

УДК 550.4.02

ИОНООБМЕННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОРОД БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ И ЮЖНОЙ ЧАСТЯХ НИЖНЕВАРТОВСКОГО СВОДА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Екатерина Сергеевна Казак¹✉, Андрей Владимирович Казак²,
Ирина Алексеевна Родкина³, Наталья Александровна Харитонова⁴

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Kanigu@mail.ru✉

² Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия; Andrey@Kazak.net

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Irina-rodkina2007@yandex.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Tchenat@mail.ru

Аннотация. Приведена характеристика ионообменной способности низкопроницаемых сланцевых пород баженовской свиты (БС) в центральной и южной частях Нижневартковского свода Западной Сибири по результатам экспериментальных определений. Установлено, что полученные величины емкости катионного обмена (3,30–17,01 мг-экв/100 г породы) и удельной поверхности (10,05–12,66 м²/г) определяются количеством глинистых минералов, а не содержанием органического вещества. Охарактеризован тип обменного комплекса исследованных образцов пород БС и обсуждаются возможные причины распределения катионов в его составе. Выявлено, что поглощающий комплекс практически всех исследованных образцов БС относится к морскому типу ($rCa/(rNa+rK) < 1$).

Ключевые слова: баженовская свита, емкость катионного обмена, ионообменная способность, тип обменного комплекса, удельная поверхность, органическое вещество

Для цитирования: Казак Е.С., Казак А.В., Родкина И.А., Харитонова Н.А. Ионообменная способность пород баженовской свиты в центральной и южной частях Нижневартковского свода Западной Сибири // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 2. С. 101–112.

ION EXCHANGE CAPACITY OF THE BAZHENOV FORMATION SHALES FROM THE CENTRAL AND SOUTHERN PARTS OF THE NIZHNEVARTOVSK ARCH OF WESTERN SIBERIA

Ekaterina S. Kazak¹✉, Andrey V. Kazak², Irina A. Rodkina³,
Natalia A. Kharitonova³

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Kanigu@mail.ru✉

² Skolkovo Institute of Science and Technology (Skoltech), Moscow, Russia; Andrey@Kazak.net

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Irina-rodkina2007@yandex.ru

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Tchenat@mail.ru

Abstract. The paper provides experimental characterization of the ion-exchange capacity of low-permeable shale rocks of the Bazhenov Formation of the central and southern parts of the Nizhnevartovsk arch, Western Siberia. We found that the cation exchange capacity (3.30–17.01 meq/100g) and the specific surface area (10.05–12.66 m²/g) depend on the clay minerals content, but not on the kerogen. The paper describes type of the exchange complex of the studied Bazhenov Formation rock samples and discusses the possible reasons for the distribution of exchangeable cations. The cation exchange complex of most part of studied Bazhenov Formation samples has a marine type ($rCa/(rNa+rK) < 1$).

Keywords: Bazhenov Formation, shales, cation exchange capacity (CEC), specific surface area, kerogen

For citation: Kazak E.S., Kazak A.V., Rodkina I.A., Kharitonova N.A. Ion Exchange Capacity of the Bazhenov Formation Shales from the Central and Southern Parts of the Nizhnevartovsk Arch of Western Siberia. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 2: 101–112 (In Russ).

Введение. Баженовская свита (БС) Западной Сибири — один из наиболее изучаемых, но при этом наименее предсказуемых [Афанасьев и др., 2010] объектов нефтегазовой геологии в России. В последнее десятилетие целенаправленные исследования БС проводятся постоянно и в разных пространственных масштабах, появляются новые публикации, что дела-

ет нефтегазоносный потенциал БС все более и более прогнозируемым [Калмыков, Балушкина, 2017].

БС рассматривается в качестве основной материнской толщи для формирования залежей нефти в Западной Сибири, а в настоящее время — как главный в стране объект для получения так называемых сланцевых нефти и газа [Славкин и др., 2007].

Качественная разведка и эксплуатация углеводородных ресурсов, содержащихся в нефтяных и газовых сланцах, требует корректного определения свойств осадочных пород, обогащенных органическим веществом (ОВ). Из всего комплекса петрофизических и физико-химических свойств можно выделить два важных: удельная поверхность (УП) и емкость катионного обмена (ЕКО). Среди множества отечественных публикаций по гидрогеологической и гидрогеохимической проблематике почти нет работ, касающихся экспериментальной оценки ионообменных свойств пород-коллекторов, в том числе нефтесодержащих, а также их роли в формировании химического состава подземных и поровых вод. Породы БС не исключение — практически отсутствуют результаты экспериментального определения ЕКО, за исключением нескольких работ [Kazak, Kazak, 2020, 2021; Kazak et al., 2017; Езерский и др., 2015].

Экспериментальное исследование ЕКО и состава поглощающего комплекса пород глубинных горизонтов важно для нескольких направлений исследования: во-первых, в области фундаментальной геохимии для выявления сущности ионообменных процессов, оценки их вклада в процессы образования различных геохимических типов подземных и поровых вод; во-вторых, для регионального изучения и поисковых палеогидрохимических исследований нефтегазоносных регионов, для верификации термодинамических моделей вода—порода. В этом контексте стоит отметить, что на связи поглощенных и удерживаемых глиной адсорбированных катионов с составом вод бассейна седиментации основан метод палеогидрохимических реконструкций; в-третьих, в прикладной нефтегазовой области — для петрофизического обеспечения качества интерпретации материалов ГИС, подбора и оптимизации жидкости ГРП.

Ионообменные взаимодействия по геохимической сути и литолого-гидрогеохимическим последствиям относятся к категории инконгруэнтных процессов в многокомпонентной гетерогенной системе вода—порода—газ—ОВ. Предполагается, что на поверхности минералов существуют некомпенсированные кристаллической решеткой заряды, которые представляют собой места присоединения ионов поровых вод противоположного заряда, таким образом образуя обменный комплекс. В случае катионного обмена происходит частичный или полный обмен катиона из подземной или поровой воды на другой катион из обменного комплекса породы. Способность породы к катионному обмену выражается значением емкости катионного обмена, т. е. общим количеством катионов, способных к обмену на катионы взаимодействующего раствора. ЕКО в отечественной литературе выражается числом миллиграмм-эквивалентов катионов, поглощенных 100 г сухой массы породы (мг-экв/100 г), в зарубежной — в смоль/кг.

ЕКО зависит от минерального и геохимического составов (в первую очередь от содержания глини-

стых минералов и ОВ), от УП породообразующих минералов и их кристаллохимических особенностей, а также от pH, Eh и термобарических (PT) условий в пласте. ЕКО изменяется в широких пределах от 0 (обломки кварца) до 900 смоль/кг (ОВ почв) [Appelo, Postma, 2005; Ellis, Singer, 2008; Осипов, Соколов, 2013; Derkowski, Bristow, 2012; Гаррелс, Крайст, 1968; Попов, Абдрахманов, 2013]. Наибольшими значениями ЕКО обладают глинистые минералы группы смектита и вермикулита, оксиды и гидроксиды железа и, конечно, ОВ. Эти вещества — основные сорбенты ионов из подземных и поровых вод, и их содержание в породе, скорее всего, будет обеспечивать высокие значения ЕКО.

Катионы, которые входят в состав обменного комплекса породы и могут быть замещены в процессе ионного обмена, называют обменными катионами. Наиболее часто в реакции обмена принимают участие катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ , NH_4^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} . Состав обменных катионов и их количество в обменном комплексе определяется энергией гидратации и их концентрацией в растворе, окружающем породу. Активность адсорбции катионов определяется также ионным потенциалом. Поскольку наибольшим содержанием в природных водах обладают макрокатионы (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}), то им часто принадлежит и главная доля в составе обменного комплекса породы.

Основная цель нашей работы — характеристика ионно-обменных свойств слабопроницаемых сланцевых пород-коллекторов БС. Полученная информация позволит оценить ионообменную способность отложений БС и получить реальные экспериментальные (входные) данные для термодинамических расчетов в системе поровая вода—порода БС—газ—ОВ глубинных горизонтов Западной Сибири.

