



УДК 553.98.23(571.12)

## ПОРОВЫЕ РАСТВОРЫ ПОРОД БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ПРОРАБОТКИ

**Т.А.Куреева, Е.С.Казак** (Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова)

Представлены результаты экспериментального изучения химического состава пород баженовской свиты Западной Сибири и их поровых растворов. Выяснено, что состав поровых растворов рыхлых разностей («баженитов») является аномальным для глинистых пород средней стадии катагенеза. Показано, что коллектор в баженовской свите мог образоваться в результате внешнего воздействия высокотемпературных агрессивных флюидов, которое привело к интенсивному кислотному выщелачиванию породы и образованию комплекса вторичных сульфатных минералов, являющихся водорастворимыми солями.

**Ключевые слова:** баженовская свита; трещиноватость; поровые растворы; водные вытяжки; РЭМ; микрозонд; сульфатные минералы.

Породы баженовской свиты регионально распространены в пределах всего Западно-Сибирского бассейна, их мощность колеблется от 10 до 50 м. В литологическом отношении эти породы представлены глинистыми, глинисто-кремнистыми и карбонатно-глинистыми отложениями. В текстурно-структурном отношении выделяются две разновидности: плотные глины массивного сложения и рыхлые, тонкослоистые (тонколистоватые) породы, названные И.И.Нестеровым «баженитами» [1], которые и являются коллекторами. На основной площади своего распространения породы баженовской свиты перекрываются и подстилаются глинистыми пачками, которые изолируют ее от песчаных коллекторов и создают в ней замкнутую систему с АВПД. Следует отметить, что за весь период разработки пород баженовской свиты в скважинах нигде не была встречена водонасыщенная или водонефтяная зона пласта, а большинство (75-80 %) образцов пород являются гидрофобными. Учитывая все это, следует предположить, что в этих породах должна содержаться только связанная вода, входящая в решетку глинистых минералов и состав ОВ. Однако исключить присутствие поровых растворов в «сухих» по внешнему виду породах невозможно, учитывая два факта: они проводят электрический ток и при высушивании покрываются налетом солей. Известно, что породы аналога баженовской свиты — формации Баккен крупнейшего нефтегазоносного бассейна Уиллистон в Северной Америке также не содержат свободной воды. Получение притоков хлоридно-кальциевых рассолов (минерализация 250-370 г/л) из этих отложений при разработке сланцевой нефти не позволяет достоверно считать их посту-

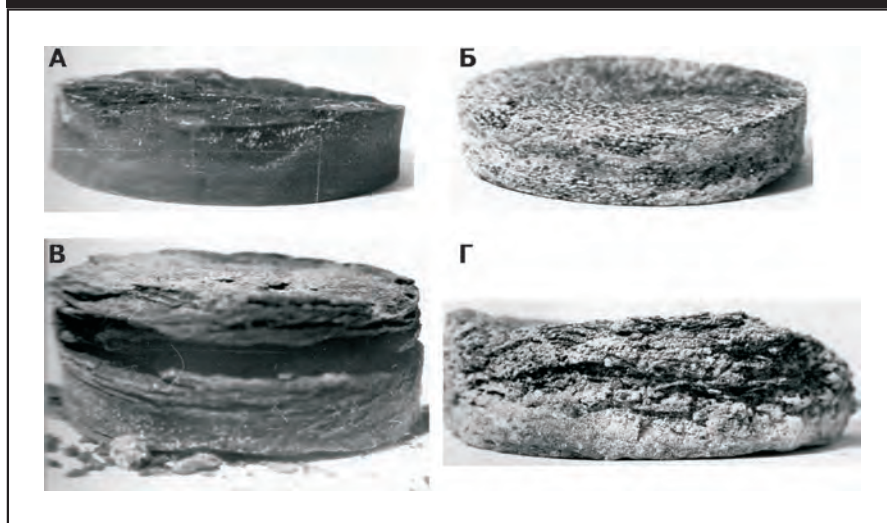
павшими из глинистой толщи, так как способ разработки (создание вертикальных трещин от горизонтальной скважины) не исключает перетоков из смежных горизонтов [2].

### Постановка задачи

В зарубежной литературе традиционно считается, что присутствие воды в глинистых сланцах возможно только в порах неорганических пород, а не в керогене [3]. Однако в некоторых зарубежных работах [4-6] экспериментально подтверждено присутствие воды в порах самого керогена, даже несмотря на то, что он считается по большей части гидрофобной породой, как и отложения баженовской свиты. Так, G.R.Chalmers и M.R.Bustin [5, 6] после анализа серии образцов сланцев, богатых ОВ, девонского, юрского и мелового возраста из северо-восточной части Британской Колумбии в Канаде, определили их влагонасыщенность в пределах 0,5-15 % при давлении 6 МПа.

Несмотря на большой объем аналитических исследований, выполненных по породам баженовской свиты Западной Сибири, в литературе отсутствуют данные об их поровых растворах, представляющих собой жидкую фазу ионно-солевого комплекса пород, за исключением ранней работы одного из авторов [7]. Природа вещества порового раствора, о котором принято судить по результатам анализа водных вытяжек из измельченных образцов, зависит от условий формирования породы и степени постдиагенетических изменений, поэтому анализ состава поровых растворов может дать полезные сведения об этих процессах.

Рис. 1. ОБРАЗЦЫ КЕРНА ПОРОД БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ



Плотная порода, площадь Грибная, скв. 7 (А-В); рыхлая тонколистоватая порода, площадь Июльская, скв. 215 (Г); А – после замачивания и высушивания в дистиллированной воде, Б – после кипячения в 1 %-м растворе  $H_2SO_4$ , В – после кипячения в 10 %-м растворе  $H_2SO_4$ , Г – после хранения в течение 6 мес. в кернохранилище

Рыхлые, тонкослоистые «бажениты», являющиеся коллектором, практически не изучены лабораторными методами. Объясняется это тем, что из горизонтов, в которых получены промышленные притоки нефти, вместо керна обычно выносятся порошкообразная глинистая масса или поднимается сильно трещиноватый керн, который разрушается при попытке изготовления шлифов или цилиндров. Такая порода, вначале даже без видимой интенсивной трещиноватости, через несколько месяцев хранения расслаивается, с «обрастанием» выцветами солей, что свидетельствует о наличии растворенных солей в порах породы.

