

ГЕОЛОГІЯ, РОЗВІДКА ТА ПРОМИСЛОВА ГЕОФІЗИКА НАФТОВИХ І ГАЗОВИХ РОДОВИЩ

УДК 550.424

МОДЕЛЮВАННЯ ОСАДЖЕННЯ КРЕМНЕЗЕМУ НА КАРБОНАТНИХ ПОРОДАХ

Г.Н. Азроян, Н.В. Журавель, Т.І. Луцишин, С.А. Непеляк,
А.Я. Хомин, С.С. Думенко, Ю.В. Крикливий

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (0342) 504761,
e-mail: tog@nimg.edu.ua

Змодельовано процес осадження із водних розчинів мономерного кремнезему на поверхню карбонатів (вапняків і доломітів). Параметри експерименту максимально наближені до термодинамічних умов приповерхневої зони земної кори, зокрема кір вивітрювання. Наводяться порівняльні характеристики процесів для карбонатів різного хімічного та гранулометричного складу і розчинів із різною вихідною концентрацією мономерного кремнезему та рН. Осадження на поверхні карбонатів сполук вільного кремнезему контролювалося щоденним хімічним аналізом вихідного розчину і фільтрату та підтверджене рентгеноструктурним аналізом (зафіксоване утворення низькотемпературного кварцу). Встановлено, що осадження SiO_2 відбувається на поверхні карбонатів різного хімічного складу, але певного зв'язку інтенсивності процесу осадження з їх гранулометричним складом та рН вихідного розчину не прослідковується. Накопичення кремнезему періодично змінюється його виносом; при цьому у часі ці процеси не мають певної закономірності. Отримані для приповерхневої зони дані дозволяють виконувати термодинамічні розрахунки швидкості осадження кремнезему на карбонатах і породах із карбонатним цементом в умовах пластів, що знаходяться на більших глибинах за підвищених тисків і температур.

Ключові слова: експериментальні дослідження, кори вивітрювання, кварц, силікати, карбонати, кремнезем, міграція розчинів, геохімічний бар'єр.

Смоделирован процесс осаждения из водных растворов мономерного кремнезема на поверхность карбонатов (известняков и доломитов). Параметры эксперимента максимально приближены к термодинамическим условиям приповерхностной зоны земной коры, в том числе кор выветривания. Приводятся сравнительные характеристики процессов для карбонатов различного химического и гранулометрического состава и растворов с разной исходной концентрацией мономерного кремнезема и рН. Осаждение на поверхности карбонатов соединений свободного кремнезема контролировалось ежедневным химическим анализом исходного раствора и фильтрата и подтверждено рентгеноструктурным анализом (зафиксировано образование низкотемпературного кварца). Установлено, что осаждение SiO_2 происходит на поверхности карбонатов разного химического состава, но не прослеживается определенная связь интенсивности процесса осаждения с их гранулометрическим составом и рН исходного раствора. Накопление кремнезема периодически сменяется его выносом, при этом во времени эти процессы не имеют определенной закономірности. Полученные для приповерхностной зоны данные позволяют проводить термодинамические расчеты скорости осаждения кремнезема на карбонатах и породах с карбонатным цементом в условиях пластов, находящихся на больших глубинах при повышенных давлениях и температурах.

Ключевые слова: экспериментальные исследования, коры выветривания, кварц, силикаты, карбонаты, кремнезем, миграция растворов, геохимический барьер.

There has been modeled the process of sedimentation of monomeric silica from water solutions on the surface of carbonate rocks (limestones and dolomites). The parameters of the experiment are maximally close to the thermodynamic conditions of the near-surface zone of the crust, in particular weathering crusts. Herein are provided the comparative characteristics of the processes for carbonates of different chemical and granulometric

composition and solutions with different initial concentration of monomeric silica and pH. Sedimentation of free silica substances on the surface of carbonates was controlled by every day chemical analysis of the initial solution and filtrate and confirmed by the X-ray structural analysis (was recorded formation of low temperature quartz). There was established that sedimentation of SiO₂ occurs on the surface of the carbonates of different chemical composition, but there is no certain connection between the intensity of sedimentation process and granulometric composition and pH of the initial solution. The concentration of silica changes from time to time by its return, at the same time these processes do not have certain regularity. The received data for the near-surface zone of the crust will enable to do thermodynamic calculations of silica sedimentation speed on carbonates and rocks with carbonate cement in strata conditions that are located at greater depths under increased pressures and temperatures.

Key words: experimental research, weathering crusts, quartz, silicates, carbonates, silica, migration of solutions, geochemical barrier.

Міграція водних розчинів у земній корі є дуже розповсюдженим явищем і відбувається вона у напрямку від поверхні землі до глибоких надр, а оскільки всі поверхневі і пластові води містять певну кількість розчинених сполук та кремнезему, це призводить до зміни речовинного і мінерального складу вмшуючих порід. Цікавість, яку викликає цей процес, пов'язана із окремненням карбонатів та порід із карбонатним цементом, оскільки це зумовлює не тільки зміну їх речовинного складу, але й зменшення тріщинуватості, кавернозності і порового простору і, як наслідок, колекторських властивостей.

У гірських породах кремнезем зустрічається у вигляді так званої зв'язаної та вільної форм. Зв'язаний кремнезем є складовою залізо-магнезіальних силікатів та алюмосилікатів - солей кремнекисневої кислоти, що містять радикал [SiO₄]. Вільний кремнезем представлений мінералами групи кварцу із загальною формулою SiO₂, серед яких виділяють кристалічну, приховано-кристалічну і аморфну форми цієї сполуки; крім того, розрізняють α, β і γ модифікації кварцу і високо- та низькотемпературні форми цього мінералу.

У наземних і підземних водах кремнезем присутній у вигляді дійсних і колоїдних розчинів. У дійсних розчинах він представлений мономерною і димерною (α, β) формами, а у колоїдних – полімерною (γ) формою. Вміст кремнезему коливається від 0,1-5 мг/л у морській воді до 120-140 мг/л у пластових водах і в зоні гіпергенезу, а зрідка його вміст може перевищувати 200 мг/л [1, 2]. Причинами такої розбіжності є різна розчинність мінералів групи кварцу та силікатів, кліматичні умови, термодинамічна обстановка тощо. Американськими і японськими хіміками було встановлено, що розчинність аморфного кремнезему визначається законом полімеризації і деполімеризації: при pH < 9, вмісті 100-140 мг/л і температурі 25 °C він знаходиться в дійсному розчині, а при pH > 9 ортокремнієва кислота дисоціює і дійсна розчинність зростає. Якщо вміст кремнезему перевищує 140 мг/л (при pH < 9 та за температури 25 °C) надмірний кремнезем утворює полімери, що присутні у розчині разом із мономерами. Розбавлення розчину до вмісту кремнезему 120 мг/л призводить до деполімеризації, але це справедливо для розчинів, що знаходяться у рівновазі. Водночас така рівновага встановлюється дуже повільно [3, 4] і тому у свіжому розчині вміст мономерного кремнезему може пе-

ревищувати 140 мг/л. Розчинність кристалічного кремнезему майже на порядок нижча, ніж аморфного. Так, розчинність халцедону становить 22-34 мг/л, а кварцу 7-14 мг/л при 25 °C [3, 5, 6].