Материалы и методы исследования. Целевая коллекция состояла из 17 образцов пород БС с максимально сохраненной флюидонасыщенностью, отобранных из двух скважин на месторождениях в центральной и южной частях Нижневартовского свода Западной Сибири. Коллекция включала образцы № 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14 из скважины 2 и образцы № 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 из скважины 4. Информация о литологическом составе пород в исследованных скважинах с данными геофизических исследований (ГИС) представлена на рис. 1. Образцы отобраны из интервала залегания пород БС в диапазоне глубины 2550–2625 м.

Физически каждый фрагмент полноразмерного керна (диаметр 100 мм) после вскрытия буровой колонны изолировали (герметизировали) от воздействия окружающей среды путем заворачивания в пищевую пленку, затем в марлю и погружали как минимум 3 раза в расплавленный парафин. Анализ ЕКО пород БС выполняли в день вскрытия парафиновой оболочки образцов, что позволило свести к минимуму негативное воздействие их хранения. Для анализа использовали центральную часть керна, не

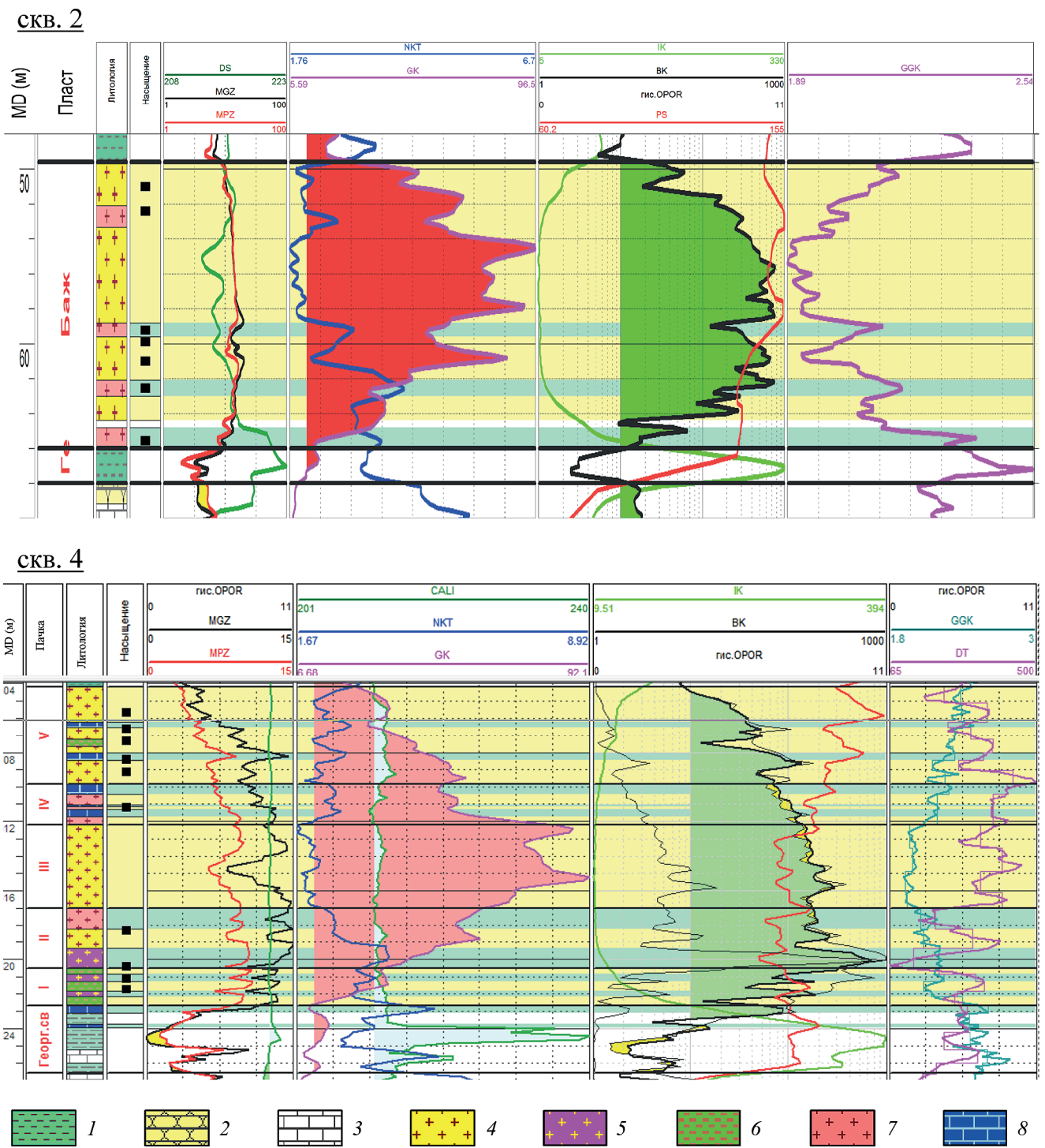


Рис. 1. Планшет данных ГИС и литологических исследований по целевым скважинам, где черными квадратиками в поле «Насыщение» обозначены исследованные образцы пород БС, условные обозначения соответствуют литофизическим типам пород по данным ГИС: 1 — аргиллит, 2 — песчаник, 3 — песчаник с карбонатным цементом, 4 — глинисто-кремнистая сильноуглеродистая разность, 5 — силицит низкоуглеродистый, 6 — силицит глинистый низкоуглеродистый, 7 — кремнисто-карбонатная сильно-углеродистая разность, 8 — кремнисто-карбонатная низкоуглеродистая разность

затронутую буровым раствором. Для определения ЕКО и минерального состава образцы измельчали (до фракции 0,5–1,0 мм) и анализировали. Определение содержания остаточной поровой воды выполнено на крупных кусках породы методом испарения, специально разработанным ранее для слабопроницаемых сланцевых пород коллекторов [Kazak, Kazak, 2019, 2021; Казак и др., 2019].

Определение минерального состава пород БС выполнено путем рентгеноструктурного анализа (РСА) на рентгеновском дифрактометре Дрон-3М с программным управлением хода анализа (рабочий

ток 20 мА, рабочее напряжение 30 кВ, съемка проводилась с рентгеновской трубкой с Со-антикатодом).

Экспериментальные пиролизические исследования выполняли с использованием аппаратно-программного комплекса Wildcat Technologies HAWK RW (США) со стандартными программами для изучения нефтематеринских свит, коллекторов и кинетических спектров разложения ОВ.

Для определения ЕКО пород БС использован модифицированный метод вытеснения спиртовым раствором аммония ($\text{Alc}(\text{NH}_4)\text{Cl}$), который адаптирован для слабопроницаемых сланцевых пород баженовской свиты [Kazak, Kazak, 2020]. Эта методика позволяет достаточно точно определить не только ЕКО, но и состав обменных катионов, снизив влияние мешающих факторов на результаты анализа (растворение карбонатных минералов, минерализация порового раствора и др.). Определение значений концентрации обменных катионов выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 7600Duo (Thermo Scientific Corp., США). Величины ЕКО в мг-экв/100 г породы вычисляли как сумму концентрации обменных катионов.

На основании результатов гигрометрического метода [Родькина, Казак, 2019] рассчитаны величины УП неэкстрагированных образцов пород БС для скв. 2. В силу нехватки кернового материала для образцов БС из скв. 4 определение не проводилось. Расчет УП основан на теории Е.В. Шеина [Шеин, 2005], в соответствии с которой сначала проводится определение количества воды монослойной адсорбции, а затем по этой величине рассчитывается УП образца. Эта теория базируется на законе Генри, уравнении Ленгмюра и теории полимолекулярной адсорбции С. Брунауэра, П.Х. Эмметта и Э. Теллера (теория БЭТ). Таким образом, на основании простой физической модели заполнения поверхности твердых частиц молекулами воды получают следующие значения влажности: W_m — влажность, при которой вся поверхность (внутренняя и внешняя) образца покрывается мономолекулярным слоем воды; $(W_m)_e$ — влажность формирования мономолекулярного слоя на внешней поверхности. Тогда влажность $(W_m)_i$, покрывающая монослоем внутреннюю поверхность, будет равна

$$(W_m)_i = W_m - (W_m)_e. \quad (1)$$

Соответственно, внутренняя УП ($\text{м}^2/\text{г}$) составит [Шеин, 2005]:

$$\text{УП} = 36,16 \cdot (W_m)_i. \quad (2)$$

Результаты исследований и их обсуждение.

