

УДК 550:552.52(571.1)

Т.А. Киреева¹, А.Ю. Бычков², М.Ю. Зубков³

ОСОБЕННОСТИ МИКРОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ ПОРОД БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1
ООО «ЗапСибГЦ», 625002, Тюменская обл., г.Тюмень, ул.Сургутская, д. 11, к. 4/9
Lomonosov Moscow State University, 119991, GSP-1, Leninskiye Gory, 1
LLC "ZapsibGTS", 625000, Tyumen region, Tyumen, Surgutskaya st., 11, bd 4/9

Представлены результаты экспериментальных исследований макро- и микрокомпонентного состава поровых растворов битуминозных глинисто-кремнистых пород баженовской свиты (БС) Западной Сибири с содержанием до 12,63% $C_{орг}$ («нормальные породы»), а также алевропесчаников из «аномального» разреза БС, с содержанием $C_{орг}$ до 0,63% («аномальные» породы), полученные на основе изучения водных вытяжек из образцов керна. Установлено, что поровые растворы «нормальных» пород БС имеют сульфатно-гидрокарбонатно-натриевый состав, а «аномальных» — гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый. В поровых растворах как «нормальных», так и «аномальных» пород относительно океанической воды отмечено: а) концентрирование Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sb, Cd, Ba, V, Cr разной степени интенсивности; б) повышенное содержание Cs, Pb, Ti только в поровых растворах «аномальных» пород; в) пониженное содержание Li, B, Rb, Sr. Выявлена прямая зависимость содержания Li, B, Ba, Sr, U, Mo, Cd, Sb, Ni с содержанием в породе $C_{орг}$. Для V, Cs, Sb, Rb, Ti, Mn в поровых водах связь с количеством $C_{орг}$ в породах близка к обратной зависимости. В поровых растворах «нормальных» пород БС содержание Ba равно или превышает содержание Sr, что аномально по отношению к пластовым водам большинства нефтяных месторождений и к океанической воде и, видимо, связано с особенностями накопления органоглинистых отложений, так как в «аномальных» породах БС содержание Sr в два раза превышает содержание Ba, что ближе к обычному для большинства природных вод.

Ключевые слова: ионно-солевой комплекс, баженовская свита, поровые растворы, микрокомпоненты.

The results of experimental studies of the macro- and microcomponent composition of pore solutions of bituminous clay-siliceous rocks of the Bazhenov Formation (BS) of Western Siberia, containing up to 12.63% C_{org} ("normal rocks"), as well as silt-sandstones from the "anomalous" section are presented. BS with a C_{org} content of up to 0.63% ("abnormal" rocks) obtained on the basis of a study of aqueous extracts from core samples. It has been established that pore solutions of "normal" BS rocks have a sulfate-bicarbonate-sodium composition, and "abnormal" ones have a hydrocarbonate-sodium chloride composition. In pore solutions of both "normal and" "abnormal" rocks relative to ocean water, the following were noted: a) concentration of Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sb, Cd, Ba, V, Cr of various degrees of intensity; b) increased content of Cs, Pb, Ti only in pore solutions of "abnormal" rocks; c) reduced content of Li, B, Rb, Sr. A direct relationship was found between the contents of Li, B, Ba, Sr, U, Mo, Cd, Sb, and Ni with the content in the C_{org} rock. For V, Cs, Sb, Rb, Ti, Mn in pore waters, the relationship with the amount of C_{org} in the rocks is close to the inverse relationship. In the pore solutions of "normal" BS rocks, the Ba content is equal to or higher than the Sr content, which is anomalous with respect to the stratal waters of most oil fields and ocean water and, apparently, is associated with the peculiarities of the accumulation of organic clay deposits, since in "anomalous" rocks The BS content of Sr is two times higher than the Ba content, which is closer to the usual for most natural waters.

Key words: ion-salt complex, Bazhenov suite, pore solutions, microcomponents.

Введение. Несмотря на большое количество аналитических исследований, выполненных для пород баженовской свиты (БС) Западной Сибири, в литературе мало данных о макрокомпонентном

составе и минерализации их поровых растворов, а микроэлементный состав исследован только в нескольких последних работах [Казак, Киреева, 2017; Казак и др., 2017].

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, кафедра гидрогеологии, доцент, канд. геол.-минер. н.; e-mail: ta_kireeva@mail.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, кафедра геохимии, профессор, доктор геол.-минер. н.; e-mail: andrewbychkov@rambler.ru

³ ООО «ЗапСибГЦ», директор, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: zubkovmyu@mail.ru

Природа вещества порового раствора зависит от условий формирования породы и степени постдиагенетических изменений, поэтому анализ состава поровых растворов может дать полезные сведения об этих процессах. Слабопреобразованные горные породы, находящиеся на стадии раннего диагенеза, содержат поровые воды, сохранившие в общих чертах облик морской воды, за исключением содержания сульфатов, количество которых может быть резко понижено в результате биохимических реакций сульфатредукции. На стадии позднего диагенеза горные породы уже значительно изменены, и поровые растворы представляют собой сложный результат взаимодействия исходных растворов с породой и выхода в поровое пространство «возрожденных» связанных вод. Максимальное изменение состава поровых растворов в процессах диагенеза и катагенеза наиболее характерно для глинистых пород, содержащих много воды в связанном состоянии, а также способных к сорбционным процессам. Поэтому состав поровых растворов глинистых пород значительно отличается от исходных вод бассейна осадконакопления в сторону уменьшения минерализации (выход связанной воды), уменьшения количества кальция и магния (сорбция) и, напротив, увеличения содержания натрия и гидрокарбонатов.

О составе поровых растворов судят по данным отжима под большим давлением ($\sim 500\text{--}1000\text{ кг/см}^2$) «сухих» образцов пород. О составе всего ионно-солевого комплекса, включающего как остаточные поровые воды, так и вещества, переходящие в раствор при взаимодействии воды с породой, судят по результатам анализа водных вытяжек из измельченных образцов пород. При этом если анализируются такие малорастворимые породы, как глины, то состав воднорастворимых солей водной вытяжки будет представлять собой в основном состав порового раствора, так как минералы глин не будут растворяться дистиллированной водой. В этих же условиях в раствор не будут переходить обменные катионы. Карбонатные минералы могут растворяться, но незначительно за короткое время приготовления вытяжки (5 мин).

