

Формы миграции химических элементов в подземных водах горизонта Ю₁ Верх-Тарского нефтяного месторождения (юг Западной Сибири)

Новиков Д.А.^{1,2}, Шохин А.Е.², Черных А.В.¹, Дульцев Ф.Ф.¹

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, NovikovDA@ipgg.sbras.ru

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

Аннотация. Впервые приводятся результаты расчетов форм миграции химических элементов в подземных водах продуктивного горизонта Ю₁ на примере Верх-Тарского нефтяного месторождения (юг Западной Сибири). Установлено, что в горизонте Ю₁ верхнеюрского водоносного комплекса распространены подземные воды хлоридного натриевого состава с величиной общей минерализации от 28 до 46 г/дм³. Впервые изучено распределение широкого круга микрокомпонентов, включая редкие земли. Детальные расчеты с помощью программных комплексов Visual Minteq и HG-32 выявили, что миграция основных макро- и микрокомпонентов происходит в форме свободных ионов. На втором месте идут соединения с хлором, оксиды и гидроксидные комплексы. Водная миграция редкоземельных элементов осуществляется в форме свободных ионов и гидроксидных комплексов.

Ключевые слова: гидрогеохимия, формы миграции, моделирование, горизонт Ю₁, Верх-Тарское нефтяное месторождение, Западная Сибирь.

Forms of chemical elements migration in groundwaters in the Yu₁-horizon of the Verkh-Tarsk oil field (south of West Siberia)

Novikov D.A.^{1,2}, Shokhin A.E.², Chernykh A.V.¹, Dultsev F.F.¹

¹ Federal State Budgetary Scientific Institution Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB of RAS, NovikovDA@ipgg.sbras.ru

² Novosibirsk State University

Abstract. The calculations of the migration forms of chemical elements in the groundwaters of the Yu₁ horizon on the example of the Verkh-Tarsk oil field are given. It has been established that groundwaters of sodium chloride composition with a total mineralization of 28 to 46 g/dm³ are predominated in the Yu₁-horizon of the Upper Jurassic aquiferous complex. The distribution of microcomponents (including REE) has been studied for the first time. Detailed calculations with the Visual Minteq and HG-32 software packages revealed that the migration of the macro- and microcomponents occurs in the form of free ions. In the second place there are compounds with chlorine, oxides and hydroxide complexes. REE migration occurs in the form of free ions and hydroxide complexes.

Key words: hydrogeochemistry, migration forms, modeling, Yu₁-horizon, Verkh-Tarsk oil field, West Siberia.

В современной гидрогеохимии широко изучаются многообразные формы нахождения химических элементов в подземных водах и рассолах (неорганические и органические формы миграции). Разные соединения одного и того же элемента имеют свои термодинамические и физико-химические параметры. В этой связи процессы миграции элементов и их распределение при взаимодействии воды с вмещающими горными породами невозможно правильно интерпретировать и прогнозировать, не зная форм их нахождения в природных водах с различным химическим составом. Выявление миграционных форм элементов необходимо для решения широкого круга гидрогеохимических задач (Крайнов и др., 2004).

С начала поисково-разведочных работ на нефть и газ в Западной Сибири накоплен огромный фактический материал, отражающий химический и газовый состав подземных вод. Гидрогеохимическим исследованиям посвящены многочисленные работы Г.Д. Гинсбурга, Ю.Г. Зимины, А.Э. Конторовича, Н.М. Кругликова, А.Р. Курчикова, В.М. Матусевича, Д.А. Новикова, Б.П. Ставицкого, С.Л. Шварцева, О.Н. Яковлева и других (Гидрогеология..., 1970; Кругликов и др., 1985; Ставицкий и др., 2004; Шварцев, Новиков, 2004; Новиков, 2005; Новиков, 2013; Novikov, Sukhorukova, 2015; Новиков, 2017; Novikov, 2017; Новиков, 2018). К сожалению, в наших исследованиях по изучаемому региону ранее микроэлементам отводилось недостаточно внимания (Новиков и др., 2018 а; Но-