Следует отметить, что состав этих солей было невозможно установить рентгеновскими методами, так как рентгенограммы представляли собой «частокол» пиков и не расшифровывались. Исследование в шлифах также было невозможно из-за неводостойкости породы. В соответствии с этим были выбраны другие методы исследования.

#### Анализ устойчивости образцов керна к условиям хранения

Известно, что со временем рыхлые породы баженовской свиты покрываются белой «пудрой» солей и разбухают со значительным увеличением объема. Считается, что такое изменение керна может происходить в результате плохих условий его хранения, т.е. намачивания и высушивания. Для проверки этого предположения была проведена целая серия опытов по анализу устойчивости образцов к условиям хранения, доказы-

вающих, что разбухание, расслоение и образование белых выцветов солей в тонколистоватых разностях баженовских пород не может объясняться погрешностями хранения.

Образцы керна массивного сложения в течение полугода ежедневно замачивались в дистиллированной воде и высушивались с целью имитации плохих условий хранения. А также были подвергнуты кипячению в 1 и 10 %-х растворах серной кислоты для воспроизводства сернокислотного воздействия, что не привело к значительным внешним изменениям, т.е. породы продолжали оставаться массивными и плотными (рис. 1). После кипячения в 1 %-м растворе серной кислоты на поверхности образца образовался небольшой налет солей, однако без разбухания и разрушения породы.

Из этого следовало, что рыхлые, покрытые «шубой» солей разности невозможно получить из массивных пород при взаимодействии последних с атмосферными осадками, а соли, покрывающие поверхности тонкослоистых глин, должны иметь природное происхождение, т.е. быть растворенными в поровых водах и кристаллизоваться на поверхности породы при ее высыхании в процессе хранения.

#### Определение состава поровых растворов методом водных вытяжек

Анализ водных вытяжек проводился на 62 образцах керна из 23 скважин ряда площадей Широтного Приобья, представленных всеми литотипами, а также плотными и тонколистоватыми породами в интервале глубин 1557-3286 м при пластовых температурах от 78 до 135 °С (табл. 1).

По результатам анализа водных вытяжек образцы разделили на три группы (табл. 2).

Большая часть (62 %) образцов плотных пород массивного сложения имела значение pH водных вытяжек в пределах 6-8. Содержания элементов в среднем составляли, мг-экв/100 г породы:  $Na^+$  – 1,54;  $Ca^{2+}$  – 0,55;  $Mg^{+2}$  – 0,17. Содержания  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $K^+$  были близки к 0. Среди анионов преобладали  $SO_4^{2-}$  и  $HCO_3^-$  – 1,37 и 0,72 мг-экв/100 г породы соответственно, а содержание  $Cl^-$  составляло 0,25 мг-экв/100 г породы, общее количество солей – в среднем 0,17 % (см. табл. 2). По количеству и ионному составу водорастворимые

Литологические типы и площадная приуроченность изученных пород баженовской свиты

Площадь, скважина	Интервал отбора, м	Порода	$T_{пл}$ , °C
Южно-Тетеревская, 908**	1557-1563	Аргиллит	78
Толумская, 1513	1876-1880	Мергель	86
Нижневартовская, 97*	2400-2406	Аргиллит алевритистый	881
Советская, 109*	2441-2451	Аргиллит карбонатный	83
Северо-Покурская, 408	2549-2571	Аргиллит алевритистый	103
Аганская, 29*	2586-2600	То же	90
Варьеганская, 2153*	2610-2617	Аргиллит окремненный	81
Салымская, 118	2760-2763	Аргиллит карбонатный	127
Салымская, 118	2766-2771	Аргиллит кремнистый	127
Салымская, 118*	2775-2780	То же	127
Салымская, 118*	2775-2780	Аргиллит	127
Тепловская, 274*	2809-2816	Аргиллит алевритистый	91
Салымская, 73	2823-2838	Аргиллит	126
Южно-Сургутская, 853*	2816-2822	“	82
Грибная, 7	2849-2858	Алевролит	87
Ягунская, 105	2855-2863	“	87
Ягунская, 105	2835-2842	Аргиллит	87
Восточно-Сургутская, 172	2838-2848	Аргиллит алевритистый	86
Восточно-Сургутская, 172	2860-2866	Алевролит	86
Салымская, 157*	2881-2885	Аргиллит	135
Южно-Балыкская, 1174	2880-2896	Аргиллит карбонатный	101
Салымская, 130*	2919-2920	То же	98
Июльская, 215**	2975-2980	Аргиллит	н/о
Салымская, 162	3004-3010	“	111
Карамовская, 95	3085-3092	Силицит глинистый	97
Крайняя, 52	3103-3112	Аргиллит алевритистый	90
Салымская, 139*	3124-3131	Аргиллит	88
Восточно-Пякутинская, 4	3126-3131	Алевролит	90
Муравленковская, 216	3145-3152	Аргиллит алевритистый	91
Умсейская, 4	3281-3284	То же	89
Умсейская, 4	3284-3286	“	89

\* Плотные породы с незначительной вторичной сульфатной минерализацией.

\*\* Рыхлые породы с выцветами солей («бажениты»).

соли в этой категории образцов соответствовали солевому комплексу поровых растворов глинистых пород средней подзоны катагенеза. Известно, что на этих глубинах значение pH солевого раствора равно 7-8, общее количество солей не превышает 0,3 %, в составе катионов преобладают  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , в анионной части —  $\text{SO}_4^{2-}$  [8]. С глубиной общее количество солей уменьшается, а в их составе начинает преобладать хлористый натрий.