Постановка задачи. Ранее [Киреева, Бочко, 1991; Киреева, Казак, 2017] водные вытяжки из пород БС были проанализированы на нескольких десятках образцов керна из 23 скважин ряда площадей Широкого Приобья, представленных всеми плотными литотипами БС (глинистые, кремнисто-глинистые и карбонатно-глинистые), а также тонколистистыми разностями («бажени-ты»). В результате было установлено, что большая часть (62%) образцов плотных пород массивного сложения имела значение pH водных вытяжек в пределах 6–8, среднее содержание солей составляло около 0,17%, а по преобладающим ионам они были сульфатно-гидрокарбонатно-натриевыми. Таким образом, по количеству и ионному составу

водорастворимые соли в этой категории образцов соответствовали солевому комплексу поровых растворов глинистых пород в средней подзоне катагенеза. Известно, что на этой глубине значения pH солевого раствора составляют 7–8, общее количество солей не превышает 0,3%, в составе катионов преобладают Na^+ и Ca^{2+} , в анионной части — SO_4^{2-} [Затенецкая, 1963]. В работе [Казак, Киреева, 2017] изучение ионно-солевого состава пород БС было проведено на трех образцах керна, сохранивших естественную влажность, отобранных на двух месторождениях Нижневартовского свода; впервые для поровых растворов пород БС был выполнен анализ содержания микроэлементов, который показал резкое превышение кларковых значений (в 2–10 раз) для Ba, B, Zn, V, U, As. Наиболее интересным оказалось, что в поровых растворах содержание Ba в 10 раз превышало содержание Sr, это аномальное значение по отношению к пластовым водам большинства нефтяных месторождений и к океанической воде. Повышенное содержание Ba было сложно увязать с преобладанием сульфата в анионном составе водной вытяжки, так как Ba должен полностью осаждаться сульфатом. Было сделано предположение, что Ba содержится в поровых растворах пород БС в виде комплекса с сульфидом (HS^-), который мог возникнуть в породах на стадии диагенеза в результате процесса сульфатредукции, весьма характерного для пород, содержащих повышенное количество органических веществ (ОВ).

Поэтому нашей задачей было более детальное рассмотрение компонентного состава водных вытяжек из битуминозных пород БС плотного сложения, как «нормального» состава, т.е. содержащих повышенное количество ОВ, так и пород БС «аномальных» разрезов, которые характеризуются повышенной песчанистостью и содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ $\sim 0,5\%$ [Нежданов, Ушатинский, 1986]. В «аномальных» разрезах БС наблюдается переслаивание обычных битуминозных пород БС с повышенным содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ (до 12–13%) с песчано-алевритовыми осадочными отложениями, имеющими предположительно ранненеокомский возраст, соответствующий ачимовским отложениям, содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ 0,5–0,6%. Далее термином «аномальные породы» будем характеризовать алевропесчаники из «аномальных» разрезов БС с содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$, пониженным более чем на порядок по сравнению с битуминозными глинисто-кремнистыми породами БС. Последние будем называть нормальными породами БС.

Материалы и методы исследований. Для изучения элементного состава поровых растворов нормальных и аномальных пород БС были проанализированы водные вытяжки из 9 образцов керна, предоставленных М.Ю. Зубковым: 4 образца представляли собой аномальные породы (алевропесчаники) с содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ в пределах

0,47–0,63%, а 5 образцов относились к нормальным породам с содержанием $C_{орг}$ в пределах 6,12–12,63%. Образцы не были запарафинированы и не сохранили естественную влажность. Водная вытяжка из исследуемых образцов приготовлена по ГОСТ 26423-85, согласно которому к навеске порошка породы прибавляется 5-кратный объем дистиллированной воды, в течение 5 мин проводится взбалтывание, а затем суспензия фильтруется. Состав полученного раствора определяли методами объемного титрования. Для измерения pH использовали pH-метр «ЭКСПЕРТ-001». Измерение содержания микрокомпонентов в водной вытяжке выполнено на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS) «ELEMENT2» («Thermo Finnigan»), позволяющем определять содержание элементов в количестве от 0,01 мкг.

Данные о глубине отбора образцов, их краткая литологическая характеристика, а также содержание $C_{орг}$ и макрокомпонентный состав приведены в табл. 1. Содержание макрокомпонентов в мг/л пересчитано на общую сумму солей (М) на 100 г породы (табл. 1).

Результаты исследований и их обсуждение. Сравнение результатов содержания макрокомпонентов в нормальных и аномальных породах БС показало, что хотя общее засоление всех образцов

достаточно низкое (не превышает 0,23 г/100 г породы), но аномальные образцы содержат почти на порядок больше солей, чем нормальные породы БС (табл. 1). Различаются и соотношения компонентов в растворах: поровые растворы нормальных пород БС в основном (за исключением одного образца) были сульфатно-гидрокарбонатно-натриевыми, а водные вытяжки из аномальных пород имели гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый состав. В породах, содержащих повышенное количество $C_{орг}$, поровые растворы содержали ион SO_4^{2-} в значительно большем относительном количестве, чем в породах с пониженным содержанием $C_{орг}$ (34–52 и 2–8 экв.-% соответственно). Разница заключалась также в содержании иона CO_3^{2-} — в породах, содержащих повышенное количество $C_{орг}$, он отсутствовал. Эти результаты соответствовали несколько пониженному значению pH растворов пород, обогащенных ОВ, хотя во всех породах поровые растворы были щелочными, значения pH изменялись от 8,4 до 9,2.

Сравнение формулы ионного состава океанической воды с составом поровых растворов показало их резкое изменение в сторону увеличения относительной доли сульфатов и гидрокарбонатов (табл. 1). И если резкое увеличение содержания иона HCO_3^- вполне увязывается с последствием реакции сульфатредукции: $SO_4^{2-} + C_{орг} \rightarrow S^{2-} +$

Таблица 1

Краткая литологическая характеристика и макрокомпонентный состав водных вытяжек исследованных пород БС

Месторождение, скважина, глубина отбора (м)	Литологический тип породы	C _{орг} , %	pH	М, г/100 г породы	Содержание компонентов, мг/л							Формула ионного состава
					CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	(Na+K)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
Сев. Егурьяхское, 93 П	алевро-песчаник	0,63	8,9	0,23	9,6	122	26	144,84	144,9	6,4	1,92	Cl 60 HCO ₃ 27 SO ₄ 8 CO ₃ 5 (Na+K)93 Ca5 Mg2
Сев. Контлорское, 318П	алевро-песчаник	0,53	9,2	0,12	2,4	114,68	4	45,44	72,68	2,4	0,48	HCO ₃ 57 Cl 39 SO ₄ 2 CO ₃ 2 (Na+K)95 Ca4 Mg1
Мишаевское, 179 П	алевро-песчаник	0,50	9,1	0,09	19,2	82,96	3	28,4	60,26	1,6	1,92	HCO ₃ 48 Cl 28 CO ₃ 22 SO ₄ 2 (Na+K)92 Mg6 Ca2
Лас-Еганское, 187 Р	алевро-песчаник	0,47	9,0	0,10	16,8	85,4	8	31,24	60,95	4	1,92	HCO ₃ 47 Cl 29 CO ₃ 19 SO ₄ 5 (Na+K)88 Ca7 Mg5
Дружное, 322П; 2866,9	глинисто-кремнистая	6,12	8,4	0,03		9,76	16	17,04	12,71	0,03	0,02	Cl 49 SO ₄ 34 HCO ₃ 17 (Na+K)100
Новоортыгунское, 187П; 2897,7	карбонатно-глинистая	11,77	8,7	0,04		29,28	24	21,30	18,60	0,14	0,08	Cl 38 SO ₄ 32 HCO ₃ 30 (Na+K)100
Пальяновское, 153; 2667,7	глинисто-кремнистый	9,75	8,5	0,05		34,16	38	3,55	21,26	0,31	0,25	SO ₄ 52 HCO ₃ 40 Cl 8 (Na+K)64 Ca 35 Mg1
Повховское, 70Р; 2996,7	карбонатно-глинистый	8,96	8,9	0,05		29,28	28	12,07	18,72	0,03	0,06	SO ₄ 42 HCO ₃ 34 Cl 24 Na+K) 99 Mg1
Южно-Ягунское, 306П	карбонатно-глинисто-кремнистая	12,63	8,5	0,08		53,68	46	26,98	33,69	0,73	0,26	SO ₄ 40 HCO ₃ 34 Cl 26 (Na+K)96 Ca 3 Mg1
Океаническая вода, по [Хорн, 1972]												Cl 90 SO ₄ 9 HCO ₃ 1 Na79 K1 Mg17Ca3