На розчинність кремнезему також впливають іони Al³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Na⁺ тощо. Дослідженнями встановлено, що розчинність гелів кремнезему в розчинах NaCl, MgCl₂, CaCl₂, MgSO₄ за концентрації цих солей 0,2N і вище знижується; разом із тим наявність в розчинах іонів F, Cl, CO₃²⁻ сприяє руйнуванню полімерів кремнезему і утриманню його у розчині [4, 5, 6, 7, 8].

Як видно із огляду, на розчинність кремнезему впливає багато факторів. Отже, досліджуючи природні геохімічні процеси, слід враховувати особливості мінерального і хімічного складу порід, що піддаються окремненню, води, термодинамічну обстановку тощо.

Для вивчення мінералів групи кремнезему та форм перебування його у розчинах особливе значення мали експериментальні роботи з вилуговування кремнезему із силікатних порід, його перенесення водними розчинами та осадження як у вигляді мінералів групи кварцу, так і гідросилікатів, характерних для екзогенної обстановки. Разом із тим, моделі експериментальних робіт тільки у загальних рисах відповідали природним умовам: вміст кремнезему у розчинах, його форми, швидкість фільтрації та температура набагато перевищували параметри, характерні для природних умов [9, 10, 11]. Крім того, не проводився щоденний аналіз фільтрату, що, в свою чергу, не дало змоги встановити характер проходження цього процесу у динаміці [12, 13, 14].

Пріоритетним завданням нашого дослідження було встановлення можливості осадження кремнезему із мономерного розчину (активної форми кремнезему) в змодельованих умовах, максимально наближених до природних.

Щоденний хімічний аналіз вихідного розчину та фільтрату в умовах, максимально наближених до природної термодинамічної обстановки при поверхневої зони, виконувався з метою визначення закономірностей та динаміки цього процесу.

Мета досліджень:

– встановлення можливості осадження на карбонатах (вапняках і доломітах) кремнезему із мономерних розчинів;

Таблиця 1 – Хімічний склад карбонатів

Порода	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	FeO	NaO ₂	K ₂ O	MnO	CaO	MgO	H ₂ O	в.п.п.
вапняк 1	2	0,5	0,01	н.о.	н.о.	0,25	0,05	0,21	0,03	54,61	0,56	н.о.	42,16
вапняк 2	2,8	3,1	0,15	0,02	0,07	1,47	0,46	0,36	0,07	40,86	7,61	0,10	41,90
доломіт 1	5,5	н.в.	н.в.	н.в.	0,10	н.в.	0,05	0,05	0,02	29,46	19,96	н.в.	43,5
доломіт 2	2,4	н.в.	н.в.	0,06	н.о.	н.о.	0,05	0,11	0,01	29,97	21,28	н.о.	45,31

– вивчення ролі концентрації монодикремнієвих кислот (α , β форми) при постійному рН вихідного розчину у окремненні порід. За оптимальні параметри розчину прийняті: кислотність рН=3 та вміст кремнезему – 30 і 60 мг/л [10]. При цьому склад кремнієвих кислот є постійним (мономер-димерний), а рН=3 наближається до нижньої межі у природних водах [11, 12];

– визначення впливу складу карбонатів на швидкість окремнення порід. Враховуючи меншу розчинність силікату магнію, передбачалося, що окремнення інтенсивніше проходитиме на доломітах;

– встановлення залежності інтенсивності окремнення від розміру активної поверхні карбонатів (від розміру фракцій);

– встановлення часу стабілізації чи припинення процесу.

Робочі установки були виготовлені з полімерних матеріалів без застосування скляних деталей, щоб уникнути потрапляння до розчину неконтрольованої кількості кремнезему. Модель установки наводиться на рисунку 1. Зверху кріпиться ємність з вихідним розчином (1), який подається через трубку (2) з регулюючим гвинтом (3) на поверхню зразка. Зразок поміщається у ємність (4) з отвором у дні, крізь який фільтрат поступає у приймальну ємність (5). У зразках із підстеляючим шаром карбонату між шлаком і карбонатом вкладався фільтрувальний папір щоб запобігти їх перемішуванню.

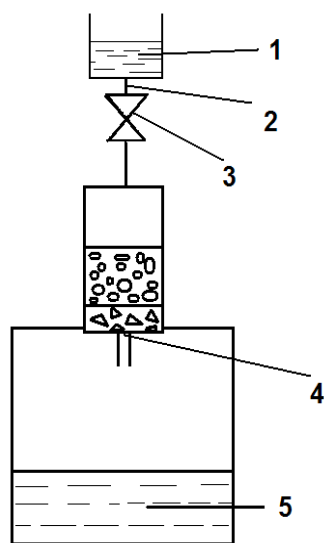


Рисунок 1 – Схема робочої установки

Робочі розчини кремнієвої кислоти готувалися із метасилікату натрію Na₄SiO₄·24H₂O х.ч. Розчини із заданими концентраціями 30 мг/л та 60 мг/л підкислювались при ретельному перемішуванні концентрованою соляною кислотою HCl для встановлення обраного для експерименту рН, яке відповідало рН природних вод, а, з іншого боку, виключало полімеризацію розчинів. Контроль за рН здійснювався лабораторним рН-метром. Концентрація кремнієвої кислоти у вихідних розчинах і фільтратах щоденно визначалася за синім кремнієво-молібденовим комплексом фотоелектроколориметричним методом [1, 4, 3]. Швидкість фільтрації становила 60 мг/л, тривалість кожного циклу експерименту на першому етапі становила 10 діб, а в подальшому, на другому етапі, для вивчення динаміки процесу тривалість циклів подовжена до 100 діб.

Критерієм відбору зразків карбонатів для експерименту був низький вміст у їх складі кремнезему. Для роботи були обрані зразки вапняку і доломіту, хімічний склад яких наводиться в таблиці 1.