Типизация целевой коллекции образцов пород БС выполнялась по данным РСА. Валовый минеральный состав (кристаллическая часть) образцов БС рассматриваемой коллекции представлен (в порядке убывания средней массовой доли, масс.%): минералами кремнистой группы (силикатная часть)

16–86; глинистыми минералами 5–45; кальцитом до 67; пиритом до 26; плагиоклазом до 15; доломитом до 6; апатитом до 7; сидеритом 0–3. Установлено, что эта коллекция образцов пород БС однородна (за исключением нескольких образцов).

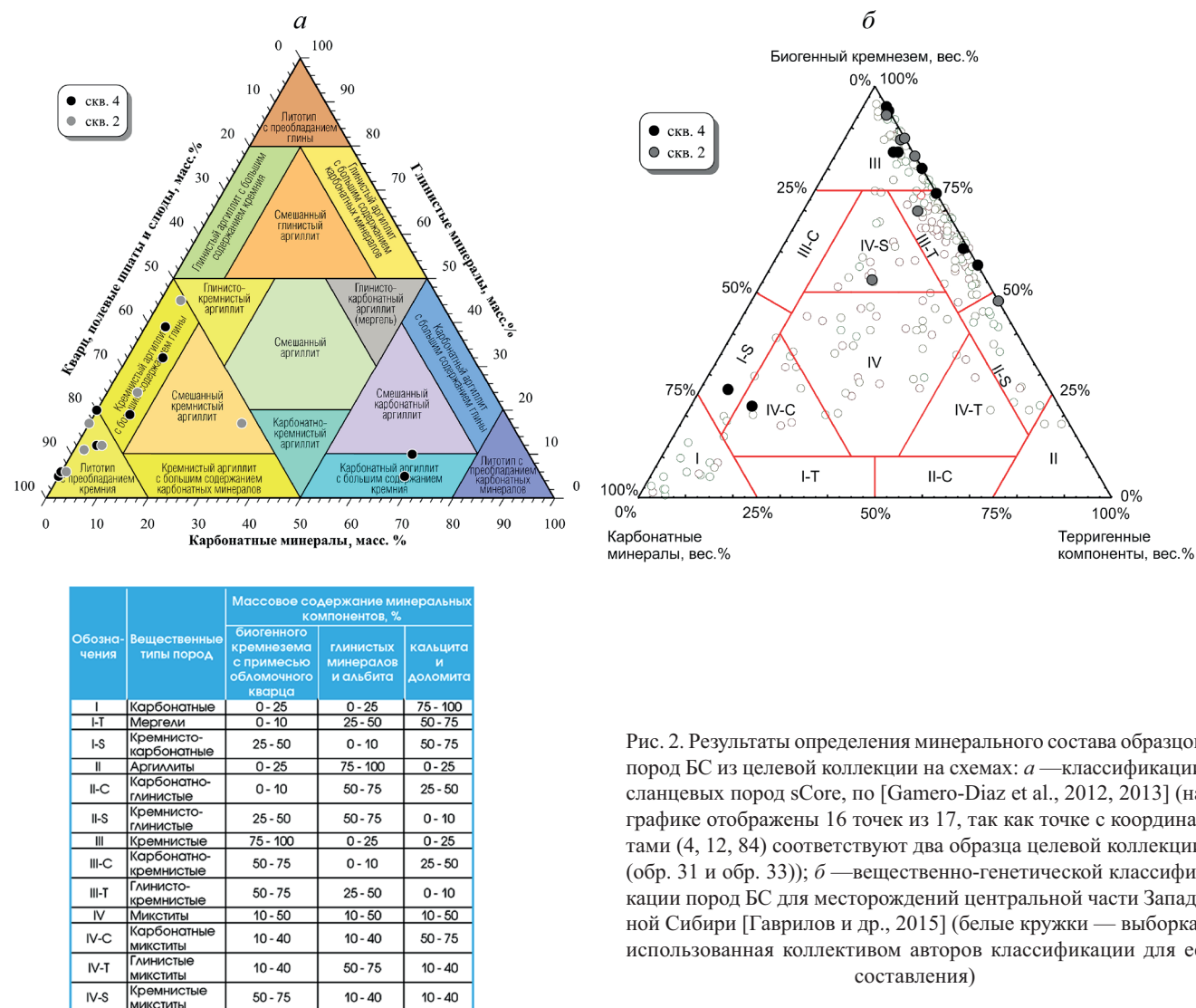
Типизация коллекции образцов пород БС выполнена по двум классификациям: классификации sCore [Gamero-Diaz et al., 2012, 2013], предложенной геологами из компании «Шлюмберже» (США), и по вещественно-генетической классификации пород БС для месторождений центральной части Западной Сибири [Гаврилов и др., 2015], предложенной исследовательской группой компании «Газпромнефть НТЦ».

Породы БС представляют собой сложную смесь ОВ и глинистых минералов групп гидрослюд, каолинита и смектита наряду с кварцем, кальцитом, доломитом, полевым шпатом, апатитом и пиритом. Классификация сланцевых пород sCore выполняется по диаграмме состояния тройной системы, построенной на основе закономерностей, определенных из увязки результатов анализа керна и каротажных исследований, с угловыми точками, представляющими глины, систему кварц—полевые шпаты—слюды и карбонатные минералы. Схема sCore определяет 16 классов пород, и по ней образец может быть классифицирован как глинистый (обогащенный глинистым компонентом), кремнистый или карбонатный сланец [Glaser, Miller, Winter 2013/2014; Глейзер и др., Лето 2013 — зима 2013/2014].

Исследованная коллекция образцов пород БС по классификации sCore в целом классифицируется как кремнисто-глинисто-карбонатная (в порядке убывания доли) и представлена следующими литологическими типами (литотипами): литотип с преобладанием кремния (большинство образцов), кремнистый аргиллит с большим содержанием глины, а также смешанный кремнистый аргиллит (единичные образцы). Несколько образцов из коллекции классифицированы как карбонатный аргиллит с большим содержанием кремния (рис. 2, а). Какая-либо зависимость литотипов от скважины (от типа геологического разреза) не выявлена.

В вещественно-генетической классификации в качестве основного классификационного признака принимается соотношение содержания трех главных групп компонентов: биогенного кремнезема с незначительной примесью (≤ 4 масс.%) обломочного кварца, терригенных компонентов (глинистые минералы совместно с альбитом) и карбонатных минералов (кальцит и доломит) (рис. 2, б). Принцип группировки отдельных компонентов пород в вершинах треугольника подтверждается результатами факторного анализа собранной базы данных [Гаврилов и др., 2015].

В обсуждаемом контексте представлялось уместным выяснить природу кремнезема. В породах диагностированы: халцедон, кварц, опал, тридимит и кристобалит, но основной формой первичного кремнезема в процессе осадконакопления,



ми типами пород: кремнистыми разностями (III) — (большинство образцов) и глинисто-кремнистыми разностями (III-T). Единичные образцы классифицированы как кремнистые микститы (IV-S), карбонатные микститы (IV-C) и кремнисто-карбонатные разности (рис. 2, б).

Таким образом, исследованная нами коллекция образцов пород БС по данным PCA, классификации sCore и вещественно-генетической классификации пород представлена преимущественно кремнистыми и глинисто-кремнистыми разностями.

По данным геохимических исследований в образцах выявлено высокое содержание органического углерода (C_{org}) — до 28 масс.%, пониженные значения пика S_1 (суммарно до 15 мг УВ / г породы) и относительно высокие значения пика S_2 (230 мг УВ / г породы). Геохимические исследования до и после экстракции образцов пород хлороформом позволили сделать важные выводы о типе и качестве ОВ: породы обладают высоким и превосходным нефтегенерационным потенциалом, ОВ II типа, стадия катагенетической преобразованности ОВ — МК1 (начало нефтяного окна) с температурой T_{max} в диапазоне 435–438 °С, степень преобразованности ОВ низкая. В целом результаты пиролиза согласуются с результатами, полученными ранее другими авторами [Gavshin, Zakharov, 1996; Козлова и др., 2015; Конторович и др., 1999].