2CO₂, в результате которой образуются сероводород и углекислый газ, растворение последнего в водах и образует ион HCO₃⁻, то преобладание сульфата в анионном комплексе поровых вод нормальных пород БС объяснить затруднительно. Возможно, это связано с избыточным поступлением H₂S в бассейн осадконакопления и окислением его до сульфата в водах, содержащих кислород. Такой подток H₂S мог быть связан с вулканической деятельностью, которая проявлялась во время накопления пород БС и неоднократно отмечена многими исследователями, например [Пероziо, Соколова, 1982].

Также обращает на себя внимание резкое сокращение доли Mg²⁺ в поровых растворах всех образцов по отношению к океанической воде (табл. 1). Видимо, это результат взаимодействия воды с обменным комплексом глинистых минералов: Mg²⁺ входит в обменный комплекс с вытеснением эквивалентного количества Na⁺. Преобладание Na⁺ в обменном комплексе пород БС установлено в работе [Казак, Киреева, 2017].

Кроме того, исходя их полученной суммы растворенных солей представлялось интересным попытаться определить концентрацию поровых растворов пород БС. Сложность заключалась в том, что исследованные образцы пород БС не сохранили естественную влажность. Кроме того, определение естественной влажности, т.е. содержащейся жидкой фазы, весьма затруднительно даже в запарафинированных образцах пород БС, так как вода в них содержится не только в порах породы,

но и в составе ОВ и глинистых минералов. Поэтому для ориентировочного определения мы воспользовались данными работы [Казак и др., 2019], в которой по оригинальной методике испарения для ряда образцов пород БС месторождения Южное получены значения естественной влажности пород БС, изменяющиеся в пределах 0,51–1,88%, при среднем значении для 10 образцов, равном 0,91%. Исходя из средних значений были рассчитаны ориентировочные величины концентрации поровых растворов пород БС (табл. 2) для исследованной коллекции образцов. Конечно, этот расчет весьма приближенный, так как влажность одних образцов переносится на другие образцы. Но учитывая достаточную однородность состава плотных разностей пород БС, представляется возможным получить таким образом хотя бы порядок величин.

Полученные ориентировочные данные свидетельствуют о том, что породы БС содержат поровые воды с концентрацией 33,3–88,9 г/л, т.е. уже рассольной минерализации. Эти значения превышают величины минерализации пластовых вод Западно-Сибирского артезианского бассейна, как верхнемелового водоносного комплекса, в котором минерализация пластовых вод не превышает 18–30 г/л, так и нижнемеловых и юрских отложений, в которых на большинстве площадей отмечена инверсия гидрохимической зональности, сопровождающаяся уменьшением минерализации до 6–12 г/л. Полученные величины минерализации поровых растворов пород БС в целом совпадают

Таблица 2

Расчетная концентрации поровых растворов пород БС, мг/л

Месторождение, скважина/содержание солей в породе (С) и минерализация (М) порового раствора	Дружное, 322П	Новоортыгунское, 187П	Пальяновское, 153	Повховское, 70Р	Южно-Ягунское, 187Р
С, г/100 г породы	0,03	0,04	0,05	0,05	0,08
М, мг/л	33,3	44,4	55,6	55,6	88,9

