## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 552.578.061.4

## **Е.Е.** Карнюшина<sup>1</sup>

## ОСНОВНЫЕ ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЗОН КАРБОНАТНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ В ТОЛЩАХ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ БАССЕЙНОВ

В статье обобщены результаты изучения карбонатизации осадочных толщ в нефтегазоносных бассейнах. Рассмотрены источники появления  $CO_2$ ,  $H_2CO_3$  и органических кислот, регулирующих карбонатное равновесие в пластовых водах на стадиях диагенеза и катагенеза, а также под действием наложенных процессов, в том числе с участием микроорганизмов. Оценен масштаб вторичной карбонатизации отложений в зоне водонефтяных контактов и в интервале действия гидротерм.

*Ключевые слова*: вторичные карбонаты, нефтегазоносные толщи, карбонатное равновесие, метасоматоз.

The results of the study of carbonatized oil-gas-bearing sediments have been generalized in this article. The sources of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and organic acids have been characterized. These components are controlling carbonate equilibrium in formation water at the diagenetic and catagenetic stages and under action of superposed processes with participation of micro biogenic forms. The scales of secondary carbonatization of reservoir rocks have been estimated for zones of oil-water contacts and for an interval of hydrothermal action.

Key words: secondary carbonates, oil-gas-bearing sediments, carbonate equilibrium, metasomatos.

Вторичные карбонаты в нефтегазоносных толщах привлекают внимание геологов на всех стадиях поиска, разведки и эксплуатации залежей углеводородов. Прогноз распространения вторичных карбонатов важен для оценки качества природных резервуаров и выбора технологии их разработки.

Исследования явлений постседиментационного карбонатообразования в нефтегазоносных бассейнах континентов имеют более чем 60-летнюю историю [Карнюшина и др., 1989]. Известно, что этот процесс регулируется карбонатным равновесием в системе

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2 HCO_3^-;$$
 (1)

$$CaCO_3 + CH_3COOH \leftrightarrow$$
  
 $\leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + CH_3COO^-.$  (2)

Реакция по схеме (1) реализуется в широком диапазоне глубины, ее направленность зависит от  $P_{\mathrm{CO}_2}$  и величины рН. Источником гидрокарбонатных ионов в данном случае является угольная кислота, образование которой происходит по схеме

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-.$$
 (3)

Диагенетическая карбонатизация связана со стадией конкрециеобразования в условиях выделения углекислоты при разложении органического вещества и/или за счет перераспределения карбонатов морского происхождения, находящихся в осадке. Главный процесс такого разложения органического вещества (ОВ) — бактериальная сульфат-редукция. Она приводит к анаэробному окислению органического вещества кислородом сульфат-ионов с участием бактерий и превращению серы сульфатной в сульфидную с выделением при этом углекислоты [Махнач, 2000]:

$$2C_{opr} + SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-} + 2CO_2.$$
 (4)

В подзоне раннего—среднего протокатагенеза при сравнительно низких значениях температуры и давления вследствие проникновения инфильтрационных вод поддерживается постоянный подток атмосферного СО<sub>2</sub>. Его количество дополняется продуктами взаимодействия кислорода воздуха или сульфатов с органическим веществом, битумами и нефтью, газообразными углеводородами, углями и углистыми включениями, рассеянными среди осадочных породколлекторов. В результате в проницаемых пластах проявляется реакция (1) и наблюдается начальная карбонатизации отложений.

Начиная с позднего протокатагенеза ниже зоны инфильтрации развивается элизионная водоносная система, источником углекислого газа в которой служат преимущественно преобразующиеся компоненты органического вещества и гидролизующиеся рассеянные карбонаты (обычно биогенные) глинистых пород [Холодов, 1983].

Наиболее характерная элизионная система представляет устойчиво погружающиеся морские толщи, сложенные относительно равномерным чередованием

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, профессор, ст. науч. с.; e-mail: evgem@geol.msu.ru

пачек глинистых и хорошо проницаемых (песчаных либо карбонатных) образований, насыщенных седиментогенными и смешанными водами. Эти седиментогенные воды относятся к талассогенному типу, смешанные — к петрогенно-талассогенному типу. Катагенетические преобразования происходят в среде этих подземных вод с минерализацией, как у морской воды и несколько более низкой, и при температуре, не превышающей 100—140 °C [Махнач, 2000].