В меньшей части плотных образцов (38 %) значения pH водных вытяжек оказались резко пониженными (в среднем до 4,2), а общее количество солей наоборот повышенным (до 0,69 %). Также изменялся состав водно-растворимых солей: увеличивалось содержание всех катионов, особенно резко  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  (см. табл. 2). Почти в 10 раз повышалось содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ , содержание  $\text{Cl}^-$  сокращалось почти до 0,  $\text{HCO}_3^-$  отсутствовал. Такая засоленность пород и значения pH водных вытяжек являются аномальными для глинистых пород зоны катагенеза.

В рыхлых разностях баженовских пород засоление являлось крайне аномальным: общее количество солей возрастало в среднем до 10,29 %, среднее значение pH вытяжек составляло 3,02. Резко возрастали содержания, мг-экв/100 г породы:  $\text{SO}_4^{2-}$  — до 116,68;  $\text{Ca}^{2+}$  — до 9,68;  $\text{Mg}^{2+}$  — до 11,75;  $\text{Fe}^{3+}$  — до 74,22;  $\text{Al}^{3+}$  — до 7,57. Содержания прочих элементов напротив понижались, мг-экв/100 г породы:  $\text{Na}^+$  — до 0,12;  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$  — до следовых количеств (см. табл. 2). Кроме того, сопоставление суммы катионов и анионов растворимых солей в «аномальных» образцах показало, что количество анионов преобладает за счет повышенного содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  (около 13 мг-экв/100 г породы). При этом в «обычных» породах суммы миллиграмм-эквивалентов катионов и анионов оказались

Таблица 2

Состав водорастворимых солей в породах баженовской свиты, мг-экв/100 г породы

Компоненты и показатели химического состава	Породы массивного сложения неизмененные	Породы массивного сложения без внешних признаков изменения	Породы тонкослоистые, рыхлые, покрытые выцветами солей («бажениты»)
K <sup>+</sup>	$\frac{0,03-0,10}{0,06}$	$\frac{0,01-0,12}{0,07}$	$\frac{0,02-0,76}{0,39}$
Na <sup>+</sup>	$\frac{0,40-3,40}{1,54}$	$\frac{0,40-5,22}{2,45}$	$\frac{0,11-0,13}{0,12}$
Mg <sup>2+</sup>	$\frac{0,02-0,50}{0,17}$	$\frac{0,33-2,50}{1,58}$	$\frac{6,74-16,80}{11,75}$
Ca <sup>2+</sup>	$\frac{0,02-2,90}{0,55}$	$\frac{1,41-8,80}{3,80}$	$\frac{10,60-8,80}{9,68}$
Fe <sup>2+</sup>	0	$\frac{0,00-3,30}{0,71}$	$\frac{61,10-87,40}{74,22}$
Al <sup>3+</sup>	0	$\frac{0,01-0,86}{0,18}$	$\frac{2,70-12,50}{7,57}$
Cl <sup>-</sup>	$\frac{0,08-1,17}{0,25}$	$\frac{0,00-0,14}{0,05}$	0,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\frac{0,14-3,10}{1,37}$	$\frac{0,85-14,50}{10,12}$	$\frac{112,60-120,80}{116,68}$
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\frac{0,26-1,17}{0,72}$	0,0	0,0
pH	$\frac{6,10-8,80}{7,87}$	$\frac{2,90-7,50}{4,23}$	$\frac{2,50-3,60}{3,02}$
Содержание солей, %	$\frac{0,07-0,29}{0,17}$	$\frac{0,39-1,00}{0,69}$	$\frac{9,58-11,00}{10,29}$
Формула ионного состава порового раствора	$\frac{SO_4 59 HCO_3 31 Cl 10}{Na 66 Ca 24 Mg 7 K 3}$	$\frac{SO_4 99 Cl 1}{Ca 37 Na 24 Mg 16 H 13 Fe 7 Al 3}$	$\frac{SO_4 100}{Fe 64 H 11 Mg 10 Ca 8 Al 7}$

Примечание: Числитель — интервал значений, знаменатель — среднее.

практически равны, составляя 2,33 и 2,34 мг-экв/100 г породы соответственно, несмотря на получение этих данных по разным площадям и скважинам, что могло внести большую ошибку. Следовательно, «избыточное» количество сульфата в «аномальных» образцах, скорее всего, являлось не ошибкой определения, а свидетельствовало о присутствии в породах «неучтенного» иона водорода H<sup>+</sup>, который совместно с SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> образует свободную серную кислоту. Наличие последней, а также гидролиз сульфатов железа и алюминия и приводили к резкому снижению pH водного раствора.

Расчет формулы ионного состава (эквивалент-проценты) показал (см. табл. 2), что в большинстве плотных образцов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Na<sup>+</sup> состав солей соответствовал составу поровых растворов глинистых пород средней зоны катагенеза. В плотных породах с понижен-

ными значениями pH водной вытяжки и повышенным количеством водно-растворимых солей соотношение ионов изменялось: резко увеличивалось количество сульфатов (почти до 10 %), сокращалось содержание хлоридов, полностью исчезали гидрокарбонаты. В составе катионов появлялись заметные количества железа и алюминия. Ионный состав водной вытяжки из рыхлых «баженитов» еще сильнее отличался от обычного солевого состава глинистых пород: в составе катионов резко преобладало железо, а анионы были представлены исключительно SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Подобный ионный состав напоминает состав сульфатных гидротерм районов активного вулканизма. В этих гидротермах, как и в поровых растворах «баженитов», в анионной части резко преобладают сульфаты, а в составе катионов — Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> и H<sup>+</sup>, при крайне незначительном содержании Na<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> [9].