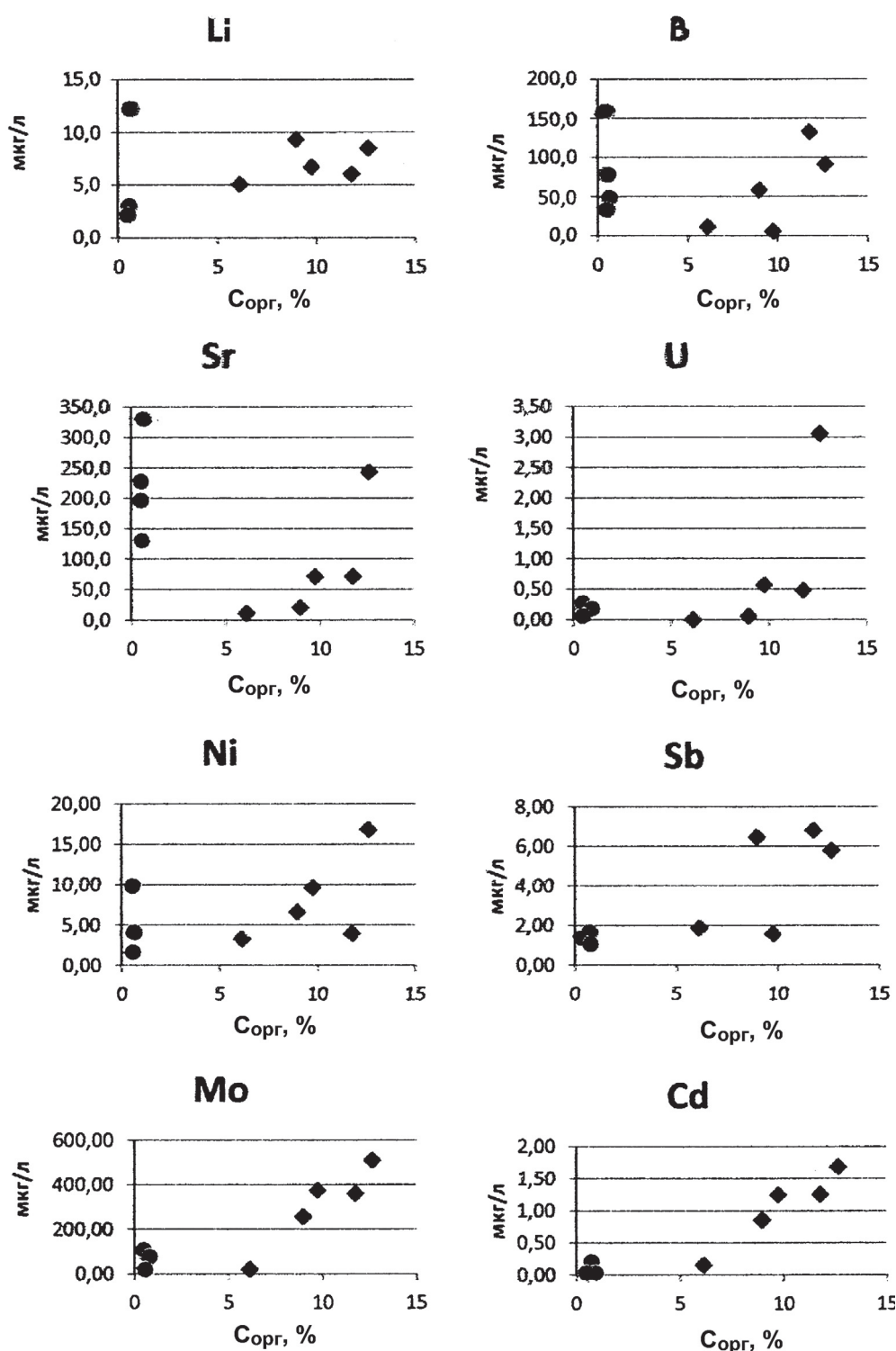
Таблица 3

Содержание микрокомпонентов в поровых растворах «нормальных» и «аномальных» пород БС, мкг/л

Площадь, скважина	Li	B	Rb	Sr	Mo	Cd	Sb	Cs	Ba	Pb	U	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Дружное, 322П	5,10	11,66	1,41	10,92	19,32	0,15	1,88	0,06	244,08	0,06	0,08	1,06	6,25	3,52	2,56	0,67	3,25	4,35	32,15
Новоортыгунское, 187П	6,06	132,70	2,00	71,30	361,27	1,25	6,81	0,12	23,81	0,05	0,48	0,41	19,84	2,24	2,97	0,23	3,92	27,80	1,42
Пальяновское, 153	6,71	5,98	1,79	71,40	375,23	1,25	1,56	0,08	65,55	0,02	0,57	0,23	5,10	4,26	2,91	0,42	9,60	2,64	13,42
Повховское, 70Р	9,31	58,32	1,96	19,91	256,36	0,85	6,47	0,07	19,23	0,02	0,57	0,23	5,10	4,26	2,91	0,42	9,60	2,64	13,42
Южно-Ягунское, 306П	8,49	91,02	2,85	242,81	509,39	1,68	5,79	0,09	386,97	0,01	3,05	0,08	2,33	0,63	5,58	0,64	16,83	2,11	4,03
А-Северно-Егурьяхское, 93П	12,28	48,79	15,81	331,25	75,86	0,09	1,60	0,66	149,16	0,58	0,13	22,91	15,25	5,12	51,10	1,22	3,97	14,15	5,20
А-Северно-Контлорское, 318П	2,96	159,69	15,51	131,41	27,29	0,02	1,28	0,88	71,74	0,77	0,19	70,34	25,72	9,67	6,31	0,73	9,79	7,28	3,29
А-Мишаевское, 179П	3,02	33,00	13,41	228,18	23,03	0,03	1,37	0,78	108,15	0,58	0,26	50,14	18,46	5,05	7,36	0,55	1,66	6,28	4,00
А-Лас-Еганское, 187Р	2,34	78,66	11,17	198,12	93,37	0,03	1,46	0,76	89,68	1,09	0,14	26,94	20,05	4,22	4,00	0,59	1,60	8,57	3,78

Примечание. Глубина отбора образцов и содержание С_{орг} см. в табл. 1; А — аномальная порода.

Рис. 1. Микроэлементы, количество которых увеличивается в поровых водах пород с увеличением содержания $C_{орг}$. Здесь и на рис. 2 кружки — значения для аномальных пород с пониженным содержанием $C_{орг}$, ромбы — для нормальных пород БС с повышенным содержанием $C_{орг}$



с данными, полученными в работе [Казак и др., 2018], в которой приведены величины минерализации поровых растворов пород БС, которые варьируют от 12,49 до 64,69 г/л (месторождение Южное).

Из анализа полученных значений концентрации микрокомпонентов, которые приведены в табл. 3, следует, что содержание некоторых элементов в породах, обогащенных $C_{орг}$, и в аномальных (со сниженным содержанием $ОВ$) породах, существенно различаются. Элементы по

корреляции с содержанием $C_{орг}$ можно разделить на три группы.

Первая группа — элементы, содержание которых возрастает с увеличением в породах $C_{орг}$. Такая зависимость отмечена для U, Ni, Mo, Sb и Cd. Небольшое количество образцов не позволяет провести полный корреляционный анализ, однако тенденция проявляется достаточно ясно (рис. 1). Значения содержания микроэлементов приведены в табл. 3, поэтому полностью излагать их не имеет смысла, только отметим, что для некоторых