Установлено, что суммарная величина ЕКО изменяется для всех исследованных образцов пород БС от 3,30 до 17,01 мг-экв/100 г (или 2,45–14,51 смоль/кг) (таблица). При этом обнаружено снижение величины ЕКО с глубиной по разрезу скв. 4 и ее слабое изменение по разрезу скв. 2 для всех образцов (за исключением обр. 14) (рис. 3), где отмечено увеличение ЕКО до 10,26 мг-экв/100 г (таблица). В этом же образце обнаружено повышенное относительно других содержание глинистых минералов (45 масс.%) и более высокое значение УП (12,66 м²/г) (таблица) при низком содержании ОВ (C_{org} =3,64 масс.%, S_2 =13,92 мг УВ/г породы). По разрезу скважины отмечено снижение величин ЕКО в карбонатных прослоях (обр. 7, 8, 9, 26, 31) и увеличение в глинистых (рис. 3). Похожая закономерность отмечена в работах [Kazak, Kazak, 2020; Езерский и др., 2015; Казак и др., 2017], где также было обращено внимание на значительное снижение ЕКО (<3 мг-экв/100 г) в предположительно нефтенасыщенных интервалах.

Выявлена линейная корреляция между суммарным содержанием глини (5–45 масс.%) и ЕКО для образцов из скв. 4 и из скв. 2 (r^2 =0,90 и r^2 =0,80 соответственно) (рис. 4), особенно с содержанием гидрослюд (r^2 =0,77 и r^2 =0,71 соответственно), а также смешанослойных минералов (r^2 =0,86 и r^2 =0,74). С учетом типа глинистых минералов может иметь место как экстрамицелярный, так и интрамицелярный обмен, т. е. в обменных реакциях могут участвовать катионы не только внешних, но и внутренних базальных поверхностей.

Состав обменного комплекса и УП образцов пород баженовской свиты

Номер п/п	Номер образца	Содержание, мг-экв/100 г породы					УП, м ² /г
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	ЕКО	
		Скважина 2					
1	7	2,29	0,92	4,19	0,11	7,50	11,57
2	8	0,33	2,13	4,86	0,27	7,58	10,12
3	9	0,14	0,83	3,84	0,14	4,95	10,05
4	10	0,57	0,16	5,71	0,48	6,94	10,85
5	11	0,88	0,44	5,15	1,26	7,73	10,12
6	12	0,34	1,36	4,94	0,20	6,85	10,85
7	14	1,45	0,73	7,89	0,19	10,26	12,66
		Скважина 4					
8	25	4,79	3,36	2,50	1,82	12,46	н.о.*
9	26	1,77	1,77	0,68	2,04	6,26	н.о.
10	27	3,75	1,25	5,82	6,18	17,01	н.о.
11	28	1,14	3,40	0,92	1,38	6,83	н.о.
12	29	3,08	1,20	5,20	1,31	10,79	н.о.
13	30	1,07	1,61	0,92	1,14	4,74	н.о.
14	31	1,73	1,21	6,37	0,88	10,19	н.о.
15	32	0,97	0,72	0,92	0,69	3,30	н.о.
16	33	0,34	3,01	2,72	1,81	7,88	н.о.
17	34	1,38	0,86	4,11	0,88	7,24	н.о.

* Не определяли.

Гидрослюды и смешанослойные минералы доминируют в минеральном составе исследуемых образцов пород БС (рис. 3), их содержание в образцах из скв. 4 составляет 2–17 и 1–15 масс.%, а из скв. 2 — 7–25 и 2–11 масс.%. С учетом того, что максимальная величина ЕКО для чистых гидрослюд составляет 40 мг-экв/100 г и для чистых смешанослойных минералов 90 мг-экв/100 г [Appelo, Postma, 2005; Ellis, Singer, 2008; Осипов, Соколов, 2013], верхняя оценка ЕКО для исследованных образцов составляет 19,9 мг-экв/100 г. Видно, что измеренные значения ЕКО не превышают полученную предельную оценку ЕКО (таблица).

Сопоставление ЕКО с результатами типизации пород показало, что кремнистые аргиллиты с большим содержанием глины (литотип 2 по sCore) или глинисто-кремнистые разности (литотип III-T по вещественно-генетической классификации) характеризуются наибольшими величинами ЕКО (рис. 5, а). Кремнистые аргиллиты с большим содержанием глины (литотип 2 по sCore) и кремнисто-глинистые разности (литотип II-S по вещественно-генетической классификации пород) обладают наибольшими величинами УП (рис. 5, б). Полученные результаты подтверждают сделанные ранее выводы, что содер-

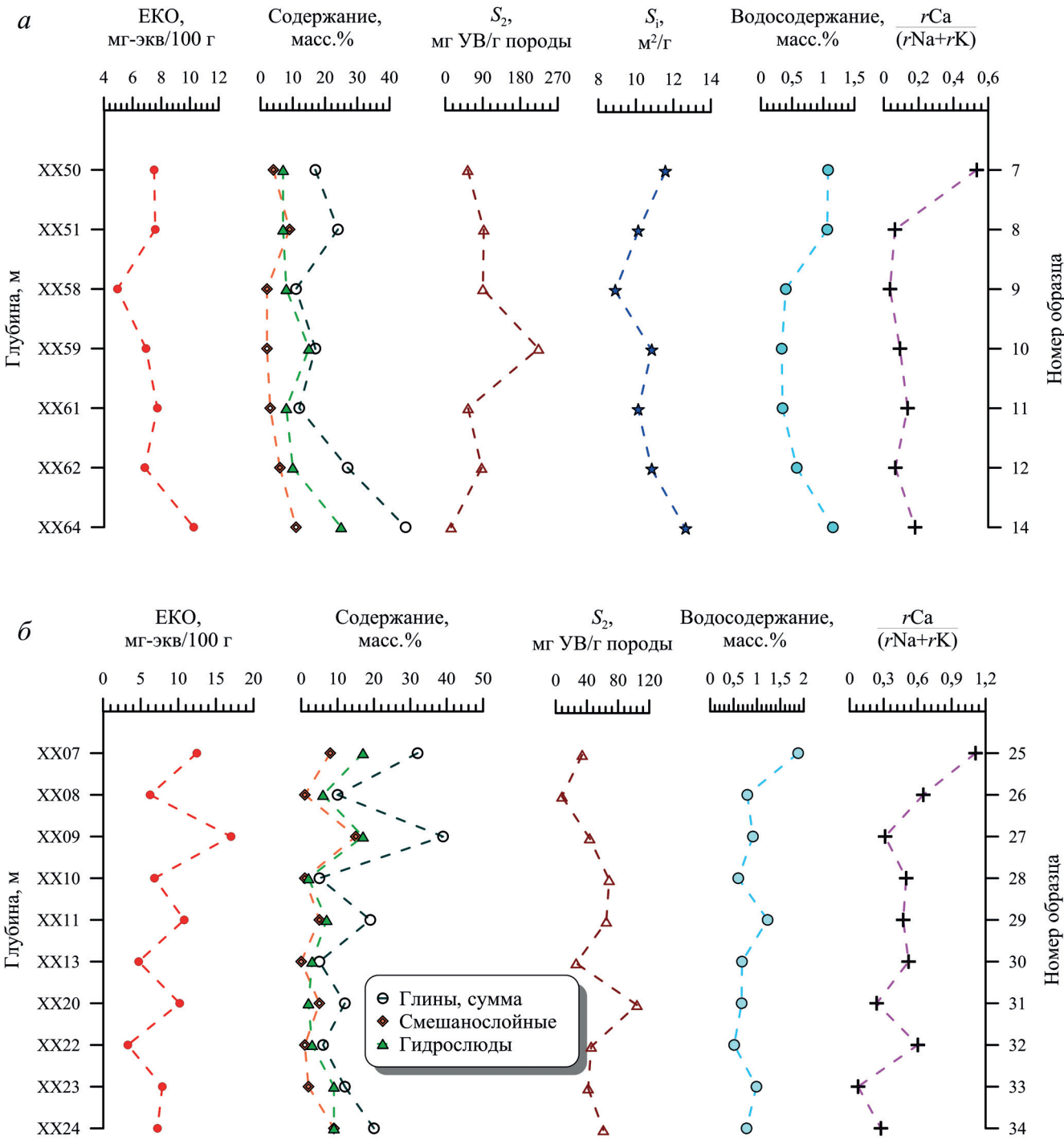


Рис. 3. Изменение содержания глинистых минералов, величин ЕКО, водосодержания, параметра $C_{орг}$ УП и коэффициента типа обменного комплекса $rCa/(rNa+rK)$ исследованных образцов пород БС с глубиной по разрезу скважины 2 (а) и скважины 4 (б): XX — скрыты две первые цифры глубины

жание глинистых минералов определяет величины ЕКО и УП.