В элизионной системе до начала активного преобразования органических и минеральных компонентов осадочных толщ наступает пауза в поступлении  ${\rm CO_2}$  и в проницаемых пластах устанавливается карбонатное равновесие.

При температуре более 75–80 °C за счет процессов созревания органического вещества пульсационно увеличивается количество  $CO_2$  и органических кислот, реакции идут по схемам (1) и (2), периодически меняя направление, что выражено в развитии зон, где сочетаются явления коррозии и осаждения карбонатов. При температуре выше 110-120 °C все большую роль приобретает  $CO_2$ , поступающий из глинистых пород за счет гидролиза рассеянных в них карбонатов.

Гидролиз карбонатов идет по схеме

$$CaCO_3 + H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2 + OH^- + CO_2.$$
 (5)

Роль гидролиза была оценена В.Н. Холодовым [1983], который показал, что 100 кг рассеянных в глинах карбонатов могут выделить  $23\text{м}^3$  CO<sub>2</sub>. Такое же количество рассеянного OB обеспечивает выделение только 9 м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>. Количество CO<sub>2</sub>, генерируемого концентрированными формами гумусового OB — углями, составляет до 50% от объема летучих компонентов, выделяющихся из них в зоне катагенеза.

Образованная углекислота отчасти растворяется в поровых водах, но некоторая ее доля может находиться в виде равновесных с раствором порций газа [Холодов, 1983]. Необходимо иметь в виду, что гидролиз карбонатов реализуется в тех случаях, когда система открытая, т.е. из пластов может удаляться СО<sub>2</sub>. Возможность удаления из источников образования приводит к прямо пропорциональному увеличению количества углекислоты в проницаемых отложениях по мере увеличения глубины их залегания, давления и температуры [Киссин, Пахомов, 1969].

Свободная углекислота, растворяясь в воде, понижает рН и увеличивает ее растворяющую силу. Это приводит к гидролизу обломочных компонентов осадочных пород. В результате гидролиза полевых шпатов и глинистых минералов в подземные воды поступают ионы щелочных элементов ( $\operatorname{Ca}^{2+}$ ,  $\operatorname{K}^+$ ,  $\operatorname{Na}^+$ ) и кремнезем. В зависимости от рН раствора из него будет осаждаться кальцит либо кремнезем [Логвиненко, Орлова, 1987].

Осаждение кальцита происходит в ходе реакции

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \leftrightarrow CaCO_3 + H_2O.$$
 (6)

Воды в ареалах залежей нефти и газоконденсата отличаются повышенным содержанием органических кислот и формируют контрастную гидрогеохимическую зональность, создавая предпосылки к развитию наложенных процессов в зоне катагенеза. Среда растворения—осаждения карбонатов характеризуется присутствием органических кислот типа  $C_nH_{2n}+COOH$  или  $C_nH_{2n}O_2$  и поступлением дополнительных порций углекислоты вследствие биодеградации нефти, связанной с преобладанием в микробиоценозах продуктивных пластов углеводородокисляющей микрофлоры.

Среди органических кислот значительная доля принадлежит летучим с водяным паром кислотам, жирным кислотам таким, как муравьиная (НСООН), уксусная (СН<sub>3</sub>СООН) и др. Диссоциация органических кислот сильнее снижает рН водных растворов, чем диссоциация угольной кислоты. Так, при 25 °С в среде муравьиной кислоты рН составляет 1,88. При тех же условиях в результате начальной диссоциации угольной кислоты рН превышает 3,2. В итоге жирные кислоты активнее переводят в раствор катионы, в частности Ca<sup>2+</sup> [Макхус, 1993]. В дальнейшем происходит реакция осаждения кальцита по схеме (6).