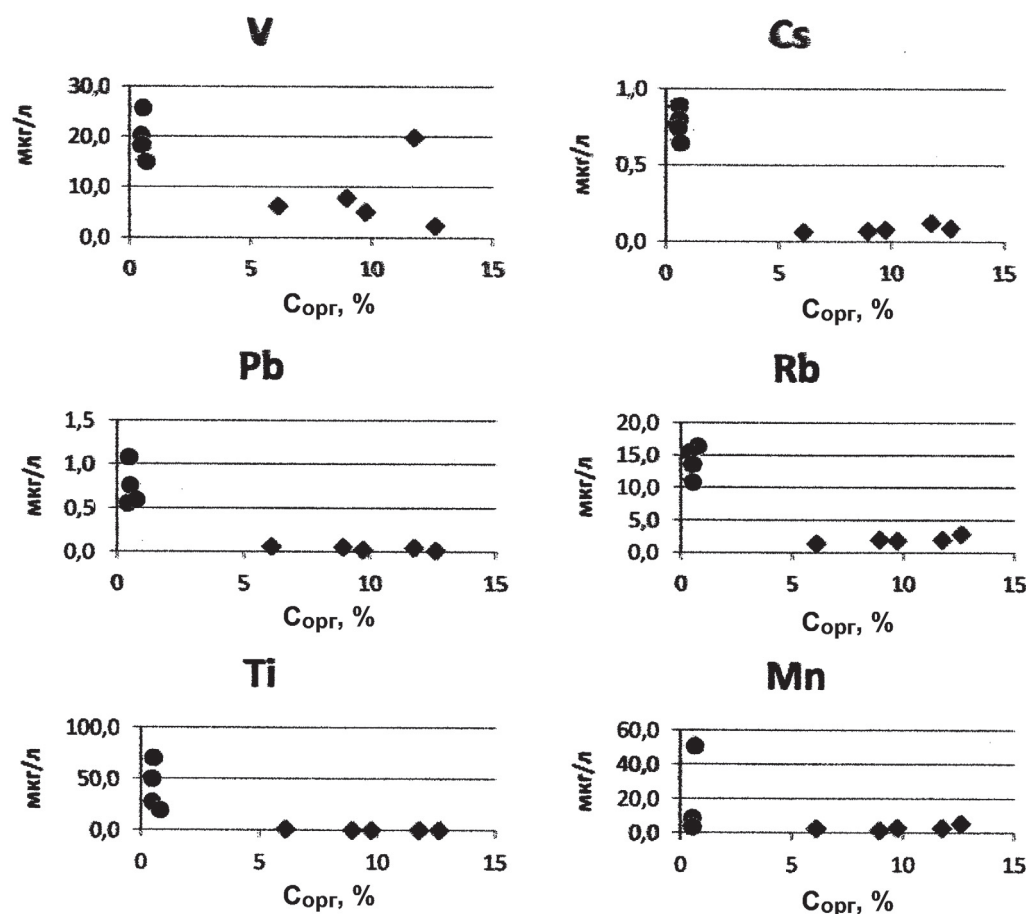


Рис. 2. Микроэлементы, содержание которых в поровых растворах увеличивается в аномальных породах с пониженным содержанием $C_{орг}$

элементов разница содержания в породах, обогащенных и обедненных ОВ, весьма существенна. Так, Mo и Cd в нормальных породах БС приблизительно на порядок больше, чем в аномальных породах. Для Li, B и Sr концентрация в поровых растворах аномальных и нормальных пород может иметь близкие значения, но в породах, обогащенных $C_{орг}$, все же прослеживается увеличение их концентрации одновременно с увеличением содержания $C_{орг}$. К этой же группе элементов отнесен Ba, наибольшее содержание которого отмечено в породе с максимальным количеством $C_{орг}$, хотя практически равные значения концентрации выявлены как в нормальных, так и в аномальных породах БС (табл. 3).

Вторая группа — элементы, повышенное содержание которых, характерно для пород, обедненных органикой (рис. 2). К ним относятся V, Cs, Rb, Pb, Ti и Mn, причем содержание Pb и Ti в породах, обедненных $C_{орг}$, увеличивается более чем на порядок по сравнению с нормальными породами БС (табл. 3).

Третья группа — элементы Cr, Cu, Zn, Co, которые характеризуются практически равными значениями концентрации в поровых растворах как нормальных, так и аномальных пород БС, т.е. какая-либо связь между содержанием этих элементов в поровых растворах и количеством $C_{орг}$ в породе отсутствует.

Элементы, которые имеют повышенное содержание в поровых растворах пород, обогащенных органикой, видимо, накапливаются в виде органо-минеральных или сульфидных комплексов. Накопление в виде соединения $Me(HS)_2$ или MeS (где Me — металл) характерно для бария, сульфид которого (BaS) хорошо растворим (38 г/л при н.у. и 101 г/л при 100 °C). Устойчивость BaS при высоких значениях температуры отличает его от CaS , который разлагается при 100 °C. Повышенное содержание сероводорода, которое могло привести к образованию растворимого сульфида бария, вероятно, связано с образованием H_2S в результате реакции сульфатредукции, протекавшей в среде накопления органо-глинистых пород. Именно этим можно объяснить резко повышенное содержание Ba, превышающее содержание Sr в поровых растворах пород БС, что впервые отмечено в работе [Казак, Киреева, 2017], это аномальное значение по отношению к водовмещающим осадочным породам и пластовым водам нефтяных месторождений. Нами в поровых растворах аномальных пород БС, т.е. в породах того же возраста, но по условиям осадконакопления обедненных ОВ, установлено, что содержание Ba приблизительно в 2 раза меньше, чем Sr (табл. 3), но все же больше, чем в большинстве природных вод, в которых отношение Sr:Ba обычно составляет ~10. Следовательно, аномально высокое содержание Ba в