Зразки карбонатів були подрібнені до розмірів 8-10 мм (крупна фракція) і 1,6-0,63 мм (дрібна фракція). Подрібнені зразки поміщалися у пластмасові ємності діаметром 45 мм, при цьому висота стовпчиків порід різного складу і фракцій підбиралася однаковою (5 см).

На першому етапі експерименту перевірявся вплив на проходження процесу окремнення концентрації мономерного кремнезему. Для цього зразки вапняків і доломітів обох фракцій оброблялися розчинами кремнезему із рН=3 і концентрацією 30 мг/л та рН=3 і концентрацією 60 мг/л упродовж 10 діб із щоденним аналізом фільтрату на вміст кремнезему. Результати аналізів наведені у таблицях 2 і 3 та ілюструються графіками на рис. 2 і 3.

Після цього циклу, в якому підтвердилося осадження кремнезему із мономерних розчинів різної концентрації, були проведені дослідження із впливу на процес осадження рН вихідних розчинів. Були додатково проведені чотири цикли експерименту тривалістю 10 діб кожний із розчинами з концентрацією SiO₂=60 мг/л і рН = 4, 5, 6, 7. Згідно з отриманими даними, які тут не наводяться, осадження SiO₂ відбувається при кожній із вказаних величин рН.

З наведених результатів були зроблені такі попередні висновки:

Таблиця 2 – Результати щоденного аналізу фільтрату розчину кремнезему із рН=3 і концентрацією SiO₂ 30 мг/л

Порода	Кількість SiO ₂ , осадженого упродовж доби										Сумарне осадження, мг
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
вапняк 1 крупний	2,22	-1,79	3,29	-0,81	0	0,85	1,58	3,49	2,22	0,87	11,92
вапняк 1 дрібний	2,22	-3,59	-2,10	0	0,56	3,76	5,11	4,21	0,34	0,58	11,11
вапняк 2 крупний	0,412	-0,31	0,581	-0,34	0	0,214	0,211	0,012	0,312	-0,01	1,19
вапняк 2 дрібний	0,421	-0,62	-0,28	-0,53	-0,24	0,151	0	0,452	0,387	0,021	-0,238
доломіт 1 крупний	0,132	0,05	0,001	0,112	0,408	0,765	0,992	0	0	-0,02	2,44
доломіт 1 дрібний	0,113	-0,02	-0,23	-0,05	0,232	0,243	0,473	0	0,01	0,27	0,909
доломіт 2 крупний	0,39	-0,02	0,9	2,52	0,10	0,10	4,42	3,08	0,95	1,95	14,39
доломіт 2 дрібний	1,99	0,04	0	0	2,54	3,75	6,98	2,01	0	-0,14	14,87

Таблиця 2 – Результати щоденного аналізу фільтрату розчину кремнезему із рН=3 і концентрацією SiO₂ 30 мг/л

Порода	Кількість SiO ₂ , осадженого упродовж доби										Сумарне осадження, мг
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
вапняк 1 крупний	0,64	0,16	2,57	1,01	2,07	0,23	1,31	0,52	-1,46	0,59	8,94
вапняк 1 дрібний	0,74	0,33	0,91	1,07	1,07	-1,72	0,94	0	0,81	2,39	5,77
вапняк 2 крупний	0,245	0,073	0,059	0,222	-0,40	0,180	0,665	0,385	0	0,955	2,384
вапняк 2 дрібний	0,078	0,174	0,65	0	-0,59	0,384	-0,15	0	0,251	0,475	0,77
доломіт 1 крупний	0,40	0,11	0,082	0,13	0,014	1,565	0,405	0,407	0,245	-0,05	3,308
доломіт 1 дрібний	0,622	0,107	0,446	0,41	0,217	0,945	0,742	0,77	0,81	0	5,069
доломіт 2 крупний	3,04	0,12	0,39	0,91	1,21	0,84	0,72	2,06	3,32	0	12,52
доломіт 2 дрібний	2,08	3,96	0,36	0,63	1,88	0,84	0,23	2,71	0,97	0,78	12,50

– підтвержене припущення, що на доломітах процеси окремніння проходять інтенсивніше, ніж на вапняках;

– осадження кремнезему на карбонати відбувається інтенсивніше при концентрації 30 мг/л, ніж при концентрації 60 мг/л;

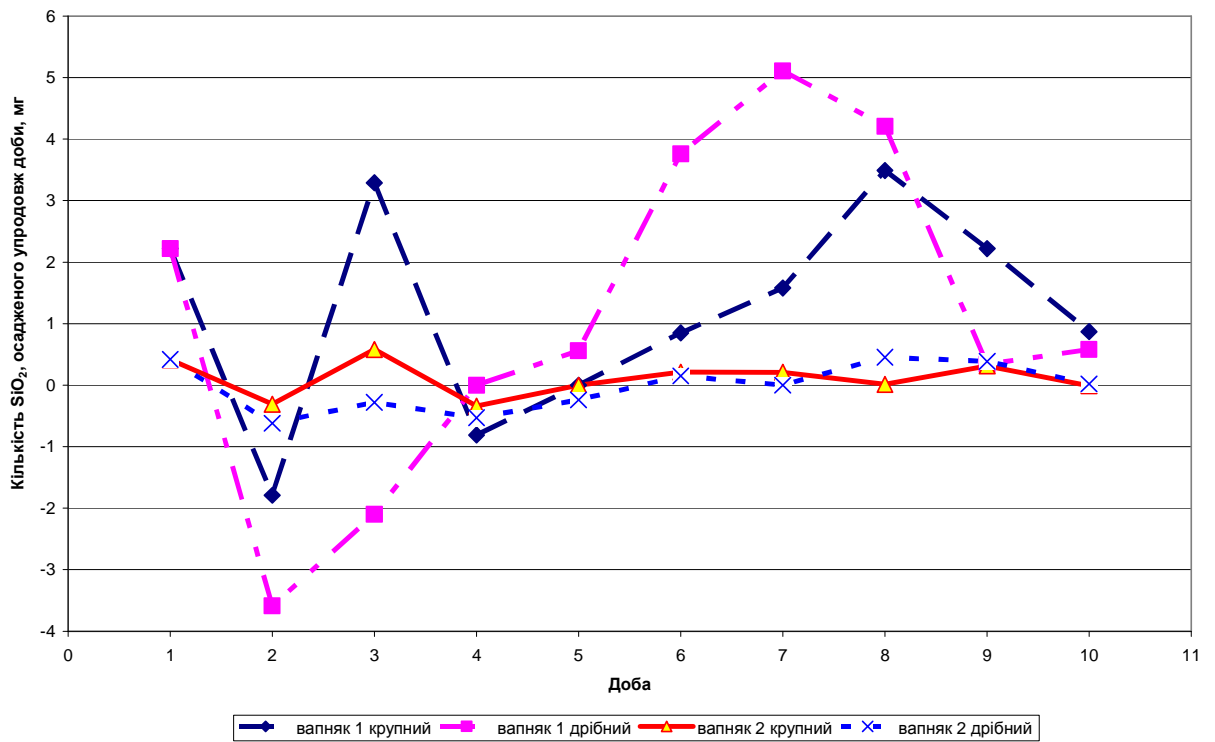
– розмір фракцій карбонатів практично не впливає на кількість осадженого кремнезему, а іноді, як у випадку вапняку, на поверхні дрібної фракції осідає менша кількість кремнезему, ніж на поверхні крупної фракції;

