

УДК 550:552.52(571.1)

Е.С. Казак<sup>1</sup>, Т.А. Киреева<sup>2</sup>, А.В. Казак<sup>3</sup>, Н.Н. Богданович<sup>4</sup>

## ИОННО-СОЛЕВОЙ КОМПЛЕКС ПОРОД БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Представлены результаты экспериментальных исследований макро- и микрокомпонентного состава ионно-солевого комплекса глинисто-кремнистых пород баженовской свиты Западной Сибири, полученные на основе анализа образцов на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме; методом рентгеноструктурного анализа; изучения водных и аммонийных вытяжек из образцов естественной влажности, а также после просушки.

Установлено, что состав растворов водных вытяжек из пород естественной влажности относится к сульфатно-гидрокарбонатно-натриевому типу с повышенным содержанием растворенной кремниевой кислоты со слабощелочными значениями pH (около 9,5) и существенно отличается от состава водных вытяжек из образцов после просушки. В составе обменного комплекса преобладает натрий, а емкость катионного обмена составляет 14–19 мг-экв/100 г породы. Отмечено резкое превышение кларковых значений (в 2–10 раз) для бария, бора, цинка, ванадия, урана, мышьяка. В поровых растворах содержание бария в 10 раз превышает содержание стронция, что является аномальным по отношению к пластовым водам большинства нефтяных месторождений и к океанской воде.

*Ключевые слова:* ионно-солевой комплекс, баженовская свита, обменные катионы, емкость катионного обмена (ЕКО), поровые растворы.

The paper presents a research approach to study the ion-salt complex composition of the Bazhenov shales of the Western Siberia. The approach is based on application of the water and ammonium extracts of the rock samples with the natural moisture content, after the heating and storage, the X-ray spectrometry and high-resolution mass spectrometer with inductively-coupled plasma ionization. It was found that the water extracts composition from the natural Bazhenov rocks is a sulfate sodium bicarbonate type with high content of silic acid and slightly alkaline pH values. The solid and liquid contents of barium, boron, zinc, vanadium, uranium, arsenic are in excess of their percentage abundance more than in 2–10 times. The barium content in pore water is higher than strontium content in 10 times. It was measured that a sodium dominates in the rock exchange complex, the cation exchange capacity is 14–19 meq/100 g.

*Key words:* ion-salt complex, Bazhenov shales, cation exchange capacity, microcomponent composition, pore water.

**Введение.** Несмотря на множество аналитических исследований пород баженовской свиты (БС) Западной Сибири, в литературе отсутствуют данные об их ионно-солевом комплексе, за исключением ранней работы одного из авторов [Федорова (Киреева), 1991].

По современным представлениям ионно-солевой комплекс пород включает: 1) твердые минералы и рассеянные химические элементы, 2) адсорбированные (обменные) ионы, 3) поровые растворы.

О наличии раствора в «сухих» по внешнему виду породах свидетельствуют два факта: они проводят электрический ток и при высушивании покрываются налетом солей. Природа вещества порового раствора зависит от условий форми-

рования 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 сульфатов, количество которых может быть резко уменьшено в результате биохимических реакций сульфат-редукции. 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 ката-

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, науч. с., канд. геол.-минерал. н.; *e-mail:* Kanigu@mail.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, доцент, канд. геол.-минерал. н.; *e-mail:* ta\_kireeva@mail.ru

<sup>3</sup> Сколковский институт науки и технологий, вед. науч. с., канд. физ.-мат. н.; *e-mail:* A.Kazak@skoltech.ru

<sup>4</sup> Сколковский институт науки и технологий, вед. науч. с., канд. геол.-минерал. н.; *e-mail:* N.Bogdanovich@skoltech.ru

генеза 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 (~500–1000 кг/см<sup>2</sup>) «сухих» образцов пород, о составе всего ионно-солевого комплекса в целом — по результатам анализа водных вытяжек из измельченных образцов пород.

При этом если анализируются такие мало-растворимые 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.