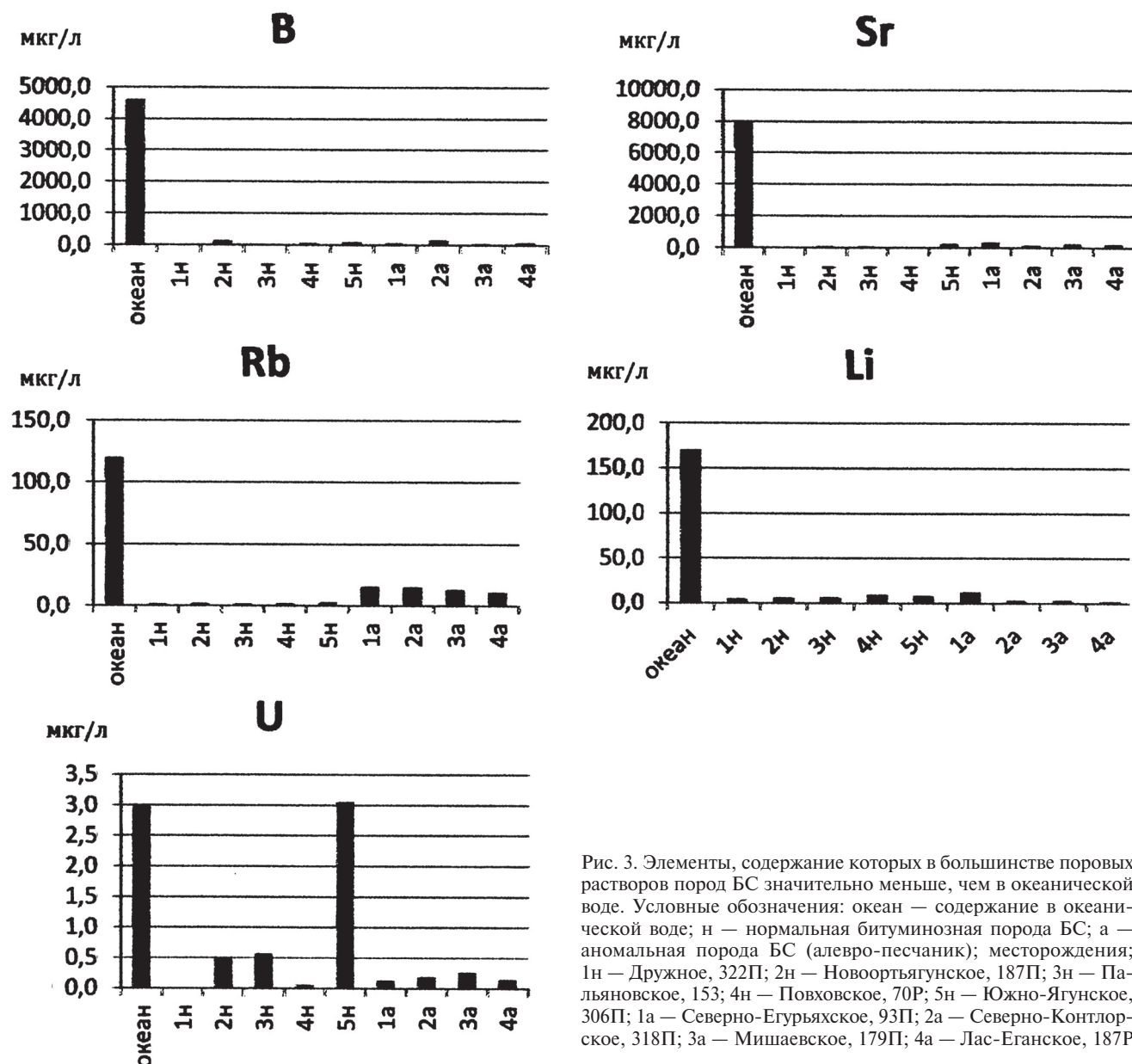


Рис. 3. Элементы, содержание которых в большинстве поровых растворов пород БС значительно меньше, чем в океанической воде. Условные обозначения: океан — содержание в океанической воде; н — нормальная битуминозная порода БС; а — аномальная порода БС (алевро-песчаник); месторождения: 1н — Дружное, 322П; 2н — Новоортыгунское, 187П; 3н — Пальняновское, 153; 4н — Повховское, 70Р; 5н — Южно-Ягунское, 306П; 1а — Северно-Егурьяхское, 93П; 2а — Северно-Контлорское, 318П; 3а — Мишаевское, 179П; 4а — Лас-Еганское, 187Р

поровых растворах нормальных пород БС все же связано с их обогащенностью ОВ. Это позволяет объяснить ранее не вполне понятные повышенные значения концентрации Ва в водах нефтяных месторождений Западной Сибири [Матусевич, 1976]. Вероятно, барий поступал в пластовые воды вместе с «микронепфтью» при отжиме поровых вод пород БС.

С целью выявления микрокомпонентов, концентрирующихся в поровых растворах относительно воды бассейна осадконакопления, выполнен сравнительный анализ содержания микрокомпонентов в поровых растворах исследованных образцов и в океанической воде, состав которой взят по [Хорн, 1972]. Выявлено весьма отличающееся накопление элементов в поровых растворах исследованных пород, если взять в качестве исходного раствора «захваченную» воду бассейна

осадконакопления. По отношению к содержанию в океанической воде образцы образовали несколько групп.

Первая группа — содержание Rb, B, Li, Sr и U в океанической воде было существенно выше, чем в поровых растворах всех образцов (рис. 3). Правда, в одном образце нормальной породы БС с максимальным содержанием $C_{орг}$ (Южно-Ягунское, 306П) содержание U было практически равно содержанию в океанической воде, что подчеркивает связь его накопления в растворе с органическими соединениями.

Вторая группа — содержание Mo, Sb, Cd, Ba, Cr, V в поровых растворах всех образцов было выше и почти равно их концентрации в океанической воде (рис. 4).

Третья группа — концентрация Mn, Co, Cu, Ni и Zn в поровых растворах всех образцов была

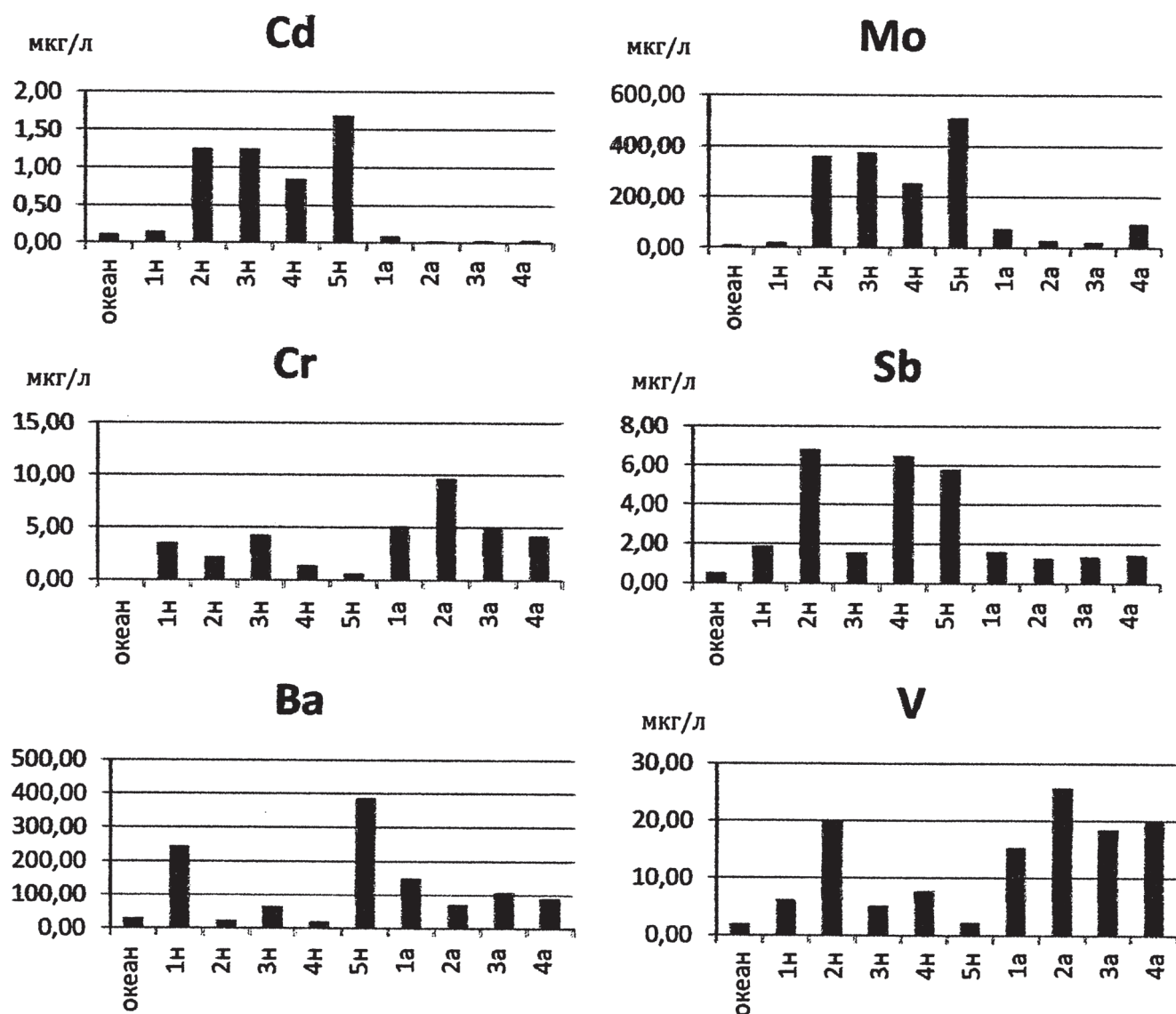


Рис. 4. Элементы, содержание которых в поровых растворах как нормальных пород БС, так и алевропесчаников из аномальных разрезов, значительно больше или равно их содержанию в океанической воде. Условные обозначения см. на рис. 3

сравнима с их концентрацией в океанической воде (рис. 5). В этой группе исключение составили образец аномальной породы с резко повышенным содержанием Mn (Северо-Егурьяхское, 93П), образец с резко повышенным содержанием Cu — нормальная порода БС (Новоортьягунское, 187П) и образец с резко повышенным содержанием Zn — нормальная порода БС (Дружное, 322П).