### Результаты изучения сульфатных солей методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрозондирования

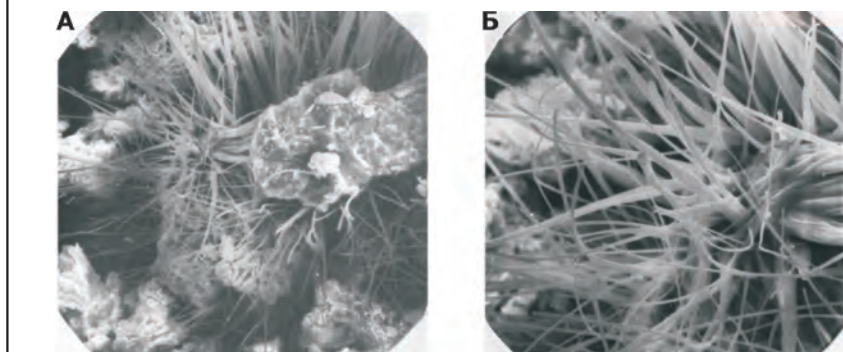
Для уточнения видового состава сульфатных солей, выявленных по анализам водных вытяжек, были исследованы рыхлые, покрытые выцветами солей тонкослоистые породы баженовской свиты на РЭМ, позволяющем изучать образцы размером от 0,5 мм до 5 см произвольной формы в комплексе с микрозондом, дающим возможность проводить локальный химический анализ минеральных выделений размером от 5 мкм.

В результате в образцах керна пород баженовской свиты с аномальным составом порового раствора был выявлен целый комплекс сульфатных минералов, представленных мелантеритом ( $\text{FeSO}_4$ ), железо-алюминиевыми квасцами ( $(\text{Fe,Al})\text{SO}_4$ ), гипсом  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ярозитом  $(\text{K,Fe})\text{SO}_4$ , мирабилитом  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , также встречались кристаллы самородной серы ( $\text{S}_2$ ).

Железо-алюминиевые квасцы — это характерные волосовидные кристаллы, уверенно идентифицируемые по характерному элементному составу: Al, Fe, S и морфологии минеральных выделений (рис. 2). Гипс определяется по характерной волокнистой форме кристаллов и элементному составу: Ca, S (рис. 3). Реже встречаются «розочки» мирабилита, элементный состав которых Na, S (рис. 4), и скопления ярозита (рис. 5). Мелантерит, представленный рыхлыми массами или кристаллами размером 20-40 мкм, диагностируется по характерному элементному составу Fe, S (рис. 6). Самородная сера определялась по характерной морфологии кристаллов и элементному составу S (рис. 7). Содержание кислорода микрозондовым анализом не устанавливается. Кроме того, при отсутствии данных шлифового или рентгеновского анализов, диагностика минералов может быть не вполне точной, т.е. возможно присутствие не мелантерита ( $\text{FeSO}_4$ ), а кокимбита —  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и т.д.

Наличие подобной сульфатной минерализации не характерно для глинистых пород нормального морского генезиса. Хемогенное осаждение  $\text{CaSO}_4$  возможно в сильнозасоленных лагунах, но баженовские

Рис. 2. ВОЛОСОВИДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ЖЕЛЕЗОАЛЮМИНИЕВЫХ КВАСЦОВ В ПОРОДЕ

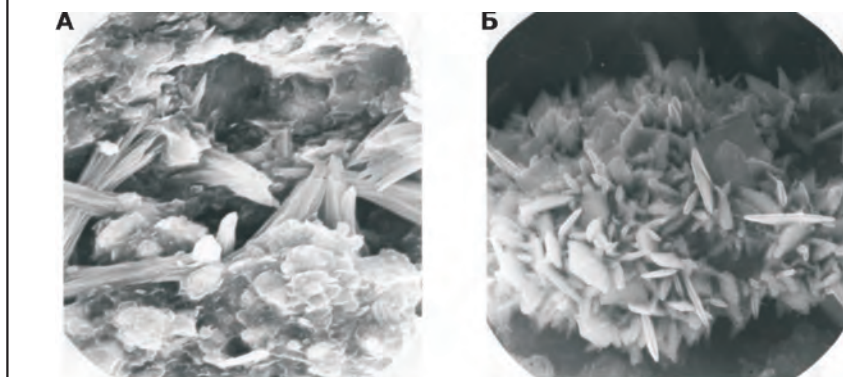


Июльская площадь, скв. 215; ув.: А – 300, Б – 1000

глины отлагались в море нормальной солености. Сульфаты железа и алюминия образуются в окислительных условиях и также не могли сформироваться при седиментогенезе и диагенезе баженовских отложений, так как наличие в последних повышенного количества ОВ (до 8 %) свидетельствует о восстановительных условиях осадкообразования. Сульфаты железа и алюминия могут образовываться в поверхностных горизонтах при взаимодействии с атмосферными осадками, однако баженовские глины не являются корой выветривания. Кроме того, легкорастворимые сульфаты натрия и железа, растворимость которых составляет 110 и 260 г/л, не могут накапливаться в интенсивно промываемых инфильтрационными водами породах.

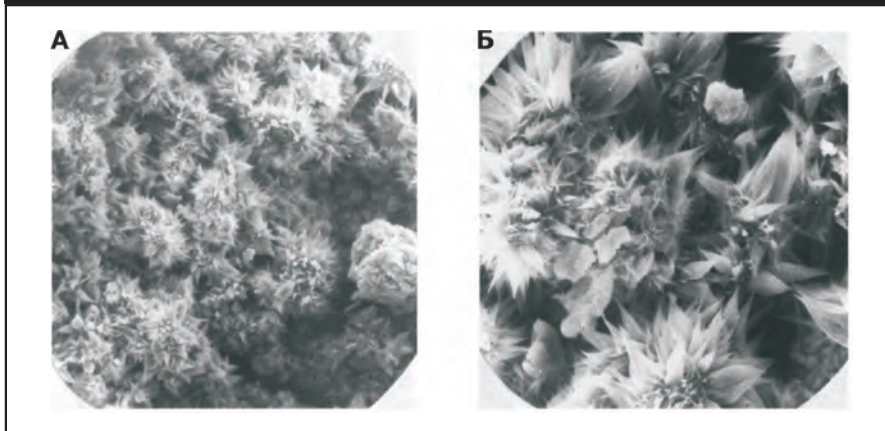
Четко выраженные кристаллографические очертания сульфатных минералов, их расположение в порах и трещинах не оставляют сомнений в их образовании уже

Рис. 3. КРИСТАЛЛЫ ГИПСА



А – в трещине породы, площадь Салымская, скв. 139, ув. 3000, Б – площадь Южно-Тетеревская, скв. 908, ув. 300