Зависимость ЕКО от количества ОБ ($C_{орг} = 2,17 \div 17,12$ масс.%) для образцов из скв. 4 не обнаружена. Для образцов из скв. 2 наблюдается тенденция к снижению ЕКО с увеличением количества $C_{орг}$ (рис. 4). Согласно общепринятым представлениям исходное ОБ образовалось в результате трансформации остатков морских растений и организмов в результате седименто- и литогенеза [Durand, 1980].

В процессе диагенеза при повышенных температуре и давлении дебитуминизированное ОБ претерпевает ряд изменений, ведущих к потере участков поверхности, способных к ионному обмену из-за полимеризации функциональных групп ОБ. Например, величина ЕКО ОБ почв при pH 8 составляет 150–900 мг-экв/100 г [Appelo, Postma, 2005], в то время как ЕКО ОБ из формации Монтрей — <0,5 мг-экв/100 г [Derkowski, Bristow, 2012], т. е. чем более высокой степенью зрелости обладает дебитумини-

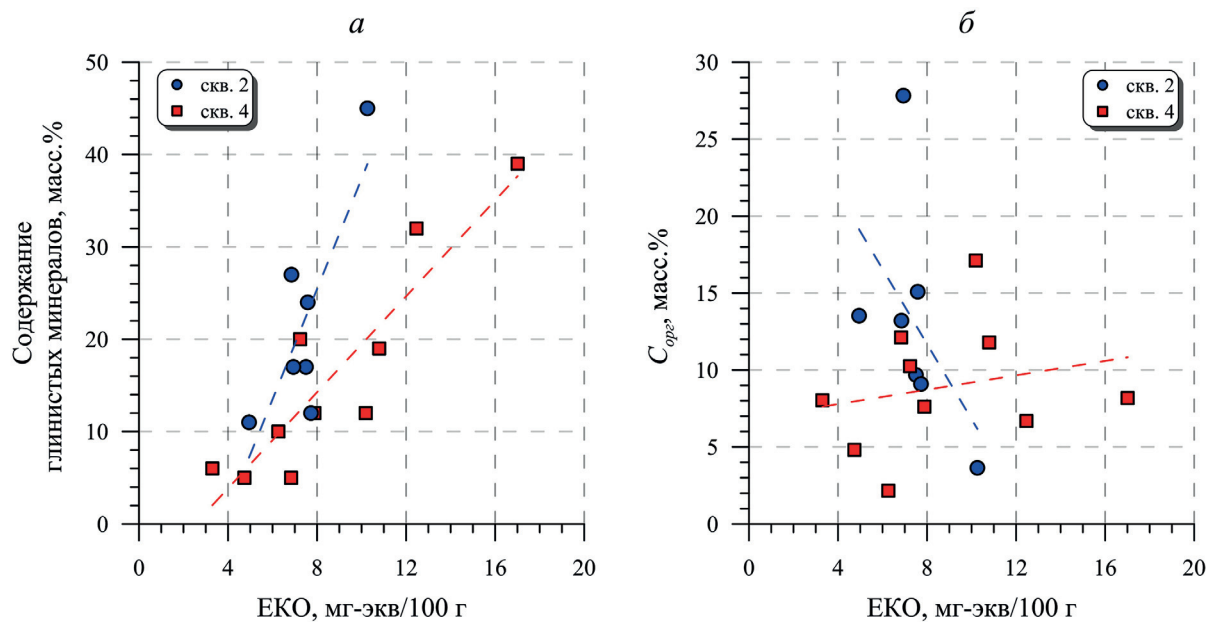


Рис. 4. Зависимость ЕКО от содержания глинистых минералов (а) и $C_{орг}$ (б) для исследованных образцов породы БС

зорованное ОВ, тем менее оно способно к ионному обмену.

Полученные величины УП для образцов БС из скв. 2 составляют 10,05–12,66 м²/г (таблица) и неравномерно изменяются с глубиной (рис. 3, а). Подтверждено предположение о существовании в породах БС зависимости УП от количественного содержания глинистых минералов (рис. 6, а). В то же время зависимость УП от $C_{орг}$ не выявлена (рис. 6, б). Установлено, что с увеличением суммарной поверхности минерала, участвующей в обмене, и, соответственно, УП, повышается общая величина ЕКО (рис. 6, в).

В целом полученные величины ЕКО и УП образцов пород БС согласуются с величинами ЕКО и УП в других образцах БС [Kazak, Kazak, 2020, 2021] в образцах сланцевых пород из разных геологических формаций, таких, как Баккен (5,4–10,5 мг-экв/100 г и 0,5–12 м²/г), Монтерей (до 14 мг-экв/100 г и до 7,5 м²/г), Хенесвиль (2–4 мг-экв/100 г и 4–26 м²/г) и др. [Saidian et al., 2016].

В составе обменного комплекса во всех образцах пород БС из скв. 2 с заметным превосходством доминирует Na⁺ (от 3,84 до 7,89 мг-экв/100 г) (таблица, рис. 7). Обнаружена отрицательная корреляция между содержанием Na⁺ в обменном комплексе,

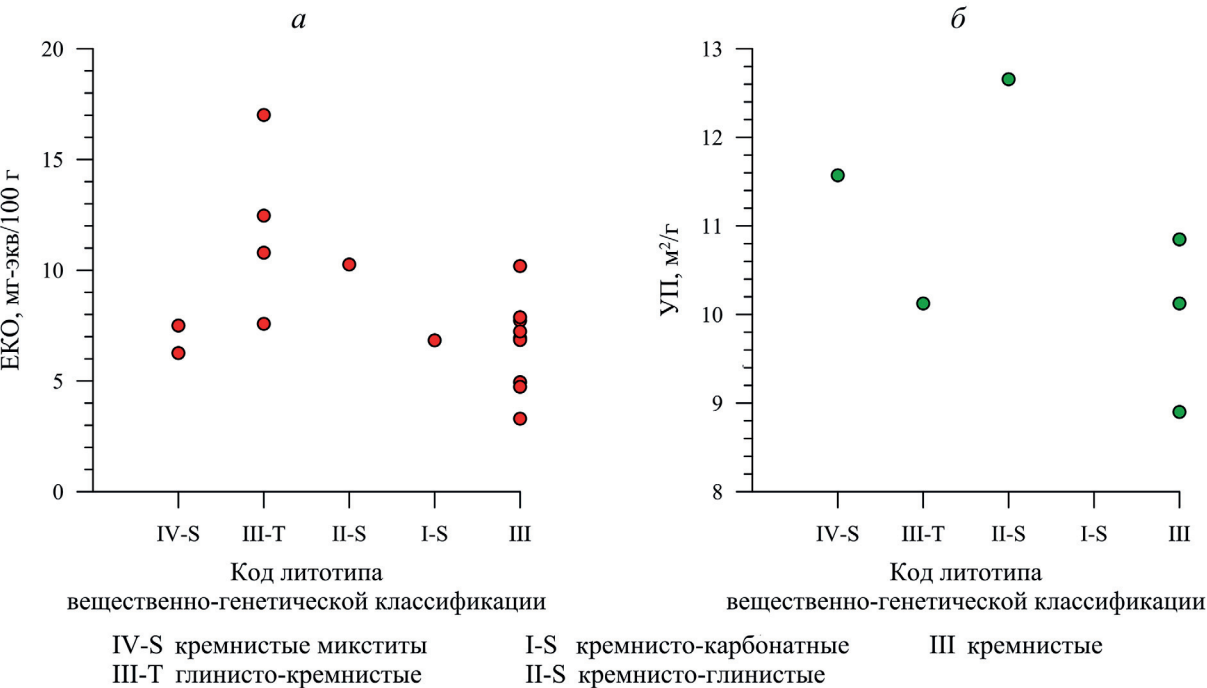


Рис. 5. Распределение ЕКО (а) и УП (б) целевой коллекции образцов пород БС для литотипов по вещественно-генетической классификации пород БС для месторождений центральной части Западной Сибири (б)