– осадження кремнезему відбувається нерівномірно, без певної закономірності, а іноді змінюється процесом його винесення із поверхні зразка;

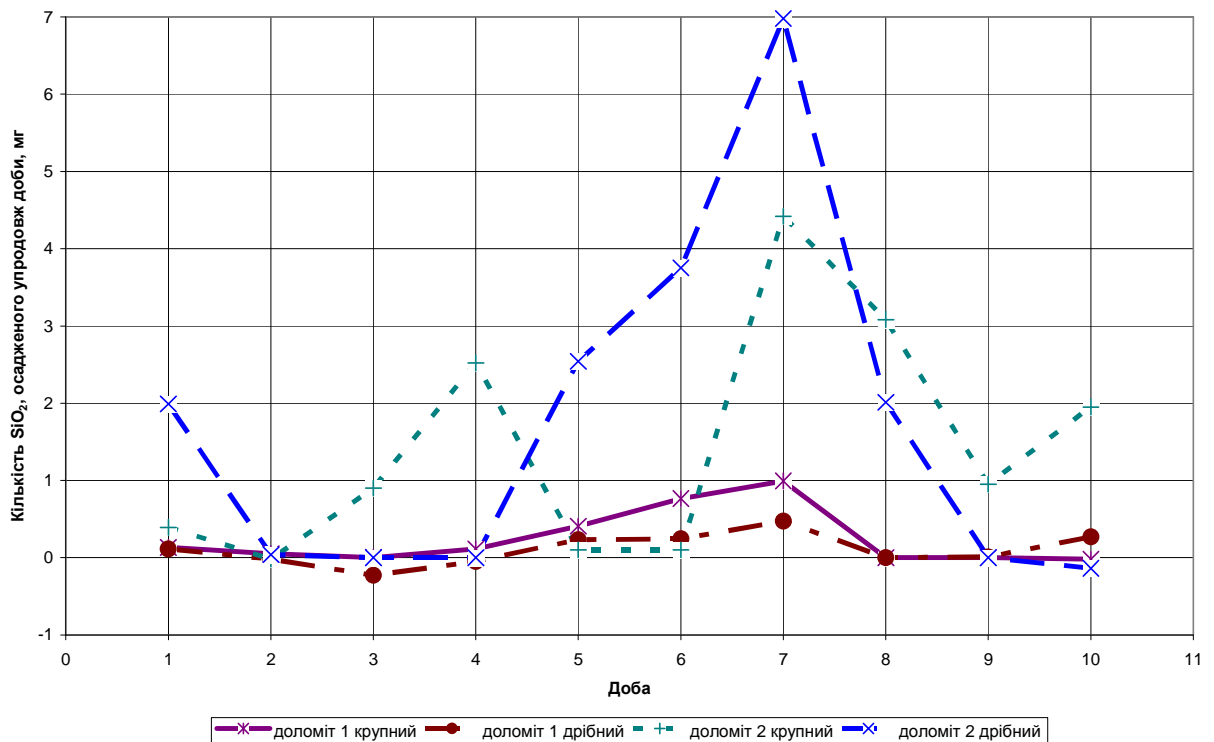
– осадження кремнезему відбувається із розчинів з різним вихідним рН, яке в діапазоні

кислий – нейтральний не впливає на інтенсивність процесу.

При розробці методики проведення експерименту вважалось, що осадження кремнезему спочатку проходить інтенсивно, а з часом уповільнюватиметься і зовсім припиняться. Отже, планувалася тривалість кожного циклу експерименту впродовж 10 діб. Отримані результати спростували таке уявлення, тому для встановлення терміну, необхідного для стабілізації процесу і припинення осадження кремнезему, був проведений додатковий цикл досліджень. Вихідними параметрами були обрані: розмір фракцій карбонатів – крупний і дрібний, висота стовпчиків породи – 50 мм, концентрація розчину кремнезему – 60 мг/л, рН=3. Параметри концентрації та рН вихідного розчину



а)



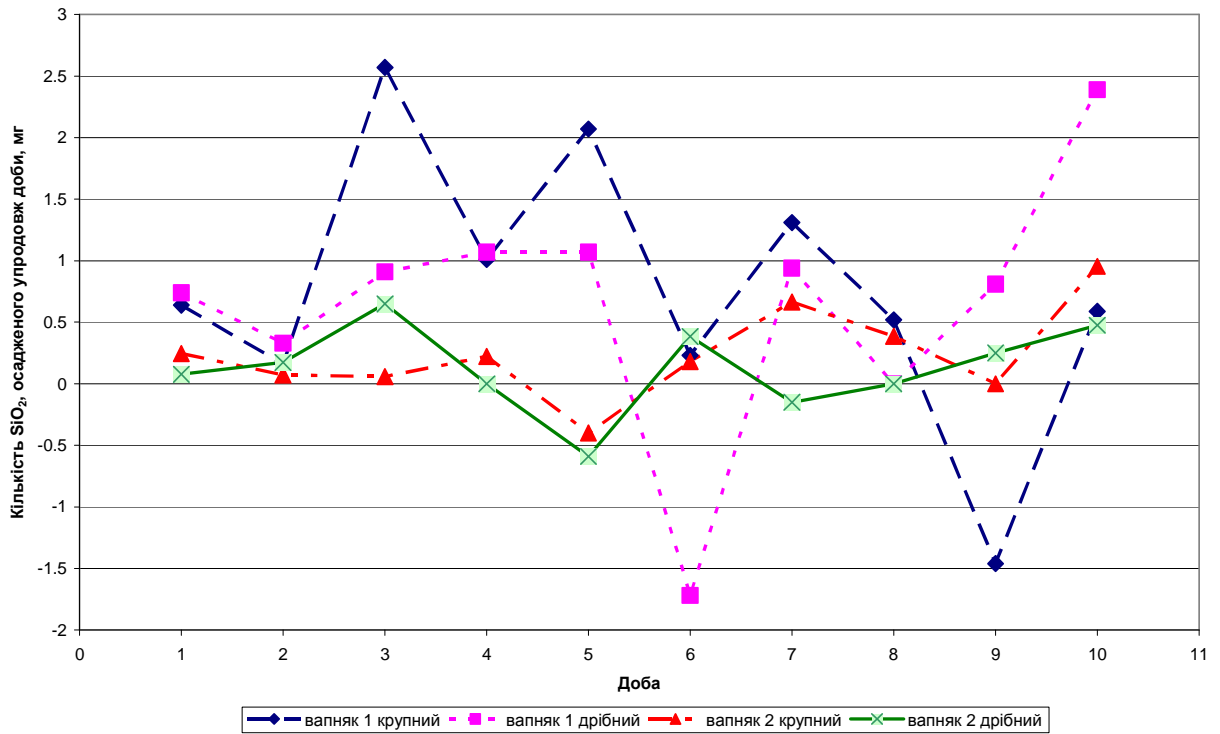
б)