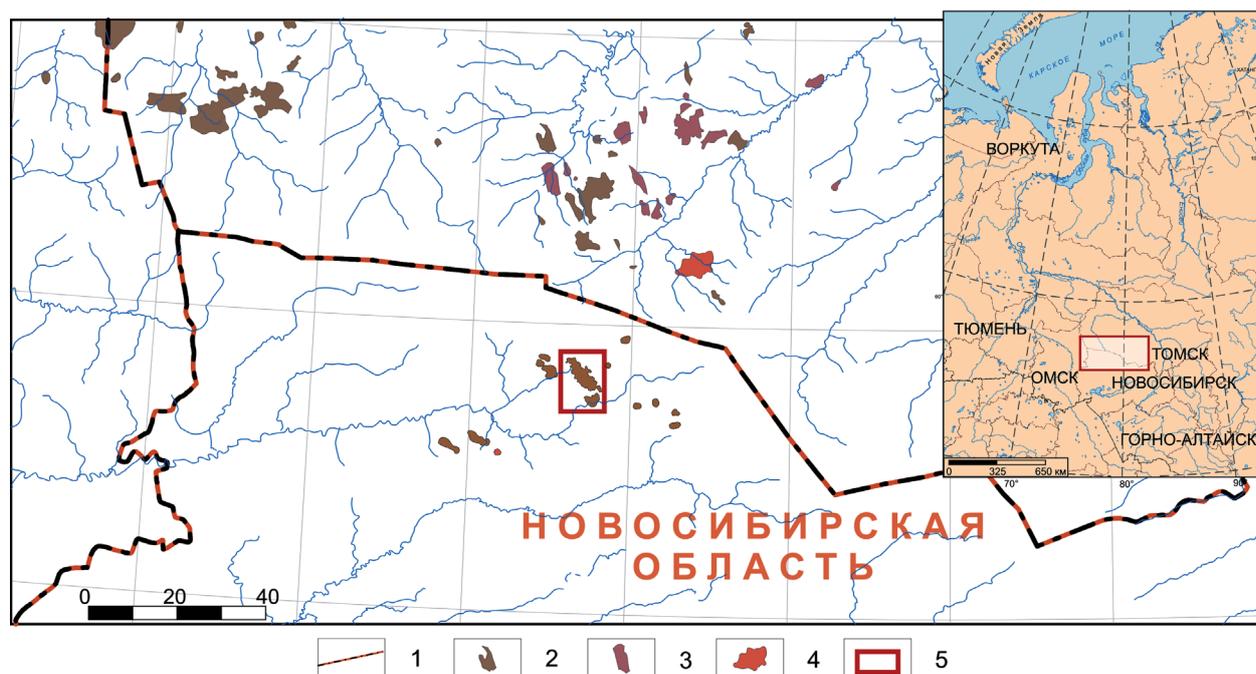


Рис. 1. Обзорная карта района исследований.

1 – административные границы; месторождения: 2 – нефтяные, 3 – нефтегазоконденсатные, 4 – газоконденсатные и газовые; 5 – местоположение района исследований.

Fig. 1. Survey map of the area of researches.

1 – administrative borders; deposits: 2 – oil, 3 – oil – gas-condensate, 4 – gas-condensate and gas; 5 – location of the study area.

виков и др., 2018 б; Садыкова и др., 2019). В ноябре 2018 года нами были проведены полевые работы на Верх-Тарском нефтяном месторождении (рис. 1). Всего было отобрано 17 проб из разных водоносных горизонтов. Аналитические работы по изучению макро-, микроэлементного (включая редкие земли – РЗЭ) состава методами ICP-AES и ICP-MS были выполнены в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Верх-Тарское нефтяное месторождение находится на периферии Западно-Сибирской плиты и в административном отношении приурочено к Северному району Новосибирской области. Основным продуктивным горизонтом на месторождении является горизонт Ю₁ (оксфордский региональный резервуар), который соотносится с верхнеюрским водоносным комплексом. Изученные подземные воды однородны по своему химическому составу и принадлежат к хлоридному натриево-му типу (по С.А. Щукареву) с величиной общей минерализации от 28 до 46 г/дм³. Подземные воды характеризуются нейтральными и слабо щелочными значениями рН изменяющимися в интервале 7.4-7.9. В катионном составе доминирует натрия, концентрации которого достигают до 13-17 г/дм³, а в анионном составе – хлор, с содержаниями до 20-23 г/дм³. Концентрации основных солеобразующих макро- и микрокомпонентов напрямую зависят от величины их общей минерализации. Происходит закономерное увеличение содержания хлора, натрия, магния, кальция, калия, микрокомпонентов: брома, иода, бора, аммония и стронция и других.