**Постановка задачи.** Ранее [Федорова (Киреева), 1991] анализ водных вытяжек был выполнен 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 тонколистоватыми разностями («бажени-ты»). В результате установлено, что большая часть (62%) образцов плотных пород массивного сложения имела значение рН водных вытяжек в пределах 6–8, среднее содержание солей составляло ~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 средней подзоны катагенеза. Известно, что на этих глубинах значения рН солевого раствора составляют 7–8, общее количество солей не превышает 0,3%, в составе катионов преобладают Na и Ca, в анионной части — SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [Затенецкая, 1963]. В тонколистоватых разностях и в части плотных пород БС состав ионно-солевого комплекса оказался аномальным для глинистых пород зоны катагенеза, что, по всей видимости, связано с проработкой пород среднетемпературными гидротермами сульфатного состава. Однако вопросы состава и происхождения аномального засоления пород БС здесь не рассматриваются.

В задачи наших исследования входило более детальное рассмотрение компонентного состава водных вытяжек из пород БС плотного сложения. Кроме того, был проанализирован состав обменных катионов пород БС, а также определены значения емкости катионного обмена.

Изучение характера обменных катионов пород БС имеет важное значение для физико-химического обеспечения качества интерпретации материалов ГИС, а также для палеогидрохимических исследований нефтегазоносных регионов. Надежные сведения о составе древних вод водоемов можно получить лишь прямым методом — извлечением погребенных подземных поровых растворов. В случае, когда это сделать не представляется возможным, необходимо использовать косвенные методы исследования состава этих вод, т.е. водные и солевые вытяжки. Кроме того, понимание механизма взаимодействия поровых растворов с поверхностью аргиллитоподобных пород необходимо для изучения видов воды в породах БС и уточнения ее количества при обосновании расчетных параметров применительно к сложным нетрадиционным коллекторам.

Отдельная актуальная задача, которая возникает при разработке сланцевых коллекторов с использованием технологии многостадийного гидроразрыва пласта (МГРП), — подбор состава жидкостей для гидроразрыва пласта (ГРП). Жидкость для ГРП с оптимальным составом должна быть полностью совместима с породами, в которых создается трещина, а именно характеризоваться низкой степенью впитывания, малым влиянием на исходные механические и прочностные свойства пород, а также относительно низкой по сравнению с пластовыми флюидами смачиваемостью поверхности пород, что существенно повышает количество возвратной жидкости при ГРП. При решении этой задачи надежное знание ЕКО, как одного из параметров, отвечающих за физико-химическое взаимодействие флюида с породой, представляется крайне необходимым и обязательным.

Способность породы к катионному обмену выражается значением емкости катионного обмена (ЕКО), т.е. общим количеством катионов, способных к обмену на катионы взаимодействующего раствора. Величина ЕКО зависит в первую очередь от содержания органического вещества (ОВ), а также от механического состава породы, преобладающей группы минералов. 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<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> [Appelo, 2005].

Для пород БС практически отсутствуют определения значения ЕКО и данные анализа обменных катионов (за исключением работ [Езерский и др., 2015; Казак и др., 2016]). В работе [Езерский и др., 2015] значение ЕКО определено экспресс-методом ЦИНАО на 64 неэкстрагированных образцах керна. Полученные результаты показали довольно низкие значения ЕКО — от 0,00

до 8,67 мг-экв/100 г породы, причем определено только валовое значение ЕКО, но состав катионов в обменном комплексе пород БС до сих пор не изучен.

#### **Коллекция образцов и методика исследования.**

Ионно-солевой состав породы изучали на 3-х образцах полноразмерного керна из двух месторождений (баженовский горизонт) на Нижневартовском своде. Образцы поступили на исследование герметично упакованными — обернутыми в пленку и запарафинированными. Все образцы имели черный цвет, массивную текстуру, плотное сложение, сильный запах нефтепродуктов, видны включения пирита.

Для изучения ионно-солевого комплекса образцов пород БС использован комплекс методов, включающий анализ химического и минералогического состава пород методами рентгенофазового анализа, методом измерения содержания микрокомпонентов на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS); определение состава обменных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) и ЕКО путем вытяжки 1 н раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а также изучение состава поровых вод образцов керна БС на основе данных анализа водных вытяжек.

Отметим, что в ходе работы впервые изучены водные вытяжки из образцов естественной влажности и после просушки при 205 °С, установлена степень изменения состава порового раствора при высушивании и окислении породы. Кроме того, впервые представлены данные о микрокомпонентном составе поровых вод и составе обменных катионов.