Четвертая группа — концентрация Cs, Pb, Ti в поровых растворах резко превышала таковую в океанической воде, но только в аномальных породах (рис. 6). У нормальных пород БС концентрация этих элементов была ниже или практически равна содержанию в океанической воде.

Проведенный анализ показывает, что нельзя сделать вывод о накоплении элементов в поровых водах только благодаря концентрированию исходного раствора, хотя рассчитанная минерализация поровых растворов в 1,5–2 раза превышает минерализацию океанической воды. Это подтвержда-

ется резко пониженным содержанием Li, Rb, В и Sr в поровых водах всех образцов по отношению к океанической воде. Пониженные значения концентрации этих элементов в поровых растворах по отношению к содержанию в водах бассейна осадконакопления можно связать с их сорбцией глинистыми минералами, что особенно характерно для бора [Крайнов, 2004]. Концентрирование многих элементов в поровых водах (Mo, Sb, Cd, Ba, Cr) явно связано с их накоплением совместно с ОВ. Однако Ti, Pb и Cs отмечены в повышенном количестве по отношению к океанической воде, но в породах, обедненных ОВ. Следовательно, в поровых водах они, видимо, накапливаются при извлечении из пород и при повышении минерализации раствора (засоленность аномальных пород БС значительно выше, чем нормальных битуминозных пород БС).

Закключение. По макрокомпонентному составу поровые растворы нормальных пород БС в

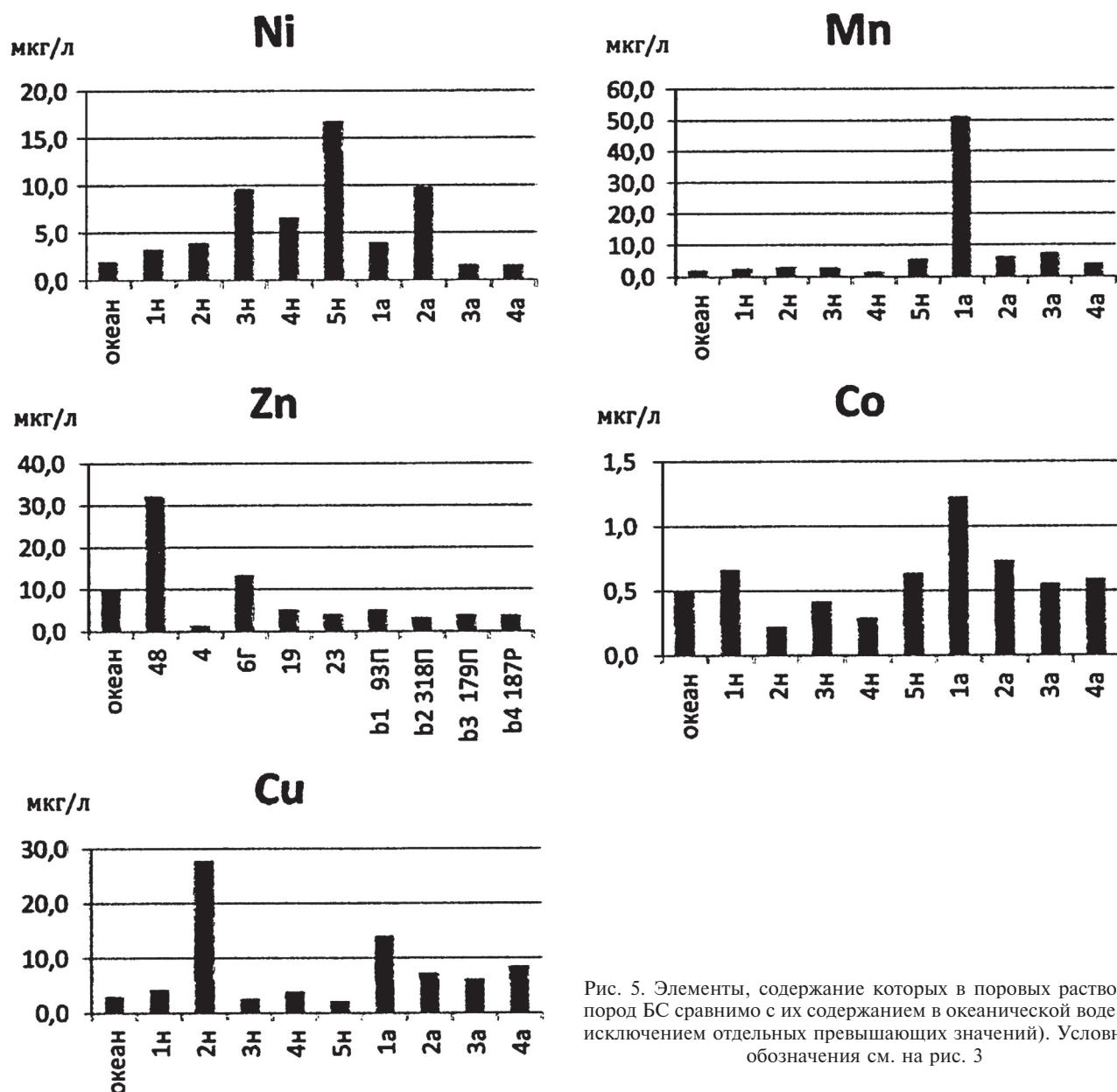


Рис. 5. Элементы, содержание которых в поровых растворах пород БС сравнимо с их содержанием в океанической воде (за исключением отдельных превышающих значений). Условные обозначения см. на рис. 3

основном сульфатно-гидрокарбонатно-натриевые, а поровые растворы аномальных пород — гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые. Резкое увеличение относительной доли сульфатов в поровых растворах нормальных пород БС по отношению к аномальным разностям и океанической воде, видимо, связано с сероводородным заражением (биогенного и вулканогенного происхождения) бассейна осадконакопления, когда часть сероводорода окисляется до сульфата в водной среде, содержащей кислород.

Из анализа изменения значений концентрации микроэлементов относительно их содержания в океанической воде следует, что в поровых растворах как нормальных, так и аномальных пород относительно океанической воды отмечается разная степень интенсивности концентрирования Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sb, Cd, Ba, V, Cr, но не

в результате только концентрирования исходного раствора бассейна осадконакопления. Элементы Mo, Sb, Cd и Ba, возможно, накапливались в виде органоминеральных или сульфидных комплексов, так как их максимальное содержание отмечено в поровых водах нормальных пород БС. Элементы Cs, Pb и Ti концентрируются в поровых растворах аномальных пород БС, т.е. в породах, близких по литологическому составу и содержанию $C_{орг}$ к обычным глинистым отложениям и, вероятно, поступают из вмещающих пород. В поровых растворах всех изученных образцов пород БС отмечено пониженное содержание Li, B, Rb, Sr.