Рисунок 2 – Кількість осадження кремнезему на карбонатах упродовж десяти діб при концентрації кремнезему у вихідному розчині 30 мг/л

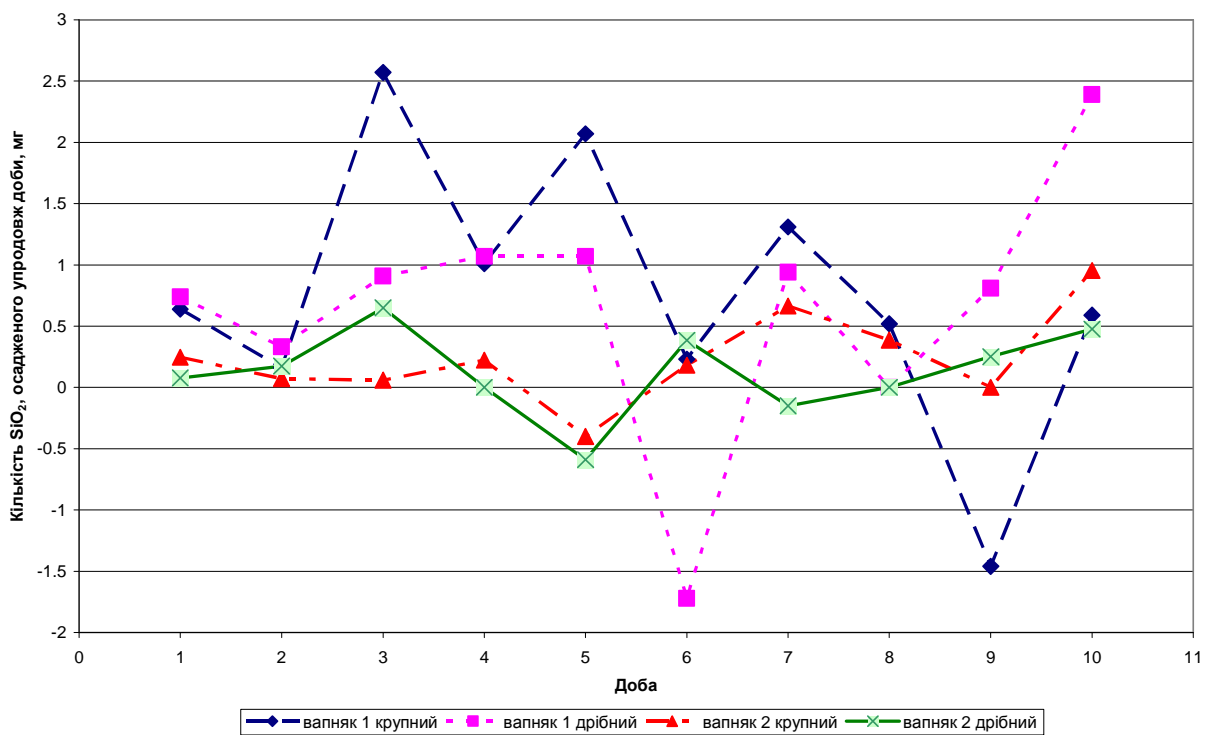
обрані, виходячи із найменшої можливості полімеризації кремнезему саме за таких величин.

Фільтрат кожні 10 днів збирався і аналізувався на вміст SiO_2 . Обробка зразків повинна була тривати до повного припинення осаджен-

ня кремнезему. Для продовження роботи були обрані зразки вапняку №1 і доломіту №2, оскільки вони містили менше домішок кремнезему і глинистих мінералів, що, як ми вважали, зу-



а)



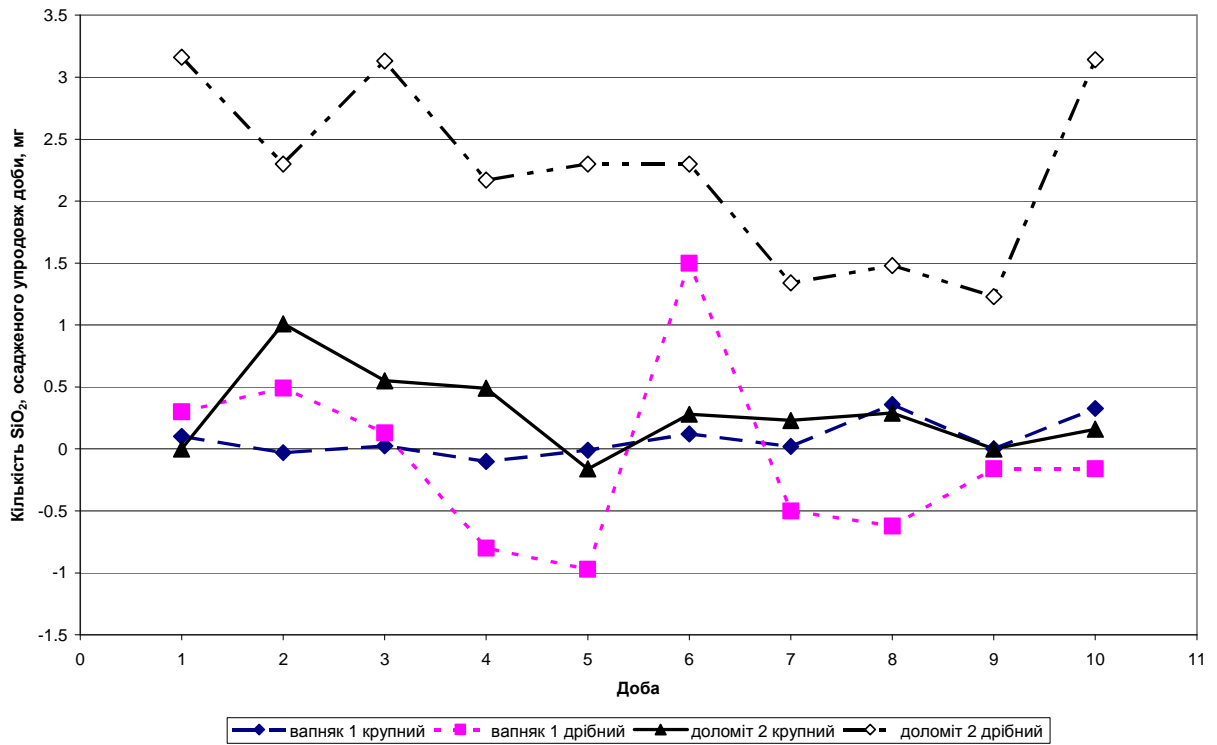
б)