**Рис. 4. СКОПЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ МИРАБИЛИТА В ПОРОДЕ. ДАНИЛОВСКАЯ ПЛОЩАДЬ, скв. 1022**



Ув.: А – 300, Б – 1000

после формирования породы. Подобная сульфатная минерализация могла сформироваться только в процессе вторичного минералообразования в пластовых условиях под воздействием эндогенных высокотемпературных вод, насыщенных ионом  $\text{SO}_4^{2-}$ . Такие термы сульфатного состава широко распространены в областях активного вулканизма и образуются в результате растворения в приповерхностных водах вулканических газов, в которых при температуре 300–400 °С значительную часть составляют  $\text{SO}_3 + \text{SO}_2$  [10]. Последние, растворяясь в водах, образуют серную кислоту. Взаимодействием высокотемпературных сульфатных гидротерм с породами обусловлена возникающая вторичная минерализация сложного состава с присутствием ярозита, алунита, гипса, барита [11]. Несомненно, подобные процессы могут происходить и в глубинных условиях. Следовательно, рыхлые, трещиноватые, насыщенные сульфатами гли-

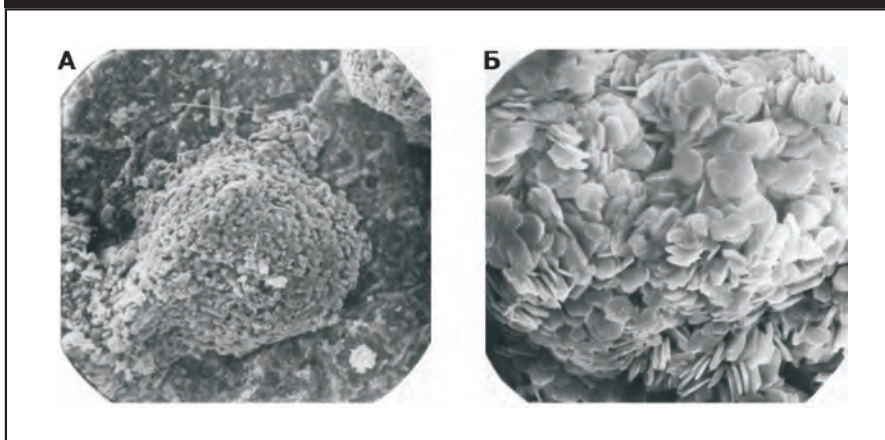
нистые породы баженовской свиты, являющиеся коллектором, образовались в результате проработки глинистых пород плотного сложения высокотемпературными сульфатными гидротермами.

Процесс вторичного изменения пород с образованием сульфатной минерализации, визуально определяемый в рыхлых разностях баженовских пород по наличию выцветов солей, в менее выраженном виде прослеживается и в плотных разностях, в которых вторичная сульфатная минерализация, видимо, сосредоточена в волосовидных трещинах. Данные соли не выявляются при изучении шлифов, так как будучи легкорастворимыми, вымываются при изготовлении. Аномальный же состав поровых растворов части баженовских пород свидетельствует о том, что, видимо, при формировании «баженитов» поступавшие эндогенные флюиды полностью вытеснили седиментогенные поровые растворы.

#### **Изменение состава пород в результате гидротермального выщелачивания**

Сравнение результатов химического анализа неизмененных пород (тип I) с породами, содержащими сульфатную минерализацию (типы II и III) (табл. 3), выявило признаки кислотного выщелачивания в породах, «аномальных» по составу водных вытяжек. В плотных породах, вторичное изменение которых визуально не проявлялось (II тип), отмечалось незначительное сокращение содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{C}_{\text{орг}}$  на 1,26; 1,70; 1,39 и 1,99 % соответственно. Одновременно увеличивалось содержание  $\text{FeO}$  и  $\text{S}_{\text{общ}}$  на 1,51 и 2,83 % соответственно. Содержание прочих элементов оставалось практически неизменным. В сильноизмененных породах, «баженитах» (III тип), процессы выноса материала породы проявлялись значительно интенсивнее: уменьшалось содержание почти всех основных оксидов, %: количество  $\text{Na}_2\text{O}$  сокращалось от 0,72 до 0,54;  $\text{MgO}$  – от 0,87 до 0,46;  $\text{SiO}_2$  – от 56,36 до 51,43;  $\text{K}_2\text{O}$  – от 1,64 до 1,24. Особенно резко уменьшалось количество  $\text{CaO}$  – почти в 10 раз (с 3,84 до

**Рис. 5. СКОПЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ЯРОЗИТА В ПОРОДЕ. ИЮЛЬСКАЯ ПЛОЩАДЬ, скв. 215**



Ув.: А – 300, Б – 1000

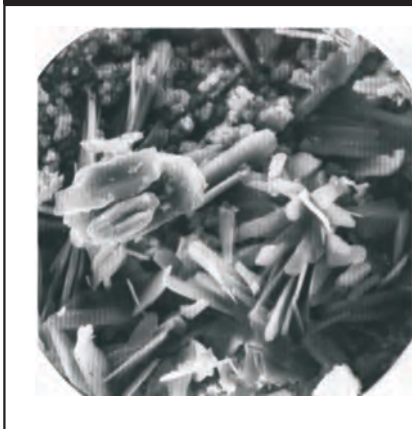
0,43 %) и  $Al_2O_3$  — более чем в 1,5 раза (от 9,96 до 6,31 %). Напротив, содержание железа и серы возросло в несколько раз: от 3,38 до 13,60 % и от 1,40 до 8,62 % соответственно. Причем начинала резко преобладать сульфатная форма серы. Так, в неизменных породах отношение  $S_{\text{сульф}}/S_{\text{общ}}$  составляло 0,21, а в интенсивно измененных «бажениках» — 0,99 (см. табл. 3). Резкое увеличение потерь при прокаливании (ппп) — до 23,5 % в рыхлых «бажениках» связано, видимо, с тем, что все сульфатные минералы, обнаруженные микросондовым анализом, являются кристаллогидратами и содержат значительное количество (от 2 до 12 молекул) химически связанной воды. Такое изменение химического состава глинистых пород свидетельствует о проявлении процесса кислотного выщелачивания, сопровождающегося выносом натрия, магния, калия, кальция и накоплением сульфатов, прежде всего, железа ( $FeSO_4$ ).