Для определения основных минеральных фаз проводился рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3М»: рабочий ток 20 мА, рабочее напряжение 30 кВ, съемка проводилась с рентгеновской трубкой с Со-антикатодом.

Анализ главных оксидов и микроэлементов в образцах БС выполнен рентгеноспектральным флуоресцентным методом на вакуумном рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия (модель «Axios mAX Advanced» производства компании «PANalytical») с рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с родиевым анодом. Этот спектрометр совместно с компьютером и специализированным программным обеспечением количественного анализа (SuperQ-5.0) объединены в программно-аппаратный комплекс широкого диапазона применения, позволяющий выполнять анализ концентрации элементов от F(9) до U(92) в твердых и порошкообразных пробах.

Для определения элементного состава пород БС образцы анализировались на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме для элементного и изотопного анализа («ELEMENT2», производитель «Thermo

Finnigan»), позволяющем определять содержание элементов в количестве от 0,01 мкг.

Затруднения, связанные с выделением поровых растворов БС, приводят к попытке оценить их состав на основе данных анализа водных вытяжек. Как уже отмечалось, этот метод применяется довольно давно и существует огромное количество работ, посвященных изучению поровых растворов в почвах, морских грунтах и кернах пород. Водная вытяжка из исследуемых образцов была приготовлена в соответствии с рекомендациями ГОСТ 26423-85 из 3-х образцов керна БС. Нами впервые отдельно изучены водные вытяжки из образцов естественного сложения (естественной влажности) и после просушки при 205 °С, что позволило установить степень изменения состава порового раствора при высушивании и окислении породы.

Для определения состава обменных катионов и ЕКО был использован 1 н раствор хлористого аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) (рН 7,00). В процессе вытеснения обменных катионов аммонийным ионом раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  образуются легкорастворимые хлориды кальция, магния, натрия и калия, которые переходят в раствор в процессе вытеснения.

В полученном после аммонийной вытяжки растворе, а также в растворе водной вытяжки определено содержание основных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), а также  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Mn}$ , рН, микроэлементов.

Для измерения рН использован рН-метр «ЭКСПЕРТ-001». Содержание железа, сульфатов, силикат-ионов в растворе водной вытяжки проводили с помощью портативного спектрофотометра «НАСНDR/2400». Методами объемного титрования определяли содержание ионов кальция и магния, карбонат- и гидрокарбонат-ионов, хлоридов. Содержание ионов натрия и калия определяли методом пламенной фотометрии, а содержание микроэлементов в растворе водной вытяжки — методом ICP-MS.

**Результаты исследований и их обсуждение.** По данным рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов исследуемые образцы пород БС обогащены преимущественно силикатными минералами — до 83 масс.%. Количество глинистой фракции невелико (содержание глинистых минералов составляет 3–11 масс.%), она сложена смешанослойными, гидрослюдистыми и каолиновыми минералами. Карбонатные минералы представлены доломитом и сидеритом, их валовое содержание в среднем не превышает 3%. Образцы пород также обогащены железом, количество пирита изменяется от 3 до 10%. Содержание калия ( $\text{K}_2\text{O}$ ) достигает 1,27 масс.%, алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) — 6,66 масс.%. Содержание Са (СаО) и Mg (MgO) низкое и не превышает 0,70 масс.%. Во всех образцах зафиксировано значительное превышение кларковых значений (мг/кг) бария (899–1254),

цинка (710–1769), ванадия (617–1473), урана (56–92), мышьяка (51–96); кларковые значения которых составляют 500, 50–80, 200, 4, 5 мг/кг соответственно. Значения содержания (мг/кг) никеля (196–342), меди (115–191) и кобальта (64–93) практически аналогичны их кларкам: 80–100, 100 и 40–100 мг/кг соответственно.

Результаты измерения элементного состава образцов методом ICP-MS также показали, что все образцы обогащены (мг/кг) барием (405–884), ураном (43–141), молибденом (70–334), бором (16–50), торием (3,43–7,46).