Рисунок 3 – Кількість осадження кремнезему на карбонатах упродовж десяти діб при концентрації кремнезему у вихідному розчині 60 мг/л

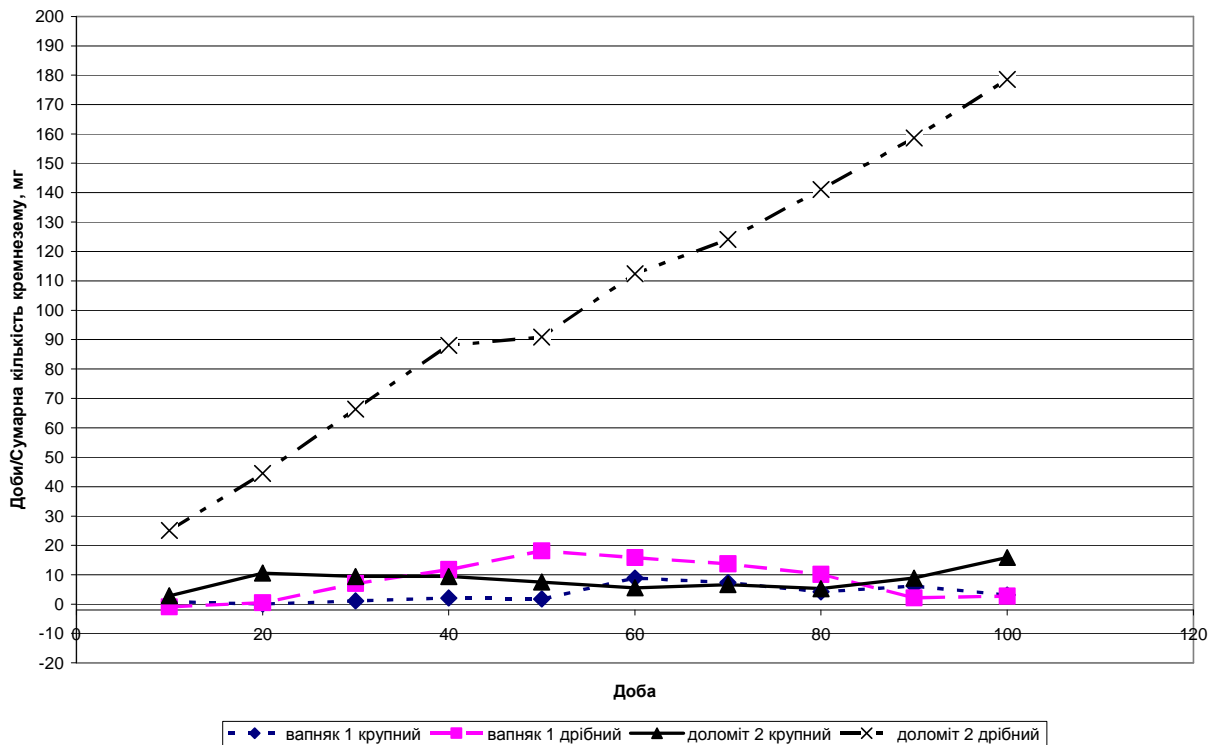
мовлювало збільшення кількості кремнезему у фільтраті відносно вихідного вмісту.

Дослідження тривали 100 діб, але стабілізації процесу не відбулося. Для порівняння характеру проходження процесу осадження із по-

передніми циклами, результати щоденних аналізів фільтрату за перші 10 діб цього циклу наводяться в таблиці 4 і ілюструються графіком (рис. 4, а). Дані із сумарного накопичення кремнезему на поверхні карбонатів кожні 10 діб



а)



б)

Рисунок 4 – Осадження кремнезему на карбонатах упродовж десяти діб (а) та сумарне накопичення упродовж ста діб (із щоденним аналізом) (б), мг

наводяться у таблиці 5 і ілюструються графіком (рис. 4, б).

Результати із продовженого до 100 діб експерименту дозволили дещо змінити уяву про перебіг процесу окремніння відносно попередніх висновків:

– доведеним фактом є осадження кремнезему із мономерних розчинів на карбонатному бар'єрі;

– упродовж тривалого часу (100 діб) стабілізації чи завершення досліджуваного процесу не відбувається;

Таблиця 4 – Осадження кремнезему концентрацією SiO₂ 60 мг/л упродовж 10 діб, мг

Порода	Кількість SiO ₂ , осадженого упродовж доби										Сумарне осадження, мг
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
вапняк 1 крупний	0,101	-0,03	0,025	-0,10	-0,01	0,121	0,02	0,358	0	0,327	0,812
вапняк 1 дрібний	0,30	0,49	0,13	-0,80	-0,97	1,50	-0,50	-0,62	-0,16	-0,16	-0,94
доломіт 2 крупний	0	1,01	0,55	0,49	-0,16	0,28	0,23	0,29	0	0,16	2,85
доломіт 2 дрібний	3,16	2,30	3,13	2,17	2,30	2,30	1,34	1,48	1,23	3,14	25,05

Таблиця 5 – Сумарне осадження кремнезему концентрацією SiO₂ 60 мг/л упродовж 100 діб (із щоденним аналізом), мг