В таблице 1 приведены содержания микрокомпонентов и РЗЭ в пластовых водах горизонта Ю₁. Видно, что в микрокомпонентном составе изученных вод повышены содержания стронция (до 1328 мг/дм³), бария (до 358 мг/дм³), кремния (до 31.4 мг/дм³), лития (до 7.1 мг/дм³) и марганца (до 3.2 мг/дм³). С ростом общей минерализации в растворе помимо кремнезема, стронция, бария также накапливаются в следующих концентрациях тяжелые металлы (мг/дм³): медь (до 0.06), цинк (до 0.37), кадмий (до 0.04), кобальт (до 0.07), никель (до 0.01), молибден (до 0.03), свинец (до 0.02), олово (до 0.02). Повышенным содержанием хрома до 0.1 мг/дм³ отличаются воды в скв. 507, тогда

как фоновые значения не превышают 0.01 мг/дм³. Среди РЗЭ наибольшие концентрации отмечаются (мкг/дм³): у лантана (до 20.8), европия (до 7.9), гадолиния (до 1.8) и диспрозия (до 0.57).

Основные формы миграции элементов зависят не только от свойств самого элемента (катионы, элементы гидролизаты или анионы), но и от внешних факторов миграции (рН, Eh среды, активных концентраций ионов комплексообразователей).

Таблица 1. Содержания микроэлементов и редких земель в попутных (подтоварных) водах пласта Ю₁ Верх-Тарского нефтяного месторождения.

Table 1. Content of microcomponents and REE distribution in passing (commercial) waters of the Yul-horizon of the Verkh-Tarsk oil field.