Результаты состава водных вытяжек из исследованных образцов пород БС приведены в табл. 1. Минерализация водных вытяжек из этих образцов колеблется в интервале 118–142 мг/дм<sup>3</sup> для образцов естественного сложения и увеличивается до 149–222 мг/дм<sup>3</sup> при просушке образцов. По компонентному составу растворы сульфатно-гидрокарбонатно-натриевые или кремнекислосульфатно-натриевые. Неопределенность заключается в том, что в силу специфики определения невозможно сказать, в каком виде находится кремний в поровом растворе — в виде коллоида кремниевой кислоты (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) или аниона этой кислоты (H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Основная форма нахождения кремния в подземных водах — именно коллоидный раствор кремниевой кислоты вследствие ее малой степени диссоциации. Однако расчет формулы ионного состава для этих поровых растворов показал, что если не учитывать кремний в анионном комплексе, то разница суммы (в мг-экв) анионов и катионов очень велика и достигает иногда 2–3 раз. Добавление же в анионный комплекс аниона кремниевой кислоты существенно сокращало этот разрыв, поэтому в табл. 1 приведен расчет формулы с ионом H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Отметим, что определение подвижной кремниевой кислоты в породах БС выполнено впервые.

Значения рН водных вытяжек оказались достаточно высокими — 9,4–9,6 в образцах естественного сложения. После высушивания образцов значения рН уменьшались до 7–8, что, вероятно, связано с выпадением в осадок кремниевой кислоты при увеличении концентрации раствора. Щелочная же реакция раствора до просушки связана с присутствием в водном растворе соли кремнекислого натрия, гидролиз которой смещает рН раствора в щелочную область. Подобное изменение значений рН водных вытяжек из образцов естественной влажности и высушенных также подтверждает предположение о том, что в поровых растворах содержится кремнекислый натрий.

Количество сульфат-иона в растворах водных вытяжек изменяется (здесь и далее содержание компонентов указано в мг-экв/100 г породы) от 1,83 до 3,96 и увеличивается после просушки до 5,21–13,26, что, вероятно, связано с переводом при нагревании сульфидной серы в сульфатную (окисление пирита), это подтверждается одновременным увеличением количества железа.

Содержание K<sup>+</sup> изменяется в пределах 0,17–0,33 и практически не изменяется при просушке. Содержание Ca<sup>2+</sup> составляет 0,05–0,06 и также практически не изменяется при просушке, за исключением образца 2, в котором оно увеличивается до 0,20. Содержание HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> составляет 0,50–1,10 и также практически не изменяется при просушке, в отличие от иона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, концентрация которого до просушки составляла 0,20–0,24, а после просушки он исчез полностью, что связано с разложением карбонатов кальция при температуре 205 °С.

Количество кремнезема изменялось в образцах естественного сложения в пределах 2,57–4,76. После просушки в образце 1 оно резко уменьшилось, а в образце 2 резко увеличилось (в 3,2 раза) по сравнению с естественным сложением.

Относительное содержание компонентов (%-экв) после просушки изменяется в сторону

Таблица 1

Состав водных вытяжек из образцов пород баженовской свиты

Номер образца	рН	М, мг/л	Содержание компонентов в мг-экв/ 100 г породы										Формула ионного состава
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Si <sup>4+</sup>	Fe <sub>общ</sub>	
Образцы с естественной влажностью													
1	9,4	125	0,05	0,00	9,75	0,33	0,098	1,83	0,78	0,20	3,16	0,007	$\frac{H_3SiO_4 52 SO_4 30 HCO_3 13 CO_3 3 Cl 2}{(Na + K) 99 Ca 1}$
2	9,62	142	0,06	0,06	9,32	0,17	0,060	3,26	1,08	0,24	2,57	0,003	$\frac{H_3SiO_4 36 SO_4 45 HCO_3 15 CO_3 3 Cl 1}{Na 97 K 2 Ca 0,5 Mg 0,5}$
3	9,36	118	0,05	0,05	8,47	0,17	0,050	1,94	0,90	0,20	4,76	0,004	$\frac{H_3SiO_4 61 SO_4 25 HCO_3 12 CO_3 2}{Na 97 K 2 Ca 0,5 Mg 0,5}$
Образцы после просушки при 205 °С													
1	7,85	176	0,05	0,25	9,93	0,34	0,050	5,52	0,80	0,00	2,93	0,060	$\frac{H_3SiO_4 32 SO_4 59 HCO_3 9}{Na 90 K 2 Ca 2 Mg 6}$
2	7,95	222	0,05	0,65	13,92	0,26	0,050	13,24	1,10	0,00	8,23	0,085	
3	7,01	149	0,20	0,60	8,48	0,17	0,050	5,21	0,50	0,00		0,001	$\frac{SO_4 91 HCO_3 9}{Na 90 K 2 Ca 2 Mg 6}$

увеличения количества сульфатов, что, скорее всего, связано с окислением пирита и уменьшением количества всех остальных анионов, а в катионном комплексе несколько (на 4–5%-экв) уменьшается количество натрия с одновременным увеличением концентрации магния и незначительным увеличением содержания железа. В целом изменения абсолютного и относительного содержания компонентов поровых растворов в образцах естественной влажности и после просушки отражают изменение солевого состава растворов при увеличении минерализации, т.е. накопление более растворимых соединений.