Терригенные толщи в зонах стабилизированных водонефтяных контактов характеризуются появлением в них парных линз децементации и вторичного цементационного замещения. Так, на крупнейшем Уренгойском нефтеконденсатно-газовом месторождении Западной Сибири в продуктивных песчано-алевритовых пластах нижнего мела выявлены подобные линзы толщиной до 2-3 м и протяженностью до нескольких десятков метров. Структурноминеральные новообразования в их пределах замещают породообразующие компоненты коллекторов и формируют вторичные геологические тела карбонатного, кремнистого либо глинистого состава. Выделяются также выщелоченные слабосцементированные песчаники и алевролиты. Эти линзы на фоне прогрессивно измененных олигомиктовых песчаноалевритовых пород с преимущественно рассеянной катагенетической минерализацией, характерной для подзоны начального мезокатагенеза, образуют контрастные интервалы разуплотнения-переуплотнения [Карнюшина, 2001].

Другой тип наложенных процессов в зоне катагенеза связан с гидротермальной деятельностью, поступлением  $\mathrm{CO}_2$  глубинного генезиса и развитием метасоматической зональности. Последняя, как показал Д.С. Коржинский [1969], выражена прерывистым (от зоны к зоне) изменением минерального состава пород с тенденцией к образованию резких фронтов замещения, так как скорость их продвижения контролируется составом минералов исходной породы.

Характерный результат метасоматических процессов — уменьшение числа сосуществующих минералов по мере замещения полиминеральной породы, хотя на фронте замещения число минеральных видов

может возрастать. Метасоматоз наиболее интенсивно протекает в хорошо проницаемых пластах, что показано многими исследователями для областей развития гидротермальной деятельности.

Известны случаи крайне неравномерного распределения карбонатов по площади отдельных структур, когда практически бескарбонатные толщи замещаются по латерали разрезами, в которых карбонатизация охватывает интервалы толщиной более 500 м

в терригенных, туфотерригенных и/или кремнистых отложениях. Подобное замещение наблюдалось в неогеновых толщах Анадырского и Западно-Камчатского бассейнов, в мезозойских толщах Западной Сибири [Карнюшина, 2002; Карнюшина и др., 2007; Сахибгареев, 1989; Черников, 1981]. Такие явления нередко развиты локально, но сильно влияют на изменение свойств природных резервуаров в толщах нефтегазоносных бассейнов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Карнюшина Е.Е.* Гидротермальные преобразования природного резервуара на Крестовской структуре (Южная Камчатка) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2002. № 4. С. 81-83.

*Карнюшина Е.Е.* Метасоматические явления в нефтегазоносных бассейнах // Там же. 2001. № 3. С. 15-21.

Карнюшина Е.Е., Коробова Н.И., Козлова Е.В. и др. Кайнозойский комплекс Верхне-Телекайского газонефтяного месторождения Чукотки (итоги литологического изучения толщи, вскрытой разведочной скважиной 10) // Там же. 2007. № 4. С. 55—62.

Карнюшина Е.Е., Файер М.М., Чочия Г.Л. Вторичное минералообразование в ареалах залежей нефти и газа // Геология, методы поисков и разведки месторождений нефти и газа. Вып. 9. М.: ВИЭМС, 1989. 41 с.

*Киссин И.Г., Пахомов С.И.* К геохимии углекислого газа в глубоких зонах подземной гидросферы // Геохимия. 1969. № 4. С. 460—471.

Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969.

*Логвиненко Н.В., Орлова Л.В.* Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. Л.: Недра, 1987.

*Макхус М.* Условия формирования нефтеносных толщ бассейнов Сахарской платформы: Автореф. докт. дисс. М., 1993. 95 с.

*Махнач А.А.* Стадиальный анализ литогенеза. Минск: БГУ, 2000.

*Сахибгареев Р.С.* Вторичные изменения коллекторов в процессе формирования и разрушения нефтяных залежей. Л.: Недра, 1989.

*Холодов В.Н.* Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах (на примере Восточного Предкавказья). М.: Наука, 1983. 150 с. (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 372).

Черников О.А. Литологические исследования в нефтепромысловой геологии. М.: Недра, 1981.

Поступила в редакцию 16.02.2012