Воздействие кислых сульфатных вод на глинистые породы приводит к образованию вторичных минералов, состав которых в значительной степени зависит от минерального состава глинистых пород. Так, в глинах гидрослюдистого состава, содержащих незначительное количество примесей, будут образовываться железо-алюминиевые квасцы —  $(Fe, Al)_2(SO_4)_3 \cdot 13H_2O$  — за счет вовлечения в реакцию иона  $Al^{3+}$ , который становится подвижным в кислой среде. Также при взаимодействии с гидрослюдами может образоваться алунит (за счет выщелачивания калия) или его железистый аналог — ярозит  $(K, Fe) SO_4 \cdot 12H_2O$ . В глинах, содержащих в обменном комплексе  $Na^+$ , при взаимодействии с сернокислыми растворами будет формироваться мирабилит —  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . При окислении пирита образуется сульфат железа —  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . При повышенном же содержании в глинистых породах карбонатов кальция или плагиоклазов образуется гипс —  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .

Сопоставление результатов анализа водных вытяжек с литологическим типом пород выявило отсутствие сульфатной минерализации в глинисто-кремнистых породах, что, видимо, связано с их устойчивостью к воздействию кислотных гидротерм из-за малой подвижности иона кремния в кислой среде.

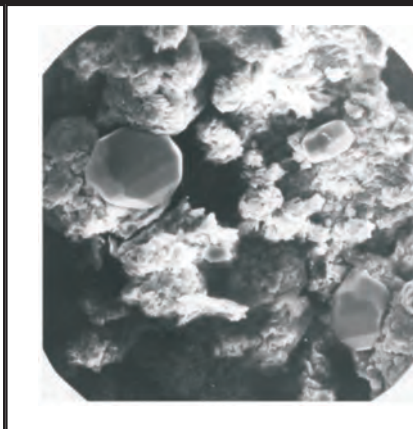
Анализ распределения вторичной сульфатной минерализации по разрезу отложений удалось провести только в скв. 118 Салымской площади, где керном охарактеризован значительный интервал глубин. В результате установлена приуроченность сульфатной минерализации к нижним частям разреза (см. табл. 1), что свидетельст-

Рис. 6. КРИСТАЛЛЫ МЕЛАНТЕРИТА В ПОРОДЕ. САЛЫМСКАЯ ПЛОЩАДЬ, скв. 157



Ув. 1000

Рис. 7. КРИСТАЛЛЫ СЕРЫ В ПОРОДЕ. ИЮЛЬСКАЯ ПЛОЩАДЬ, скв. 215



Ув. 300

вует об ее образовании в результате восходящего поступления растворов. Показательно также и то, что в данной скважине под глинистыми породами, содержащими вторичную сульфатную минерализацию, в интервале глубин 2780-2787 м отмечен глинистый известняк с явными признаками гидротермального воздействия, на что указывает присутствие пойкилитовых структур с элементами метасоматоза.

Вторичная сульфатная минерализация никак не связана с современными пластовыми температурами и глубиной залегания пород. Таким образом, невозможно объяснить ее возникновение воздействием «возрожденных» вод, т.е. появлением водных растворов в результате перехода воды из связанного состояния в свободное в процессе катагенеза.

Общим для всех пород с признаками сульфатной минерализации является их расположение в субширотной области, в зонах, прилегающих к долгоживущим разломам фундамента. В работе [13] указывается, что тектоническая структура субширотного Приобья выражается дизъюнктивными линеаментами, имеющими длительную историю своего развития (протерозой — кембрий и до современного этапа) и, как следствие, многократное проявление гидротермальной деятельности. Таким образом, наличие вторичной гидротермальной минерализации в глинистых породах баженовской свиты не противоречит геологическим фактам. Положение о возникновении коллектора, а возможно, и самой нефтяной залежи в связи с разломной тектоникой подтверждается последними исследованиями. Так, в работе [14] по данным сейсморазведки делается вывод о приуроченности дебитных и высокодебитных скважин к субвертикальным зонам трещиноватости ниже баженовских отложений, пронизывающих также и доюрское основание. Под «сухими» скважинами такие трещинные зоны не выявлены.

Таблица 3

Химический состав пород баженовской свиты, %

Основные оксиды	Состав баженовских пород по [12]	Типы		
		I	II	III
SiO <sub>2</sub>	56,41	56,36	57,62	51,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,85	9,96	8,26	6,31
CaO	3,17	3,84	2,45	0,43
MgO	1,25	0,87	0,86	0,46
Na <sub>2</sub> O	0,97	0,72	0,79	0,54
K <sub>2</sub> O	1,93	1,64	1,55	1,24
MnO		0,03	0,03	0,01
FeO	6,30	3,38	4,89	13,60
S <sub>общ</sub>	2,90	1,40	4,23	8,62
S <sub>сульфат</sub>		0,29	1,14	8,54
C <sub>орг</sub>	7,20	7,20	5,21	5,26
Ппп	16,50	15,81	22,11	23,45
S <sub>сульфат</sub> /S <sub>общ</sub>		0,21	0,27	0,99

Примечание. I тип — массивные глинистые породы, II тип — плотные глинистые породы, содержащие повышенное количество сульфатов (по результатам водных вытжек), III тип — интенсивно измененные, рыхлые породы («бажениты»).

Процесс кислотного выщелачивания, сопровождающийся образованием вторичных сульфатов, приводит к резкому увеличению пористости породы, а в случае пород баженовской свиты — к формированию коллекторских зон. Резкая разрыхленность и расслоенность «баженитов» из нефтеотдающих интервалов, которую не удалось воспроизвести искусственно (видимо, по причине слишком низкотемпературного воздействия), связаны, вероятно, с интенсивным вторичным кислотным выщелачиванием глинистых пород высокотемпературными растворами.