Макрокомпонентный состав поровых растворов изученных нами образцов БС (табл. 1) отличается от полученных ранее (табл. 2) в сторону увеличения количества натрия с соответствующим уменьшением содержания кальция. Однако если из состава солей исключить кремнекислый натрий (который ранее не определяли), то окажется, что предыдущие данные ближе к составу растворов после просушки, что естественно, так как ранее исследовались образцы без сохранения естественной влажности.

Сравнительный анализ состава и минерализации поровых растворов после просушки и сравнение с выполненными ранее анализами незаконсервированных образцов показывает большие различия — уменьшение величины рН на 2 и увеличение минерализации в 1,4–1,6 раза. Соответственно, петрофизические исследования образцов, не сохранивших естественную влажность, нельзя считать корректными, так как изменение этих величин влечет изменение петрофизических параметров, в частности, значений собственной поляризации (СП).

Различия отношения Na:Ca в катионном комплексе поровых растворов от ранее полученных отражают, вероятно, разный литологический состав образцов. В работе [Федорова (Киреева), 1991] исследованы преимущественно глинисто-карбонатные образцы, а образцы, изученные нами, представлены глинисто-кремнистым литотипом.

В целом же макрокомпонентный состав водной вытяжки исследованной нами коллекции образцов соответствует составу поровых растворов глинистых пород зоны катагенеза и согласуется с ранее полученными данными.

Определение микрокомпонентного состава водных вытяжек из пород БС выполнено на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме «ELEMENT2» (метод ICP-MS). Результаты исследования приведены в табл. 3.

Микрокомпонентный состав поровых растворов БС ранее не изучался, поэтому эти данные особенно интересны. Прежде всего обращает на себя внимание очень высокое относительное содержание бария. Кларковое отношение Sr:Ba в глинистых породах составляет (%) 0,08:0,045, т.е. стронция содержится в 2 раза больше [Скива, 1970]. Соотношение Ca:Sr:Ba в пластовых хлоридно-натриево-кальциевых рассолах при минерализации около 100 г/дм<sup>3</sup> обычно приблизительно соответствует 1000:100:1. Например, для пластовых вод месторождения Заманкул (Северная Осетия) содержание этих компонентов составляет 2300, 130, 0,41 мг/л соответственно при общей минерализации 80 г/дм<sup>3</sup>. В хлоридных рассолах (хлоридно-кальциевый тип по В.А. Сулину) увеличение концентрации кальция, происходящее прямо пропорционально росту минерализации, сопро-

Таблица 2

Состав водных вытяжек из плотных разностей пород баженовской свиты, по [Федорова (Киреева), 1991]

рН	М, %	Ca	Mg	Na	K	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	Формула ионного состава
6–8	0,17	0,55	0,17	1,54	0,06	0,72	1,37	0,25	SO <sub>4</sub> 59 HCO <sub>3</sub> 31 Cl 10 Na66 K3 Ca24 Mg7

Таблица 3

Микрокомпонентный состав водных вытяжек из пород баженовской свиты (мкг/100 г породы), пластовых вод Западной Сибири и океанской воды

Номер образца и тип природной воды	Cs	B	B/Cl	As	Sr	Ba	Mo	Pb	Zn	Cu	Cr	Mn	Co	Ni	Ag	Al	U
1	0,07	154,8	0,05	162,2	19	277	1099	0,30	32,7	24,0	1,63	1,71	0,25	1,34	10,4	145,19	5,74
2	0,19	78,4	0,04	170,8	45	127	1350	0,09	24,7	47,9	0	0	0,18	1,96	3,7	36,75	7,48
3	0,20	145,5	0,08	175,8	18	243	1120	0,23	34,1	31,9	1,50	0	0,22	1,38	1,5	100,58	5,88
ЗС*		7–12·10 <sup>3</sup>				60–320	6,2	6,4	502	11,7	6,2	870	8,4	44,9	2,2		
Океан**		4600		3	8000	30	10	0,03	10	3	0,05	2	0,5	2	0,04	10	3

