Chemical Journal. 2008. Октябрь. С. 26–30.
5. Гурина Д.Л. и др. Водородные связи в суб- и сверхкритической воде вблизи кривой насыщения: топологический аспект // Вестник ТГТУ. 2010. Т. 16. № 4. С. 848–857.
6. Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В. Сверхкритическое состояние воды // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2007. № 2. С. 5–19.
7. Кириллов П.Л., Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г. О структуре воды в области сверхкритических параметров. Тезисы доклада X российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. Секция термодинамические свойства. Казанский ГТУ. 2007. С. 33–34.
8. Лившиц С.Х. Механизм образования нефти в сверхкритическом потоке глубинных флюидов // Вестник РАН. 2009. Т. 79. № 3. С. 261–265.
9. Лившиц С.Х., Чалая О.Н. Возможный механизм образования нефти в потоке сверхкритического флюида на примере диоксида углерода // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2010. № 2. С. 44–55.
10. Мясоедов Б.Ф., Куляко Ю.М., Шадрин А.Ю., Самсонов М.Д. Сверхкритическая флюидная экстракция радионуклидов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2007. № 3. С. 5–24.
11. Матусевич В.М., Курчиков А.Р., Ковяткина Л.А. Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 85-летию А.А. Карцева / Современная гидрогеология нефти и газа. Фундаментальные и прикладные вопросы. М. 2010. С. 55–61.
12. Самедова Ф.И., Рашидова С.Ю., Касумова А.М., Кулиев Н.А. Очистка нефтей и их тяжелых остатков от асфальтенов и металлов сверхкритической флюидной экстракцией с использованием диоксида углерода // Сверхкритические флюиды, теория и практика. 2008. № 2. С. 52–57.
13. Hangx S.J.T. Subsurface mineralization: Rate of  $\text{CO}_2$  mineralization and geomechanical effects on host and seal formations. Behaviour of the  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  system and preliminary mineralization model and experiments. HPT Laboratory, Department of Earth Sciences Utrecht University, 2005, 55 с.
14. Halldor Armannsson. IDDP. The Chemistry of the Krafla Geothermal System in Relation to the IDDP Well. Proceedings World Geothermal Congress 2010. Bali, Indonesia, pp. 1–5.