Установленные особенности формирования коллектора в породах баженовской свиты безусловно можно распространить и на другие органоглинистые породы, так как показано, что коллектор в баженовской свите образовался не за счет процессов нефтегенерации или структурной перестройки глинистых минералов, т.е. не в результате минералогических особенностей глинистой породы, а в результате внешнего воздействия высокотемпературных агрессивных флюидов, которое привело к интенсивному кислотному выщелачиванию породы. Общая закрытость системы (затруд-

ненная миграция флюидов) позволила сохранить легкорастворимые сульфатные соли в трещинах и кавернах гидротермального коллектора.

Выявление гидротермально измененных разностей в породах баженовской свиты позволяет прогнозировать формирование коллектора в узких приразломных зонах, по ширине не превышающих 1 км. Мощность измененной зоны зависит от первоначальной пористости пород. Так, для песчаников она изменяется от 0,3 до 1,0 км [15]. Следовательно, для плотных глинистых пород, обладающих пористостью в среднем на порядок ниже, чем песчаники, мощность вторично разуплотненных пород будет еще меньше.

**Связь сульфатной минерализации и некоторые особенности разработки залежей в породах баженовской свиты**

Наличие сульфатных солей в коллекторских разностях пород баженовской свиты позволяет объяснить также некоторые, не вполне понятные особенности этих пород. В частности, это касается природы аномалий собственной поляризации, отчетливо проявляющихся в скважинах Салымской и других площадей. Так, в ряде скважин, преимущественно высокодебитных, на кривой собственной поляризации, соответствующей баженовскому горизонту, существуют отрицательные аномалии интенсивностью до 100 мВ. Принять их за безусловный признак выделения нефтенасыщенных зон в баженовской свите мешает отсутствие аномалий в ряде скважин, давших высокие притоки нефти. Объяснить эти противоречия можно с учетом видового состава вторичных сульфатов, обнаруженных в коллекторских разностях баженовских пород. При разбуривании глинистых пород, содержащих сульфаты железа, алюминия и натрия, являющихся высокорстворимыми солями (растворимость всех выявленных сульфатных минералов, кроме гипса составляет 110-260 г/л), происходит их растворение фильтратом бурового раствора, что приводит к образованию достаточно высокоминерализованных растворов с низкими значениями pH (до 2-3), что объясняется гидролизом этих солей. Наличие таких растворов в породах должно снижать значения собственной поляризации, что и было подтверждено экспе-



риментально [16]. При повышенном содержании в породах карбонатов будет образовываться преимущественно гипс, который является малорастворимым минералом (растворимость около 2 г/л), поэтому его взаимодействие с фильтратом бурового раствора не оказывает практически никакого влияния на минерализацию и pH результирующего раствора. Таким образом, можно предположить, что процесс гидротермальной проработки пород баженовской свиты в случае преобразования существенно глинистых разностей приводит к появлению отрицательных аномалий кривой собственной поляризации. Разуплотненные зоны возникают и в случае преобразования карбонатных глин, но это не находит отражения на кривой собственной поляризации.

Наличие легкорастворимых минералов в коллекторских зонах баженовских пород позволяет объяснить особенности их эксплуатации, установленные опытным путем. Так, было определено [17], что для повышения нефтедобычи наиболее эффективным оказалась закачка воды (гидроразрывы) с добавкой ПАВ. Напротив, применение соляно-кислых обработок оказалось малоэффективным. Это можно объяснить тем, что вторичные сульфатные минералы, возможно мешающие выходу нефти, плохо растворяются в кислых растворах. Напротив, применение щелочных растворов (вода с добавкой ПАВ) должно приводить к растворению сульфатов железа, алюминия и натрия.

Также была обнаружена тесная связь между продуктивностью площадей баженовской свиты и структурой разломов в подстилающих породах и подтверждена линзовидная форма нефтенасыщенных тел [17], что вполне соответствует высказанному положению о гидротермальной природе баженовского коллектора.

### Выводы

- В ходе экспериментальных работ установлено, что разбухание, расслоение и образование выцветов солей в тонколистватых разностях баженовских пород не может объясняться намоканием и высушиванием керна, а соли, покрывающие поверхности тонколистистых глин, скорее всего, имеют природное происхождение, т.е. были растворены в поровых водах и кристаллизовались на поверхности породы при ее высыхании в процессе хранения.

- По результатам анализа водных вытяжек из пород баженовской свиты установлено: а — около 62 % всех проанализированных образцов пород массивного сложения по количеству (0,17 %), ионному составу (сульфатно-натриевый) водорастворимых солей и величине pH раствора (6-8) поровые растворы соответствуют солевому комплексу поровых растворов глинистых пород средней подзоны катагенеза; б — около 38 % об-

разцов пород массивного сложения отличаются повышенным засолением (0,69 %) и пониженными значениями pH водных вытяжек (около 4). В составе поровых растворов резко увеличивается количество  $SO_4^{2-}$ , появляются ионы железа и алюминия. Такой состав водорастворимых солей не характерен для глинистых пород зоны катагенеза; в — рыхлые разности баженовских пород («бажениты») обладают аномально повышенным содержанием солей (до 10,29 %) и pH водных вытяжек до 3,02. При этом в их поровых растворах в анионной части резко преобладает  $SO_4^{2-}$  (до 100 %), а в составе катионов —  $Fe^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  и  $H^+$ . Такой состав поровых растворов близок к составу сульфатных гидротерм, широко распространенных в областях активного вулканизма. Аномальный состав поровых растворов рыхлых разностей пород баженовской свиты свидетельствует о том, что при формировании «баженитов» поступавшие эндогенные флюиды сульфатного состава полностью вытеснили седиментогенные поровые растворы.

- В результате изучения образцов пород на РЭМ в комплексе с микрозондом были выявлены сульфатные минералы (мелантерит, железоалюминиевые квасцы, гипс, ярозит, мирабилит), а также кристаллы самородной серы. Выраженные кристаллографические очертания сульфатных минералов, их расположение в порах и трещинах породы говорят о том, что они образовались в процессе вторичного минералообразования в пластовых условиях в результате проработки глинистых пород высокотемпературными сульфатными гидротермами.