Примечания. \* — содержание компонентов в водах мезозойских отложений Западной Сибири, по [Матусевич, 1976; Всеволоцкий, Киреева, 2009], мкг/дм<sup>3</sup>; \*\* — содержание компонентов в водах Мирового океана, по [Хорн, 1972], мкг/дм<sup>3</sup>.

вождается увеличением концентрации стронция и бария — геохимических аналогов кальция, но при этом их первоначальные природные соотношения не нарушаются. В поровых же растворах БС отношение  $Ca:Sr:Ba$  приблизительно соответствует 1,0:0,01:0,1, т.е.  $Ba$  в 10 раз больше, чем  $Sr$ , что в 100 раз превышает это отношение для пластовых вод многих нефтяных месторождений Предкавказья и Волго-Уральской области.

В водах нефтяных месторождений Западной Сибири содержание бария колеблется в пределах  $n \cdot 10$  мкг/дм<sup>3</sup> для меловых отложений практически на всей территории распространения, резко увеличиваясь до  $n \cdot 100$  мкг/дм<sup>3</sup> в юрских отложениях в юго-восточной части, иногда достигая значений  $n \cdot 10$  мг/дм<sup>3</sup> [Матусевич, 1976]. Отметим, что только в юго-восточных районах Западной Сибири в низах осадочного чехла распространены рассолы с минерализацией до 80 г/дм<sup>3</sup>, на остальной же территории минерализация пластовых вод не превышает 25–30 г/дм<sup>3</sup>, часто уменьшаясь в нижнемеловых и юрских отложениях в центральных и особенно в северных районах до 6–12 г/дм<sup>3</sup> (инверсия гидрохимической зональности).

Таким образом, абсолютное содержание бария в поровых водах баженовской свиты соответствует его содержанию в хлоридно-кальциевых рассолах высокой минерализации и входит в противоречие с низким содержанием стронция (в 3–15 раз меньше, чем бария). Такое соотношение трудно объяснить как с позиций содержания бария в глинистых породах, так и с концентрированием его в подземных растворах, тем более что в сульфатных водах, вследствие крайне малой растворимости барита, его содержание минимально. Поэтому относительно повышенную концентрацию бария в поровых растворах пород БС можно предположительно объяснить только его присутствием в виде органоминеральных или гидросульфидных комплексов. Однако уточнение этого предположения требует дополнительных исследований. Также его повышенное содержание нельзя объяснить и процессом нефтегенерации, т.е. извлечением из органического вещества, так как, по данным В.М. Матусевича [1976], содержание бария в пластовых водах уменьшается вблизи нефтяных залежей, т.е. вероятнее барий переходит из воды в нефть, а не наоборот.

Абсолютное содержание бора в поровых растворах БС значительно (приблизительно на 2 порядка) меньше, чем в водах меловых отложений, и почти в 1000 раз меньше, чем в водах юрских пород, в которых его содержание иногда достигает 100 мг/дм<sup>3</sup> [Всеволожский, Киреева, 2009]. Но при этом отмечается достаточно высокое отношение  $B:Cl$  (0,04–0,08), увеличение которого вулканологи рассматривают в качестве признака формирования вод в высокотемпературных условиях (привнос

бора глубинными эндогенными флюидами). Для сравнения — в пластовых водах зон затрудненного водообмена этот показатель составляет ~0,0003–0,0007 (т.е. на 2 порядка меньше), в термальных источниках областей активного вулканизма его значения изменяются в пределах 0,04–0,007 [Иванов, 1974]. Таким образом, по величине отношения  $B:Cl$  поровые растворы БС близки к термам областей активного вулканизма. Однако в данном случае может быть и другое объяснение: бор мог выщелачиваться из глинистых пород, так как известно, что глинистые породы активно его сорбируют и содержат в среднем в 10 раз больше, чем другие породы [Крайнов и др., 2004]. Поэтому в рассматриваемом случае повышенное количество бора в составе поровых растворов можно объяснить его выщелачиванием из пород в пластовых достаточно высокотемпературных (~80–90 °С) условиях, так как результаты анализа показали его повышенное содержание в самих породах.