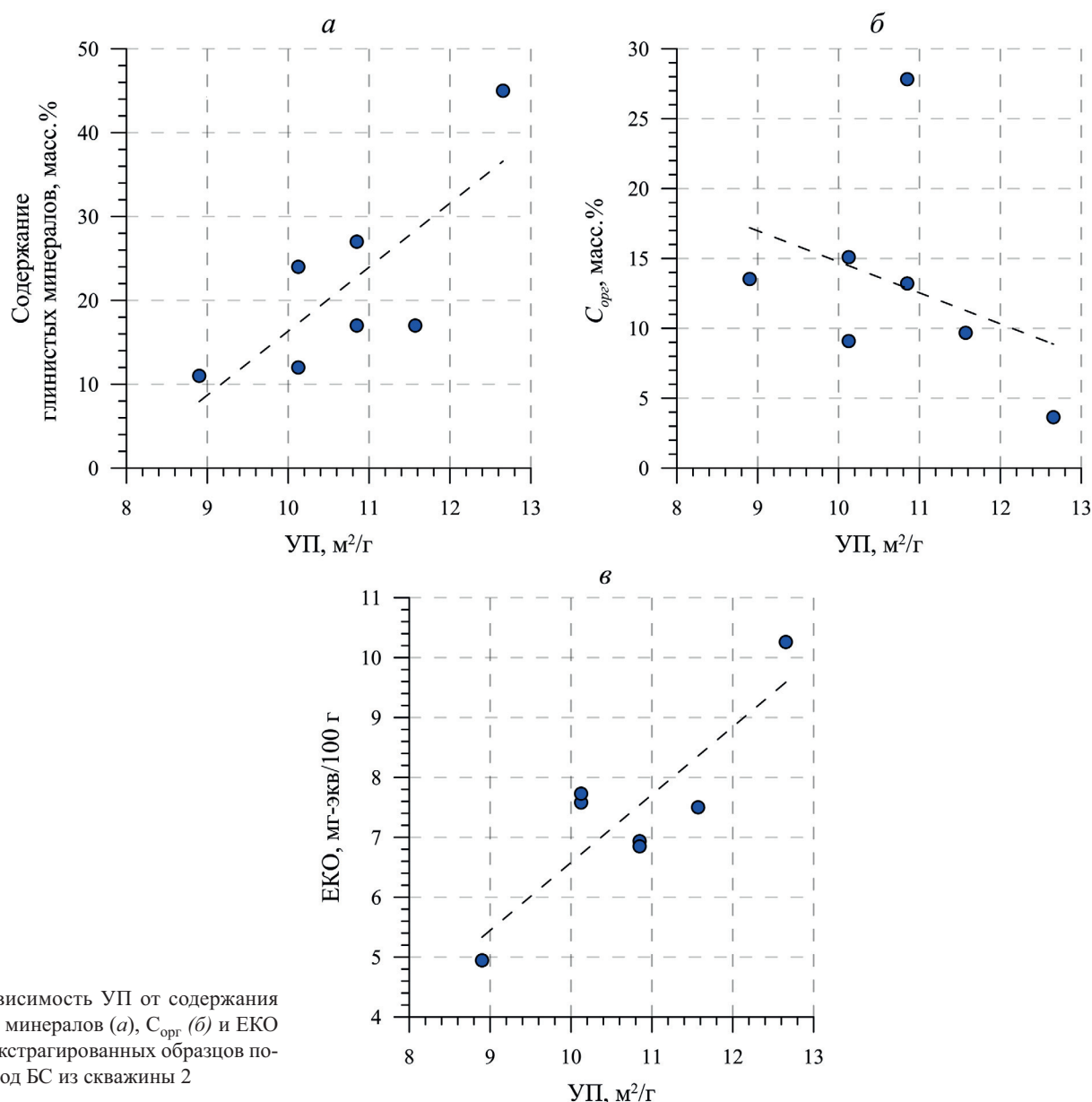


Рис. 6. Зависимость УП от содержания глинистых минералов (а), $C_{\text{орг}}$ (б) и ЕКО (в) для неэкстрагированных образцов пород БС из скважины 2

плагиоклаза ($r^2=0,44$) и высокая положительная корреляции с содержанием глинистых минералов ($r^2=0,83$), а именно с группой гидрослюд ($r^2=0,94$) и смешанослойных минералов ($r^2=0,74$). Гидрослюды в большей степени, чем смешанослойные минералы, содержат в обменном комплексе Na^+ , а используемый модифицированный метод $\text{Alc}(\text{NH}_4)\text{Cl}$ позволяет минимизировать растворение истертых в порошок плагиоклазов [Kazak, Kazak, 2020].

Суммарное содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} составляет <50% от валовой ЕКО для образцов из скв. 2 (рис. 7, а). Наибольшее содержание Ca^{2+} в обменном комплексе (2,29 мг-экв/100 г) выявлено для обр. 7, а Mg^{2+} — для обр. 8 (2,13 мг-экв/100 г) (таблица). В этих же образцах обнаружено присутствие кальция (обр. 7 до 24 масс.%) и доломита (обр. 8 до 6 масс.%). Известно [Осипов, Соколов, 2013], что глинистые минералы адсорбируют больше Mg^{2+} , чем кальция, а ОВ, наоборот, больше Ca^{2+} . Высокое

содержание Mg^{2+} в обменном комплексе может наблюдаться в доломитизированных глинах [Попов, Абдрахманов, 2013]. Корреляционная зависимость содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} во всех 7 образцах пород БС из скв. 2 с содержанием глинистых минералов и $C_{\text{орг}}$ не установлена. Полученные значения концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} в обр. 7 и 8 могут быть обусловлены растворением карбонатных минералов в процессе проведения опыта и не отражают их реальное содержание в обменном комплексе. При исключении их из выборки наблюдается линейная корреляция суммарного содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} в обменном комплексе с глинистыми минералами ($r^2=0,76$), а именно с гидрослюдами ($r^2=0,74$) и смешанослойными минералами ($r^2=0,91$).

Для образцов БС из скв. 4 получено более пестрое распределение обменных катионов в составе обменного комплекса. Преобладание Ca^{2+} и Mg^{2+} (>50 %-экв/100 г) характерно для половины

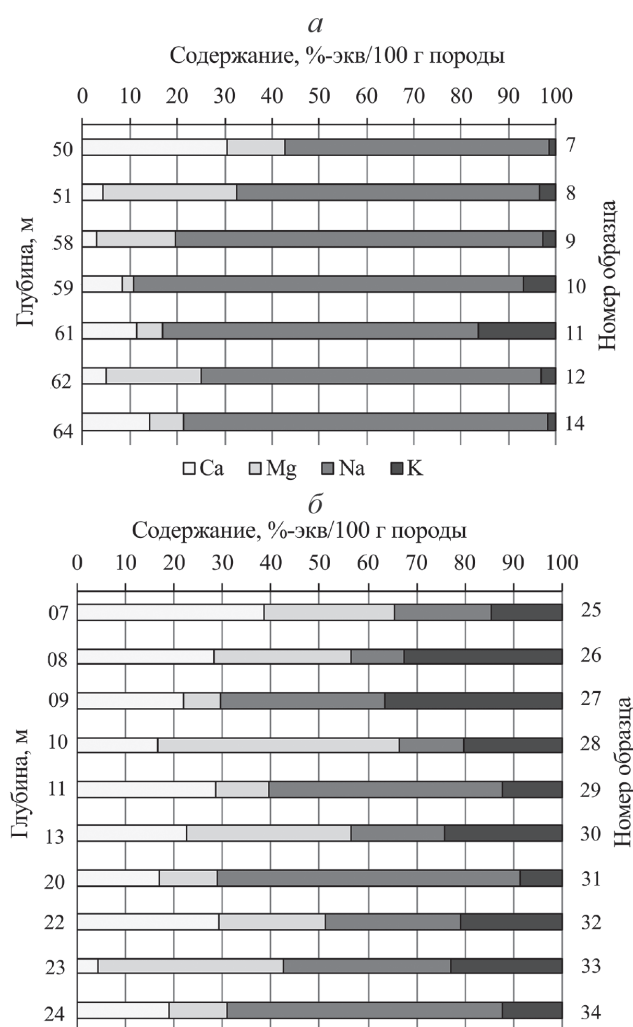


Рис. 7. Изменение содержания обменных катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} (%-экв/100 г породы) в исследованных образцах пород БС с глубиной для скважины 4 (а) и скважины 2 (б)