Порода	Доби/Сумарна кількість кремнезему, мг									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
вапняк 1 крупний	0,812	0,05	1,085	2,10	1,75	8,85	7,31	4,21	6,11	3,13
вапняк 1 дрібний	-0,94	0,475	7,01	11,78	18,15	15,79	13,72	10,12	2,14	2,71
доломіт 2 крупний	2,85	10,57	9,47	9,41	7,57	5,6	6,66	5,31	8,89	15,91
доломіт 2 дрібний	25,05	44,46	66,38	88,04	90,88	112,38	124,13	141,10	158,68	178,52

– процес взаємодії карбонатів з розчином моно- та димерного кремнезему проходить неперервно. Періоди нагромадження кремнезему змінюються короткотривалими періодами припинення осадження, а іноді й винесення;

– циклічність «накопичення – винесення – накопичення» не має чіткої часової закономірності;

– на доломітах процес осадження кремнезему протікає активніше, ніж на вапняках, що узгоджується з експериментальними даними Н.М. Резапової [4, 5]. Збільшення кількості кремнезему у фільтраті порівняно з вихідним розчином (крім винесення його із глин, що розкладаються) може бути пов'язане із змиванням і винесенням осадженого на карбонатах кремнезему;

– для доломіту розмір фракції суттєво впливає на кількість осадженої речовини: на дрібній фракції осадження йде активніше; для вапняків розмір фракції не має суттєвого значення.

Хід експерименту контролювався хімічними методами. Це дозволило попередньо зробити певні висновки щодо механізму перетворень у гірських породах під впливом міграції через них природних вод, які вимиватимуть певні елементи і сполуки і переноситимуть їх у інші ділянки внаслідок вертикальної та горизонтальної міграції. Якщо на шляху цих природних розчинів трапляються породи, що можуть стати геохімічним бар'єром, то розчинені компоненти будуть осідати на цьому бар'єрі. Згідно із теоретичними міркуваннями [2, 5, 10, 13], при осадженні кремнезему із розчинів, що містять

незначну кількість іонів інших елементів, на поверхні карбонатів будуть осаджуватись мінерали групи кремнезему. Враховуючи пересиченість розчину відносно кристалічного кремнезему (кварцу, халцедону) і недосиченість відносно аморфного кремнезему (опалу), передбачалося, що кремнезем буде осаджуватись у вигляді низькотемпературного кварцу. Якщо ж вміст у розчині іонів інших елементів значний і зіставляється із вмістом кремнезему, то, згідно з твердженням Ж.Мілло, на карбонатах повинні осаджуватись глинисті мінерали.

Для підтвердження теоретичних міркувань, крім результатів хімічного аналізу необхідно було встановити мінеральний склад осадів, що утворились на карбонатах. Для цього був проведений рентгеноструктурний аналіз ДРОН-3 у CuK α випромінюванні. Для зменшення впливу β -випромінювання використовувався диференціальний фільтр. Дослідження проводились у діапазоні кутів 2 θ 5-1000, з кроком 0,050. Час експозиції становив 10с. Отримані рентгенограми наведені на рисунку 5. Аналіз отриманих структурних максимумів показав, що основним компонентом у досліджуваних зразках є Ca(CO₃)₂ з вмістом 70-90%. На цих дифракційних кривих спостерігається незначний вміст кремнезему. Оскільки SiO₂ містилось невелика кількість, тому встановити, до якої структурної модифікації належить дана фаза, складно. Кремнезем може перебувати у двох модифікаціях: високотемпературного та низькотемпературного кварцу. Відмінність між цими модифікаціями дуже незначна і за даних умов експерименту визначити неможливо. Для прецизійного визна-