Поровые растворы БС содержат повышенное количество урана (табл. 3), значительно большее, чем в водах зоны затрудненного водообмена. В последних, по [Токарев, 1956], содержание урана составляет 2 мкг/дм<sup>3</sup>. Повышенное содержание урана в поровых растворах БС согласуется с региональной повышенной радиоактивностью этих отложений, на порядок превосходящей аналогичные показатели для выше- и нижележащих глинистых пород [Хабаров и др., 1980].

Поровые растворы БС по сравнению с водами мезозойских отложений Западной Сибири (табл. 3) резко обогащены молибденом (более чем в 200 раз) и серебром (в 5 раз). Содержание  $Ba$ ,  $Pb$ ,  $Zn$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$  значительно ниже, чем в пластовых водах, особенно это касается марганца, который иногда отсутствует. Это сравнение не вполне корректно, так как баженовская свита имеет юрский возраст, но для юрских водоносных комплексов необходимые данные отсутствуют, из самих же пород БС притоки воды не получены.

Поровые растворы БС по сравнению с океанскими водами (табл. 3) резко обеднены бором и стронцием; эти элементы, видимо, удаляются из вод в процессе диагенеза — бор сорбируется глинистыми минералами, а стронций выпадает в осадок при увеличении карбонатности поровых растворов.

Результаты определения состава обменного комплекса пород представлены в табл. 4. В катионном составе обменного комплекса исследуемых пород преобладает натрий, содержание которого практически одинаково для всех трех исследованных образцов, 2-е место попеременно занимают кальций и магний, содержание калия незначительно (0,51 мг-экв/100 г породы). Железо и марганец в обменном комплексе не обнаружены. Отметим, что состав обменного комплекса вполне

Таблица 4

Состав обменных катионов, полученный с помощью вытяжки хлористого аммония из образцов керна баженовской свиты

Номер образца	Содержание компонентов, мг-экв/100 г породы						ЕКО, мг-экв/100 г породы
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sub>общ</sub>	Na <sup>+</sup>	
1	5,39	5,25	0,51	0,00	0,00	8,25	19,40
2	5,40	1,67	0,51	0,00	0,00	8,26	15,84
3	1,40	3,86	0,51	0,00	0,00	8,25	14,02

соотносится с составом водных вытяжек из этих же пород (табл. 1).

Исследованный сланцевый керновый материал из БС содержит глинистые минералы (~4–11%) и обогащен твердым органическим веществом — керогеном. При этом чем более высокой степенью зрелости обладает кероген, тем менее он способен к ионному обмену. По заключению, сделанному в работе [Неручев, Рогозина и др., 1980], по степени преобразованности ОВ соответствует стадии катагенеза МК<sub>2</sub>–МК<sub>3</sub>, т.е. значительно изменено. Поэтому, вероятно, обменную способность исследуемых образцов из пород БС и количественное значение ЕКО будут прежде всего обеспечивать глинистые минералы, а кероген — в меньшей степени. Расчетное значение ЕКО, полученное как сумма значений концентрации всех обнаруженных катионов в его составе, изменяется от 14,02 до 19,4 мг-экв/100 г породы (табл. 4) и соотносится с составом глинистой фракции исследуемых пород — для образца 1 с содержанием смешанослойных минералов, для образцов 2 и 3 — с содержанием гидрослюд.

Полученные значения ЕКО более чем в 2 раза превышают измеренные ранее значения ЕКО для образцов пород БС из южной части Приобского месторождения, которые, по данным [Езерский и др., 2015], составляют 0,00–8,67 мг-экв/100 г породы для большинства образцов и только в одном образце ЕКО достигает 15,90 мг-экв/100 г породы. Такое различие может быть связано как с литологической неоднородностью пород БС, так и с тем, что мы анализировали образцы с сохраненной естественной влажностью, в то время как в работе [Езерский и др., 2015] исследовались незаконсервированные образцы после их длительного хранения. Кроме того, определение значений ЕКО выполнено разными методами, что также могло повлиять на результаты анализов.