- Сравнение результатов химического анализа измененных пород с породами, содержащими сульфатную минерализацию, выявило в них признаки кислотного выщелачивания, сопровождающегося выносом натрия, магния, калия, кальция и накоплением сульфатов, прежде всего, железа ( $FeSO_4$ ).

- Растворение сульфатных солей железа и алюминия фильтратом бурового раствора приводит к появлению высокоминерализованных растворов (до 260 г/л) с pH 2,5-3,5, что, в свою очередь, может приводить к появлению отрицательных аномалий кривой собственной поляризации.

- Коллектор в баженовской свите мог образоваться в результате воздействия высокотемпературных (300-400 °C) агрессивных глубинных флюидов преимущественно сульфатного состава, которое привело к интенсивному кислотному выщелачиванию породы, а изоляция системы (затрудненная миграция флюидов) позволила сохранить легкорастворимые сульфатные соли в трещинах и кавернах гидротермального коллектора.

- Вторичные сульфатные минералы, обнаруженные в рыхлых «баженитах», являются кристаллогидратами и содержат химически связанную воду (от 2 до 12 молекул).

• Выявление гидротермально измененных разностей в породах баженовской свиты позволяет прогнозировать формирование коллектора в узких приразломных зонах, по ширине не превышающих 1 км.

#### Литература

1. **Нестеров И.И.** Новый тип коллектора нефти и газа / И.И.Нестеров // Геология нефти и газа. — 1979. — № 10.
2. **Cenegy L.M.** Field Study of the Physical and Chemical Factors Affecting Downhole Scale Deposition in the North Dakota Bakken Formation / L.M.Cenegy, C.A.McAfee, L.J.Kalfayan // Society of Petroleum Engineers.
3. **Odusina E.O.** NMR Study of Shale Wettability / E.O.Odusina, C.H.Sondergeld, C.S.Rai // Society of Petroleum Engineers.
4. **Ruppert L.F.** A USANS/SANS study of the accessibility of pores in the Barnett Shale to methane and water / L.F.Ruppert, et al. // Energy & Fuels. — 2013. — V. 27(2).
5. **Hu Y.** Microscopic Dynamics of Water and Hydrocarbon in Shale-Kerogen Pores of Potentially Mixed-Wettability / Y.Hu at al. // Society of Petroleum Engineers.
6. **Chalmers G.R.** The Effects and Distribution of Moisture in Gas Shale Reservoir Systems / G.R.Chalmers, M.R.Bustin // AAPG Annual Convention and Exhibition. — Louisiana, New Orleans, 2010.
7. **Федорова (Киреева) Т.А.** Воднорастворимые соли баженовской свиты, как критерий выделения зон коллекторов / Т.А.Федорова (Киреева), Р.А.Бочко // Геология нефти и газа. — 1991. — № 2.
8. **Кривошеева З.А.** Изменение с глубиной состава и минерализации поровых вод глинистых пород центральной части Московской синеклизы / З.А.Кривошеева, О.Н.Бирюкова // Влияние поровых вод на физико-механические свойства пород. — Киев: Наукова думка, 1974.
9. **Набоко С.И.** Химические типы вулканических вод. Состав и генезис минералообразующих гидротермальных растворов областей активного вулканизма / С.И.Набоко. — Новосибирск: Наука, 1974.
10. **Соколов В.А.** Геохимия природных газов / В.А.Соколов. — М.: Недра, 1971.
11. **Набоко С.И.** Метасоматизм пород и вертикальная зональность в областях современного магмопроявления: Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании / С.И.Набоко. — М.: Недра, 1966.
12. **Ушатинский И.Н.** Типы и состав пород баженовской свиты // Строение и нефтегазоносность баженинов Западной Сибири / И.Н.Ушатинский, В.С.Харин. — Тюмень, 1985.

13. **Митюшина В.С.** Структурные связи Урала, Русской и Западно-Сибирской платформ / В.С.Митюшина // Тр. ЗапСибНИГНИ. Палеозойские складчатости Западной Сибири и ее обрамления. — Тюмень, 1987.

14. **Семерикова И.И.** Прогнозирование зон улучшенных фильтрационно-емкостных свойств на основе использования поисковых признаков в динамических характеристиках сейсмических волн / И.И.Семерикова, С.Я.Жихарев // Тез. Международной научно-практической конференции «Новые идеи в геологии нефти и газа-2015». — М.: Изд-во Московского ун-та, 2015.

15. **Волостных Г.Т.** Аргиллизация и оруденение / Волостных Г.Т. — М.: Недра, 1972.

16. **Федорова (Киреева) Т.А.** О природе аномалий собственной поляризации в баженовской свите / Т.А.Федорова (Киреева), Е.М.Дзюбенко // Геология нефти и газа. — 1991. — № 6.

17. **Степанов В.П.** Основные итоги и перспективы разработки баженовской свиты Салымского месторождения / В.П.Степанов, М.Ю.Ахапкин, В.П.Табаков и др. // Геофизика. — 2007. — № 4.

© Т.А.Киреева, Е.С.Казак, 2017

*Татьяна Алексеевна Киреева,*  
доцент,  
кандидат геолого-минералогических наук,  
ta\_kireeva@mail.ru;

*Екатерина Сергеевна Казак,*  
научный сотрудник,  
кандидат геолого-минералогических наук,  
kanigu@mail.ru.

#### PORE WATER IN THE WEST SIBERIAN BAZHENOV FORMATION ROCKS AND THEIR TRANSFORMATION AFTER HYDROTHERMAL PRESSURE

*Kireeva T.A., Kazak E.S. (M.V. Lomonosov Moscow State University)*

The experimental study of clay rocks and pore water compositions of the oil Bazhenov formation in Western Siberia are presented in this paper. It was found that the oil reservoir could be formed due to the external influence of the hyperthermal acid fluids as a result of which the secondary minerals were determined in the strong leached clay rocks. Therefore the shales contain the chemically bounded water entered into the composition of sulfate crystallohydrates.

**Key words:** Bazhenov suite; fractures; porewater; water extractions; SEM; ES micro-log; sulfate minerals.