исследуемых образцов (рис. 7, таблица). При этом обнаружена сильная корреляционная связь их содержания с глинами ($r^2=0,71$), отсутствие корреляции с содержанием карбонатных минералов и $\text{C}_{\text{орг}}$. По разрезу скважины выделяются 2 образца с высоким содержанием кальцита (обр. 26 — 59 и обр. 28 — 67 масс.%). Однако содержание Ca^{2+} в обменном комплексе для этих двух карбонатных образцов гораздо ниже среднего по скважине (2,00 мг-экв/100 г). При сопоставлении полученных результатов для образцов из скважин 2 и 4 выявлено, что при применении модифицированного метода $\text{Alc}(\text{NH}_4)\text{Cl}$ не всегда предотвращается растворение карбонатных минералов при определении ЕКО. Поэтому всегда следует проводить проверку полученных результатов ЕКО для карбонатных прослоев, чтобы получить надежные результаты.

Содержание Na^+ в обменном комплексе образцов из скв. 4 в среднем составляет 3,02 мг-экв/100 г, обнаружена линейная корреляция только с содержанием смешанослойных минералов ($r^2=0,78$). Для образцов из скв. 4 обнаружено более высокое содержание K^+ в

обменном комплексе, чем в образцах из скв. 2 (таблица), при этом наибольшие значения концентрации K^+ выявлены у образцов с повышенным содержанием гидрослюдистых минералов ($r^2=0,72$). Возможно, это связано с тем, что в межслоевых промежутках наряду с молекулами H_2O находятся ионы K^+ , фиксирующие пакеты гидрослюд, часто с изоморфно замещающими его Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ ; 10–20% катионов межслоевых позиций находится в гидратированном состоянии и участвует в реакциях ионного обмена наряду с катионами внешних базальных поверхностей гидрослюд [Осипов, Соколов, 2013].

Ионно-обменные реакции относятся к наиболее быстро протекающим процессам в гетерогенной системе вода—порода. Обменный комплекс отложений в течение длительного геологического времени при соответствующих гидрогеодинамических условиях может определяться катионным составом вод бассейна седиментации. Выделяют два основных типа поглощающего комплекса — морской ($(r\text{Na}+r\text{K}) > r\text{Ca}$) и континентальный ($(r\text{Na}+r\text{K}) < r\text{Ca}$) [Попов, Абдрахманов, 2013].

Тип поглощающего комплекса практически всех исследованных образцов БС (за исключением обр. 25) относится к морскому с преобладанием натрия и калия над кальцием ($r\text{Ca}/(r\text{Na}+r\text{K}) < 1$) (рис. 3). Рассматриваемые отложения БС накапливались на глубоководных участках «баженовского» моря, где общая минерализация вод достигала 35 г/л [Занин и др., 2013]. Натрий преобладал в составе вод палеобассейна, поэтому при седиментации и диагенезе вошел в качестве главного катиона в поглощающий комплекс пород БС и, видимо, остался там в ходе раннего катагенеза.

Поглощающий комплекс обр. 25 относится к континентальному типу с резким преобладанием кальция — $r\text{Ca}/(r\text{Na}+r\text{K})=1,2$ (рис. 3, б). Формируется такой тип либо на суше в зоне гипергенеза под воздействием пресных и солоноватых вод, в составе которых главную роль играет кальций, либо при смене гидрохимического режима осадконакопления, а также при внедрении в осадочные породы, которые насыщены седиментационными растворами, генетически чуждых им по составу вод. Во всех случаях обменные процессы пойдут в направлении насыщения поглощающего комплекса катионами с высокой энергией поглощения (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и переходом в раствор ионов с меньшей адсорбционной активностью (Na^+ , K^+). Установление причины изменения типа поглощающего комплекса в обр. 25 требует дополнительных исследований.

В верхних горизонтах зоны гипергенеза (глубина до 300–500 м) процессы катионного обмена ($\text{ЕКО} > 50$ мг-экв/100 г) протекают с высокой скоростью, имеют направленный характер с сильным метаморфизирующим воздействием на состав относительно маломинерализованных подземных вод [Appelo, Postma, 2005; Попов, Абдрахманов, 2013]. В зонах затрудненного водообмена скорость обменных

реакций будет контролироваться не конвективным переносом, а процессами диффузии растворенного вещества к поверхности ионообменника и вывода продуктов реакции.

В отложениях БС в связи с ростом температуры и давления с глубиной, сопровождающимся изменением pH–Eh условий, уплотнением, дегидратацией и литификацией пород, упорядочением структуры глинистых минералов (она становится более регулярной и совершенной), произошло значительное снижение ЕКО и превращение пород БС из «обменно-активных» в «обменно-пассивные». Как показывают исследования [Хитаров, Пугина, 1966], резкое изменение ЕКО происходит при переходе монтмориллонита в иллит (гидрослюду) при повышении температуры и давления в пласте.

Установлено, что процессы ионного обмена в породах БС реализуются в основном носителе обменно-адсорбционных свойств — глинистой среде (рис. 4). Катионный обмен как поверхностное явление протекает на границе контакта вода—порода. Рассматриваемые образцы пород БС характеризуются содержанием поровой воды 0,33–1,88 масс.% (рис. 3). Поэтому в естественных условиях ионно-обменные процессы в отложениях БС имеют место только в пустотах, занятых поровой водой, носят локальный характер и не оказывают существенного влияния на состав поровых вод.

В ходе бурения и гидравлического разрыва пласта происходит механическое разрушение (нарушение сплошности) пород с увеличением УП. В результате в породе образуется система макро- и микротрещин, подводящих техногенные жидкости к частям скелета, которые были не доступны для фильтрации при естественном сложении. При этом роль ионного обмена значительно возрастает, теряя поровый локальный масштаб. В представленном исследовании ЕКО определяли на образцах измельченной породы БС, это верхняя оценка параметра, на которую можно ориентироваться при разведке и разработке месторождений углеводородов БС.

Выводы. 1. ЕКО образцов БС изменяется от 3,30 до 17,01 мг-экв/100 г (в среднем 8,67 мг-экв/100г) в скв. 4 и от 4,95 до 10,26 мг-экв/100 г (в среднем 7,40 мг-экв/100г) в скв. 2 и неравномерно варьирует с глубиной. Полученные значения ЕКО обеспечиваются преимущественно присутствием гидрослюдистых и смешанослойных минералов, а не содержанием ОВ. При этом характер обменных

реакций может быть как экстрамицелярным, так и интрамицелярным, т. е. в обменных реакциях могут участвовать катионы не только внешних, но и внутренних базальных поверхностей.

2. Удельная поверхность исследованных образцов пород БС составляет 8,90–12,66 м²/г и зависит от количества глинистого вещества в породе, а не от количества ОВ. Полученные результаты убедительно доказывают выдвинутое ранее предположение о взаимосвязи ЕКО и УП в породах БС.