Многочисленные исследования состава обменного комплекса пород показывают некоторую общую закономерность распределения компонентов. Например, заполнение ЕКО почв и подпочвенных горизонтов можно представить в виде следующей последовательности (%): Ca<sup>2+</sup> 60–80, Mg<sup>2+</sup> 15–30, K<sup>+</sup> 1–3, Na<sup>+</sup> 0,5–1. На небольшой глубине разреза

(до 200 м) для песчаников, аргиллитов и алевролитов результаты определения ЕКО показывают аналогичное распределение компонентов [Лехов, 2010]. Изучение состава обменного комплекса пород глубинных горизонтов практически не выполнялось. Однако с увеличением глубины в слабопроницаемых породах, скорее всего, можно ожидать замещения кальция на натрий при слабом изменении количества натрия и калия в обменном комплексе [Лехов, 2010]. В целом полученные результаты согласуются с вышесказанным, так как во всех исследованных нами образцах из БС доминирующий катион в обменном комплексе — натрий.

**Выводы.** 1. Во всех исследованных нами образцах из БС зафиксировано значительное превышение кларков (до 2–10 раз) Ва, U, Мо, В, Th, Zn, V, As. Содержание Ni, Cu, Со практически соответствует или незначительно превышает их кларковые значения.

2. Состав растворов водных вытяжек из пород с естественной влажностью относится к сульфатно-гидрокарбонатно-натриевому типу с повышенным содержанием растворенной кремнекислоты со слабощелочными значениями рН (9,36–9,62) и принципиально отличается от состава водной вытяжки из «высушенных» пород. Следовательно, для изучения состава водорастворимых солей и петрофизических исследований необходимо использовать образцы пород керна, сохранившие естественную влажность.

3. В водных вытяжках из образцов пород БС обнаружено повышенное содержание Ва, В, U, Мо, что согласуется с их повышенным содержанием в самих породах. Повышенное содержание Ва в поровых водах БС может быть источником отложения барита при разработке месторождений в породах БС, что необходимо учитывать, так как отложения барита — один из самых опасных видов солеотложения.

4. Значение ЕКО, экспериментально полученное как сумма концентрации всех обнаруженных катионов в его составе, изменяется от 14,02 до 19,4 мг-экв/100 г породы и соотносится с составом глинистой фракции. В составе обменного комплекса у всех образцов преобладает Na<sup>+</sup>, второе место попеременно делят Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, что

соответствует данным изучения водных вытяжек, указывающим на то, что поровые растворы в БС имеют преимущественно натриевый состав. На

третьем месте в подчиненном количестве присутствует  $K^+$ . Ионы железа и марганца в обменном комплексе не обнаружены.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Всеволожский В.А., Киреева Т.А.* К проблеме формирования инверсий гидрогеохимической зональности // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2009. № 5. С. 19–25.

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

*Затенецкая Н.П.* Поровые воды глинистых пород и их роль в формировании подземных вод. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 142 с.

*Иванов Б.В.* Современная гидротермальная деятельность в районе вулканов Карымской группы // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974. С. 32–38.

*Казак Е.С., Казак А.В., Богданович Н.Н.* Форма и состав поровой воды пород баженовской свиты по результатам лабораторных исследований // Мат-лы 18 науч.-практ. конф. по вопросам геологоразведки и разработки месторождений нефти и газа «EAGE-Геомодель 2016» (Геленджик, 12–15 сентября 2016 г.). Геленджик, 2016.

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

*Лехов А.В.* Физико-химическая гидрогеодинамика. М.: КДУ, 2010. 500 с.

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

*Неручев С.Г., Розолина Е.А.* Геохимические особенности процессов нефте- и газообразования в отложениях баженовской свиты Западно-Сибирской низменности // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 2. С. 5–19.

*Скива Н.С.* Геохимия стронция и бария. Фрунзе: Изд-во АН Киргизской ССР, 1970. 129 с.

*Токарев А.Н., Щербаков А.В.* Радиогидрогеология. М.: Госгеолтехиздат, 1956. 264 с.

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

*Хабаров В.В., Пелепченко О.М., Волков Е.Н.* и др. Уран, торий и калий в битуминозных породах баженовской свиты Западной Сибири // Сов. геология. 1980. № 10. С. 94–105.

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

*Appelo C.A.J., Postma D.* Geochemistry, groundwater and pollution. L.: A.A. Balkema Publishers, 2005.

Поступила в редакцию  
16.11.2016