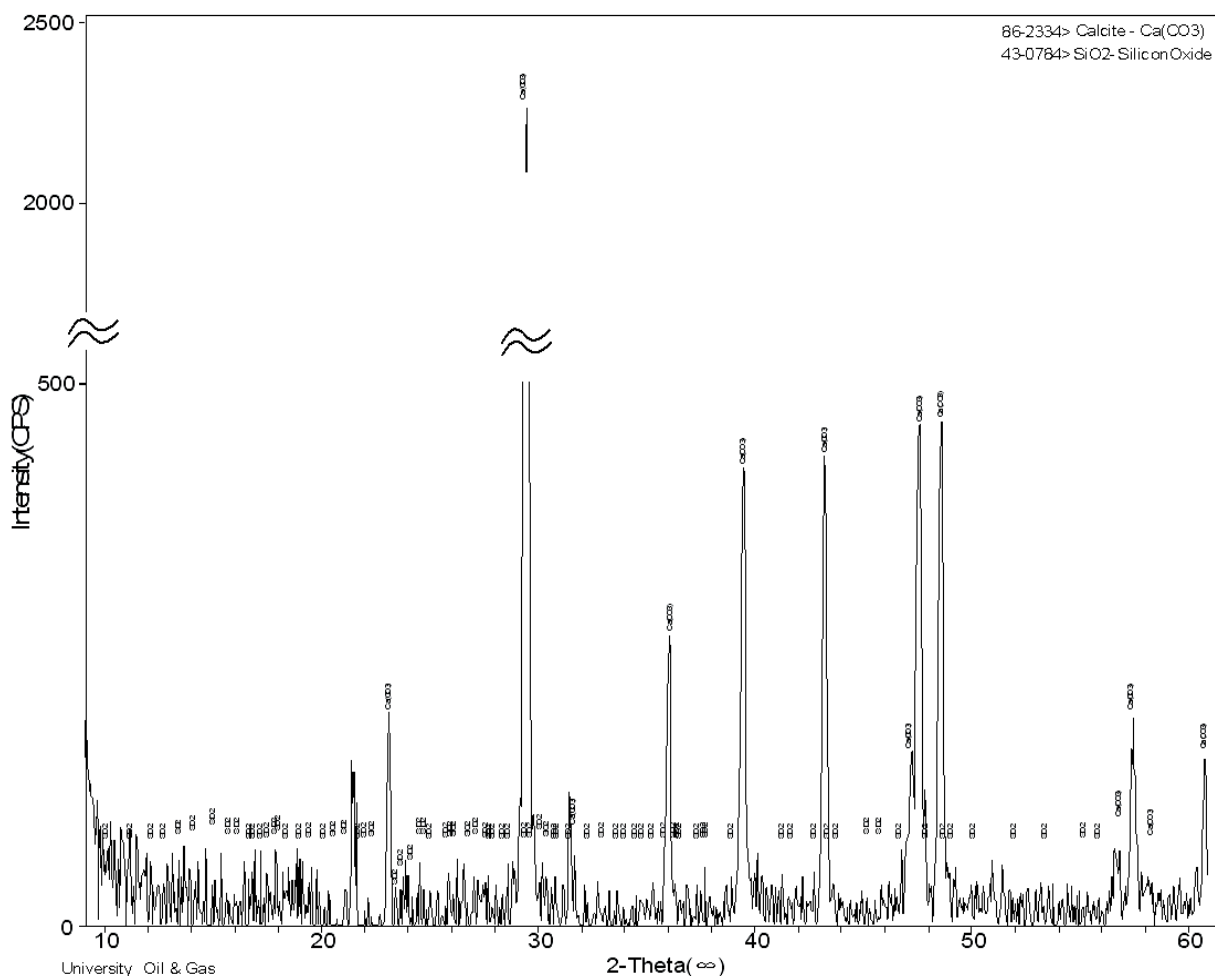


Рисунок 5 – Ренгенограма зразку доломіту 2 дрібної фракції після обробки розчином кремнезему упродовж ста діб

чення параметрів цієї кристалічної структури можна здійснити тільки при значному вмісті.

Як видно із рисунку 5, при осадженні кремнезему на поверхні доломітів і вапняків утворився кварц. Слід зазначити, що незначна, на перший погляд, розрахункова кількість кремнезему, що осіла на карбонатах із вихідного розчину, насправді є дещо більшою, оскільки зразки карбонатів у незначній кількості містили силікати (глини), із яких вилуговувався і виносився кремнезем. Натомість, на активних поверхнях карбонатів відбувалося осадження кремнезему із вихідного розчину. При цьому кількість цих активних поверхонь у часі змінювалася, коли кремнеземом закривалися певні активні ділянки, з'являлися натомість інші внаслідок розчинення карбонатів на інших ділянках. На це вказує наявність у фільтратах значних кількостей іонів кальцію та магнію (дані із вмісту у фільтратах цих елементів ми не наводимо) і саме цим можна пояснити нерівномірність проходження процесу осадження кремнезему. Крім того, на увагу заслуговує механізм "самозбагачення" вихідного розчину додатковим кремнеземом, що вилуговувався із карбонатних порід. Не виключено, що у подальшому внаслідок зростання його концентрації у розчи-

ні, що фільтрується, може відбуватися полімеризація кремнезему і, як наслідок, утворення аморфного кремнезему.

Дуже важливо продовжити дослідження із осадження кремнезему і гідросилікатів на карбонатному бар'єрі за наближених до умов нафтогазоносних покладів термодинамічних параметрів, оскільки дослідження, результати яких наводяться у статті, проводились в лабораторних умовах за нормального тиску і температури. Адже факт підтвердження осадження кремнезему на карбонатах у приповерхневих умовах повинен привернути увагу з огляду на можливість аналогічних процесів і на більших глибинах. Слід зауважити, що згідно зі спостереженнями нафтовиків колекторські властивості продуктивних пластів, які погіршуються з часом, після заходів із депарафінації, гідророзриву тощо відновлюються лише частково. Якщо ж погіршення пов'язано із мінералоутворенням у поровому просторі і тріщинах, заходи з відновлення фільтраційних властивостей пластів треба проводити із урахуванням фактору заповнення порожнин і пор у колекторах мінералами групи кремнезему.

Література

- 1 Богданова В.И. Определение кремния в растворимых цеолитах с использованием деполимеризации в кислой среде / В.И. Богданова, Л.М. Предеина // Экспериментальные исследования по минералогии (1972-1973 г.г.). – Новосибирск. – 1974. – С.188-190.
- 2 Милло Ж. Геология глин / Жорж Милло. – Ленинград: Недра, 1964. – 358 с.
- 3 Krauskopf K.V. The geochemistry of silica in sedimentary environments / K.V. Krauskopf // Geochim., cosmochim. acta, 10 – 1956 – P.1-27.
- 4 Резапова Н.М. О возможных условиях формирования хемогенного опала / Н.М. Резапова // Труды СНИГГиМС. – 1976. – вып. 218. – С.75-78.
- 5 Резапова Н.М. О взаимодействии кремнезема с солями щелочноземельных элементов в природных условиях / Н.М. Резапова // Проблемы бокситов Сибири. – Новосибирск. – 1971. – С.154-156.
- 6 Ганеев И.Г. О возможной форме переноса кремнезема в гидротермальных растворах. / И.Г. Ганеев // Советская геология. – 1963. – №12. – С.103-111.
- 7 Siffert B. Quelques réactions de la silice en solution. La formation des argiles / B. Siffert // Mem. Serv. carte géol. Als. Lor. – 1962. – №21. – С.121-137.
- 8 Окамото Г. Геохимия литогенеза / Окамото Г., Окура Т., Гото К. – М: Иностранная литература, 1963. – С.196-209.
- 9 Лизалек Н.А. Поведение поликремниевых кислот в растворах и их роль в выветривании пород / Н.А.Лизалек, А.И.Мадарас // Моделирование и физико-химия литогенеза. – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, СНИИГГиМС, 1976. – С.51-53.
- 10 Бугельский Ю.Ю. Рудоносные коры выветривания влажных тропиков / Ю.Ю. Бугельский – М: Наука, 1979. – 286 с.
- 11 Бугельский Ю.Ю. О скорости процессов выветривания ультрабазитов в климатических условиях тропиков / Ю.Ю. Бугельский, Ф.М. Формель-Кортина. – М: Наука, 1974. – 420 с.
- 12 Богданова В.И. Изучение форм кремниевых кислот в модельных растворах при разложении алюмосиликатных минералов в условиях гипергенеза / В.И. Богданова, Н.А. Лизалек, А.И. Мадарас // Геохимия. – 1983. – №1. – С.36-44.
- 13 Pedro G. Mecanisme de la desagregation du granite et de la lave de Volvic sous l'influence des sels de cristallisation / Georges Pedro – C. R. Acad. sci Fr 245 1957f – С.333-335.
- 14 Pedro G. Sur l'altération experimentale de l'olivine par lessivage á l'eau et de la mise en évidence de trois grands domaines d'évolution géochimique / Georges Pedro et Andre-Bernard Delmas. – C. R. Acad. Sc. Paris, t. 273 Novembre 3, 1971. – С. 93-111.

*Стаття надійшла до редакційної колегії
04.07.12
Рекомендована до друку професором
Д.Д. Федоришиним*