Сравнение содержания микроэлементов в органоглинистых породах с повышенным содержанием $C_{орг}$ (нормальные породы БС) и аномальных породах БС, содержащих $C_{орг}$ в количестве, обычном для глинистых отложений, позволило установить

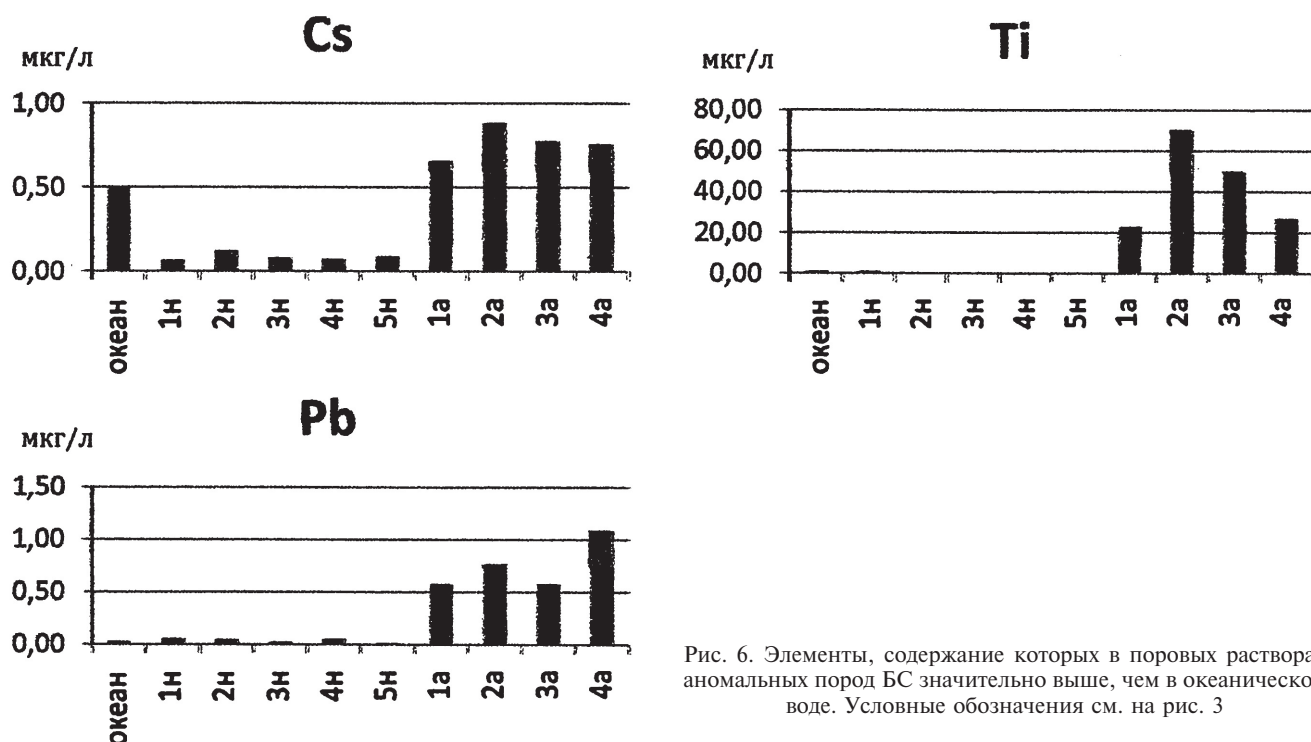


Рис. 6. Элементы, содержание которых в поровых растворах аномальных пород БС значительно выше, чем в океанической воде. Условные обозначения см. на рис. 3

явную связь увеличения концентрации Li, B, Sr, Ba, U, Mo, Ni, Cd, Sb в нормальных породах БС с повышением содержания $C_{орг}$. Если эта связь была ранее известна для большинства перечисленных элементов, то для Ba это установлено впервые.

Для многих элементов (Rb, Sr, Cs, Ti, Pb, V, Mn, Co, Cr, Cu, Zn) связь между их содержанием в поровых растворах и количеством $C_{орг}$ в породах или отсутствует (Cr, Cu, Zn, Co), или является,

скорее, обратной (Rb, Cs, Ti, Pb, V, Mn), так как повышенное содержание этих элементов отмечено в породах, обедненных ОВ. Это достаточно неожиданный факт, так как постоянное присутствие тяжелых металлов (Ti, Pb, V, Co, Cr, Cu, Zn) в нефтях объяснялось их накоплением в органоглинистых илах, формирующих нефтематеринские породы, в результате диагенеза которых образуется «микро-нефть», захватывающая эти металлы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Затенецкая Н.П. Поровые воды осадочных пород. М.: Наука, 1974. 158 с.

Казак Е.С., Казак А.В., Сорокоумова Я.В., Алексеев А.Д. Оптимальный метод определения водосодержания слабопроницаемых пород коллекторов баженовской свиты Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 2019. № 7. С. 73–78.

Казак Е.С., Киреева Т.А., Казак А.В., Богданович Н.И. Ионно-солевой комплекс пород баженовской свиты Западной Сибири // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2017. № 4. С. 68–75.

Казак Е.С., Харитонова Н.А., Казак А.В. Минерализация и макрокомпонентный состав поровых вод баженовской, ачимовской и георгиевской свит (по данным водных вытяжек) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 5. С. 100–110.

Киреева Т.А., Бочко Р.А. Воднорастворимые соли баженовской свиты, как критерий выделения зон коллекторов // Геология нефти и газа. № 2. 1991. С. 23–26.

Киреева Т.А., Казак Е.С. Поровые растворы пород баженовской свиты Западной Сибири и их изменение в результате гидротермальной проработки // Геология нефти и газа. 2017. № 1. С. 83–92.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеи В.М. Геохимия подземных вод. М.: Наука, 2004. 677 с.

Матусевич В.М. Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. М.: Недра, 1976. 156 с.

Нежданов А.А., Ушатинский И.Н. Состав пород и условия образования аномальных разрезов баженовской свиты // Геохимия процессов нефтегазообразования в мезозойских отложениях Западной Сибири: Тр. Зап-СибНИГНИ. Тюмень, 1986. С. 118–127.

Пероziо Г.Н., Соколова М.Ф. Глинистые минералы баженовской свиты // Доманикиты Сибири и их роль в нефтегазоносности: Тр. СНИИГТиМС. Новосибирск, 1982. С. 59–67.

Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. 398 с.

Поступила в редакцию 02.04.2019

Поступила с доработки 25.04.2019

Принята к публикации 25.04.2019