3. Установленное снижение величин ЕКО и УП сланцевых пород БС по сравнению с породами зоны гипергенеза связано с переходом катионов из обменного состояния в необменное. Преобразование происходит вследствие дегидратации, уплотнения и литификации отложений, упорядочения структуры глинистых минералов в процессе катагенеза при росте температуры и давления с глубиной, что сопровождается изменением pH и Eh условий системы порода—вода—ОВ.

4. Тип поглощающего комплекса практически всех образцов БС (за исключением обр. 25) относится к морскому с преобладанием натрия и калия над содержанием кальция ($rCa/(rNa+rK) < 1$) и подтверждает морской генезис отложений БС. Причину отношения типа обменного комплекса обр. 25 к континентальному ($rCa/(rNa+rK) = 1,2$) сложно объяснить без проведения дополнительных исследований.

5. Анализ состава обменного комплекса образцов пород БС показал, что используемый модифицированный метод $Alc(NH_4)Cl$ снижает растворимость истертых в порошок минералов (плагноклазов, минералов группы кварца и др.). Однако не всегда удается снизить растворимость карбонатных минералов и получить достоверное содержание катионов кальция и магния. С учетом ограничений этого метода и обязательной верификации полученных результатов можно рекомендовать его к использованию для сланцевых пород как БС, так и других формаций.

Благодарности. Авторы выражают искреннюю благодарность коллегам А.Д. Алексею и В.В. Жукову (ООО «Газпромнефть НТЦ») за предоставление ядерного материала и сопроводительной информации об образцах, Е.В. Козловой (Сколковский институт науки и технологий) за проведение пиролитических исследований и обсуждение их результатов, С.А. Смирновой (кафедра гидрогеологии, геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) за помощь в проведении лабораторных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Афанасьев И.С., Гаврилова Е.В., Бирун Е.М. и др. Баженовская свита. Общий обзор, нерешенные проблемы // Науч.-техн. вестн. ОАО «НК «Роснефть». 2010. № 4. С. 20–25.

Брадучан Ю.В., Гольберт А.В., Гурари Ф.Г. Баженовский горизонт Западной Сибири (стратиграфия, палеогеография, экосистема, нефтеносность). Новосибирск: Наука, 1986. 217 с.

Гаврилов А.Е., Жуковская Е.А., Тугарова М.А. и др. Целевая классификация пород баженовской свиты (на примере месторождений центральной части Западной Сибири) // Нефтяное хозяйство. 2015. № 12. С. 38–40.

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.

Глейзер К.С., Джонсон Г.М., Кляйнберг Р.Л. и др. Поиск высокопродуктивных зон: качество коллектора и

качество закачивания в органогенных сланцах // Нефтегазовое обозрение. Лето 2013 — зима 2013/2014. Т. 25, № 2. С. 66–85.

Езерский, Д.М., Филимонов А.Ю., Борисенко С.А. и др. Оценка водосодержания пород баженовской свиты // Нефтяное хозяйство. 2015. № 10. С. 38–43.

Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г. Опыт изучения черносланцевой формации (баженовская свита Западно-Сибирского бассейна): Мат-лы VII Всеросс. литологического совещ., 28–31.10.2013. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2013. С. 324–327.

Зубков М.Ю., Репетов С.Н., Галенко Е.О. Оценка нефтегенерационных свойств пород баженовской свиты (Западная Сибирь) методом материального баланса на основе данных пиролиза // Горные ведомости. 2018. № 4. С. 20–44.

Казак Е.С., Богданович Н.Н., Казак А.В. и др. Оценка содержания остаточной поровой воды и анализ состава водных вытяжек пород баженовской свиты Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 2017. Т. 4. С. 48–52.

Казак Е.С., Казак А.В., Сорокоумова Я.В. и др. Оптимальный метод определения водосодержания нефтегазоматеринских пород баженовской свиты Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 2019. Т. 7. С. 73–78.

Калмыков А.Г., Балушкина Н.С. Модель нефтенасыщенности порового пространства пород баженовской свиты Западной Сибири и ее использование для оценки ресурсного потенциала. М.: ГЕОС, 2017.

Козлова Е.В., Калмыков Г.А., Ганичев Д.И. и др. Формы нахождения углеводородов в породах баженовской свиты // Геофизика. 2015. № 3. С. 15–22.

Конторович А.Э., Занин Ю.Н., Мелневский В.Н. и др. Твердые битумы баженовской свиты Западно-Сибирской плиты и главные особенности их геохимии // Геохимия. 1999. № 8. С. 888–896.

Оксенойд Е.Е. Характеристика минерально-вещественного состава пород баженовского горизонта в центральной части Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна // Нефть и газ. 2018. № 3. С. 20–28.

Осинов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 2013. 576 с.

Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Ионнообменная концепция в генетической гидрогеохимии. Уфа: Гилем, Башкирская энциклопедия, 2013. 356 с.

Родькина И.А., Казак Е.С. Количественное определение связанной воды в породах баженовской свиты // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2019. № 4. С. 34–45.

Славкин В.С., Алексеев А.Д., Колосков В.Н. Некоторые аспекты геологического строения и перспектив нефтеносности баженовской свиты на западе Широкого Приобья // Нефтяное хозяйство. 2007. № 8. С. 100–105.

Ушатинский И.Н., Харин В.С. Типы и состав пород баженовской свиты // Строение и нефтеносность баженовской свиты. Тюмень: ЗапсибНИГНИ, 1985. С. 54–64.

Хитаров Н.И., Пугина А.В. Монтмориллонит в условиях повышенных температур и давлений // Геохимия. 1966. № 3. С. 790–795.

Шеин Е.В. Курс физики почв: Учебник. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.

Appelo C.A.J., Postma D. Geochemistry, Groundwater and Pollution. L.: A.A. Balkema Publishers, 2005. 649 p.

Derkowski A., Bristow T.F. On the problems of total specific surface area and cation exchange capacity measurements in organic-rich sedimentary rocks // Clays and Clay Minerals. 2012. Т. 60, N 4. P. 348–362.

Durand B. Kerogen, Insoluble organic matter from sedimentary rocks. P.: Ed. Technip, 1980. 519 p.

Ellis D.V., Singer J.M. Well logging for earth scientists. Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2008. 692 p.

Gamero-Diaz H., Miller C., Lewis R. sCore: a classification scheme for organic mudstones based on bulk mineralogy // AAPG. 2012. Southwest Section Meeting. Year. P. 1–2.

Gamero-Diaz H., Miller C.K., Lewis R. sCore: a mineralogy based classification scheme for organic mudstones // SPE Ann. Techn. Conf. and Exhibition. New Orleans, 2013. SPE-166284-MS.

Gavshin V.M., Zakharov V.A. Geochemistry of the upper jurassic lower cretaceous Bazhenov Formation, West Siberia // Econ. Geol. Bull. of the Soc. Econom. Geol. 1996. Vol. 91, N 1. P. 122–133.

Glaser K.S., Miller C.K. Seeking the sweet spot: reservoir and completion quality in organic shales // Oilfield Rev. Winter 2013/2014. Vol. 25, N 4. P. 16–29.

Kazak E.S., Kazak A.V. Experimental features of cation exchange capacity determination in organic-rich mudstones // J. Natural Gas Sci. and Engineering. 2020. Vol. 83. N 103456.

Kazak E.S., Kazak A.V. An integrated experimental workflow for formation water characterization in shale reservoirs: a case study of the Bazhenov Formation // SPE J. 2021. Vol. 1, N SPE-205017-PA. P. 1–16.

Kazak E.S., Kazak A.V. A novel laboratory method for reliable water content determination of shale reservoir rocks // J. Petrol. Sci. and Engineering. 2019. Vol. 183. N 106301.

Kazak E., Kazak A., Spasennykh M. et al. Quantity and composition of residual pore water extracted from samples of the Bazhenov source rock of West Siberia, Russian Federation // 17th Intern. Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017. N 14. P. 829–842.

Saidian M., Godinez L.J., Prasad M. Effect of clay and organic matter on nitrogen adsorption specific surface area and cation exchange capacity in shales (mudrocks) // J. Natural Gas Sci. and Engineering. 2016. Vol. 33. P. 1095–1106.

Статья поступила в редакцию 10.06.2021;
одобрена после рецензирования 30.06.2021;
принята к публикации 28.04.2022.