| Элементы, мг/дм ³ | Скважины | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 115 | 145 | 152 | 162 | 172 | 307 | 369 | 375 | 379 | 507 | 1015 |
| Sr | 796.6 | 610.1 | 1053.5 | 1227.0 | 1041.2 | 905.0 | 1015.8 | 1015.2 | 1148.9 | 892.7 | 1328.9 |
| Ba | 201.2 | 157.0 | 229.3 | 358.5 | 259.7 | 209.4 | 233.2 | 217.0 | 266.5 | 193.6 | 211.9 |
| Si | 25.0 | 25.7 | 24.4 | 26.7 | 26.9 | 30.9 | 30.5 | 28.1 | 21.3 | 23.7 | 31.4 |
| Li | 4.0 | 3.0 | 4.9 | 7.1 | 4.7 | 3.6 | 4.5 | 4.0 | 4.7 | 3.7 | 4.0 |
| Mn | 0.9 | 0.8 | 0.6 | 1.5 | 3.3 | 0.4 | 1.2 | 0.2 | 1.4 | 1.0 | 1.5 |
| Rb | 0.33 | 0.30 | 0.40 | 0.50 | 0.46 | 0.43 | 0.41 | 0.46 | 0.49 | 0.40 | 0.55 |
| Zn | 0.07 | 0.07 | 0.06 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.04 | 0.07 | 0.12 | 0.38 |
| Ge | 0.15 | 0.09 | 0.10 | 0.05 | 0.04 | 0.12 | 0.04 | 0.09 | 0.07 | 0.07 | 0.04 |
| Cs | 0.07 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.09 | 0.08 | 0.07 | 0.09 |
| Co | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.08 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.06 | 0.01 | 0.02 |
| Mo | 0.036 | 0.004 | 0.018 | 0.010 | 0.012 | 0.028 | 0.013 | 0.013 | 0.012 | 0.018 | 0.040 |
| Cu | 0.023 | 0.008 | 0.014 | 0.013 | 0.017 | 0.016 | 0.064 | 0.011 | 0.023 | 0.035 | 0.010 |
| Pb | 0.025 | 0.000 | 0.008 | 0.020 | 0.014 | 0.009 | 0.005 | 0.011 | 0.001 | 0.009 | 0.018 |
| La | 0.0208 | 0.0035 | 0.0004 | 0.0027 | 0.0117 | 0.0014 | 0.0140 | 0.0065 | 0.0003 | 0.0028 | 0.0057 |
| Cr | 0.0044 | 0.0022 | 0.0041 | 0.0046 | 0.0038 | 0.0094 | 0.0101 | 0.0000 | 0.0027 | 0.1026 | 0.0091 |
| Eu | 0.0032 | 0.0041 | 0.0062 | 0.0056 | 0.0068 | 0.0015 | 0.0038 | 0.0041 | 0.0029 | 0.0035 | 0.0079 |
| Sn | 0.0066 | 0.0022 | 0.0031 | 0.0016 | 0.0019 | 0.0012 | 0.0017 | 0.0064 | 0.0012 | 0.0035 | 0.0060 |
| Cd | 0.0016 | 0.0023 | 0.0014 | 0.0000 | 0.0044 | 0.0052 | 0.0050 | 0.0031 | 0.0009 | 0.0051 | 0.0047 |
| Gd | 0.0018 | 0.0000 | 0.0005 | 0.0003 | 0.0012 | 0.0003 | 0.0014 | 0.0013 | 0.0008 | 0.0005 | 0.0018 |
| W | 0.0021 | 0.0012 | 0.0235 | 0.0010 | 0.0004 | 0.0012 | 0.0016 | 0.0000 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0020 |
| Ag | 0.0046 | 0.0010 | 0.0011 | 0.0020 | 0.0023 | 0.0008 | 0.0024 | 0.0005 | 0.0023 | 0.0012 | 0.0060 |
| Sb | 0.0005 | 0.0000 | 0.0009 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0011 | 0.0005 | 0.0010 | 0.0004 |
| Ce | 0.00365 | 0.00050 | 0.00062 | 0.00025 | 0.00050 | 0.00037 | 0.00087 | 0.00164 | 0.00022 | 0.00099 | 0.00464 |
| Zr | 0.00083 | 0.00083 | 0.00009 | 0.00055 | 0.00055 | 0.00018 | 0.00065 | 0.00083 | 0.00055 | 0.00102 | 0.00148 |
| Sc | 0.00085 | 0.00069 | 0.00053 | 0.00064 | 0.00053 | 0.00032 | 0.00037 | 0.00118 | 0.00075 | 0.00091 | 0.00150 |
| Ga | 0.00193 | 0.00020 | 0.00081 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00051 | 0.00010 | 0.00041 | 0.00020 | 0.00091 | 0.00254 |
| U | 0.00107 | 0.00036 | 0.00009 | 0.00020 | 0.00098 | 0.00031 | 0.00080 | 0.00062 | 0.00013 | 0.00031 | 0.00067 |
| Dy | 0.00051 | 0.00000 | 0.00051 | 0.00007 | 0.00014 | 0.00000 | 0.00043 | 0.00065 | 0.00022 | 0.00058 | 0.00036 |
| Tl | 0.00038 | 0.00062 | 0.00029 | 0.00018 | 0.00049 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00024 | 0.00015 | 0.00011 | 0.00062 |
| Ta | 0.00056 | 0.00000 | 0.00027 | 0.00000 | 0.00029 | 0.00004 | 0.00011 | 0.00007 | 0.00016 | 0.00011 | 0.00020 |
| Er | 0.00026 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00016 | 0.00010 | 0.00000 | 0.00021 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00026 | 0.00000 |
| Y | 0.00071 | 0.00000 | 0.00032 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00004 | 0.00028 | 0.00014 | 0.00004 | 0.00000 | 0.00032 |
| Pr | 0.00015 | 0.00000 | 0.00005 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00015 | 0.00002 | 0.00005 | 0.00000 | 0.00007 | 0.00022 |
| Tb | 0.00004 | 0.00000 | 0.00004 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00006 | 0.00004 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00006 |
| Lu | 0.00003 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00003 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00003 |

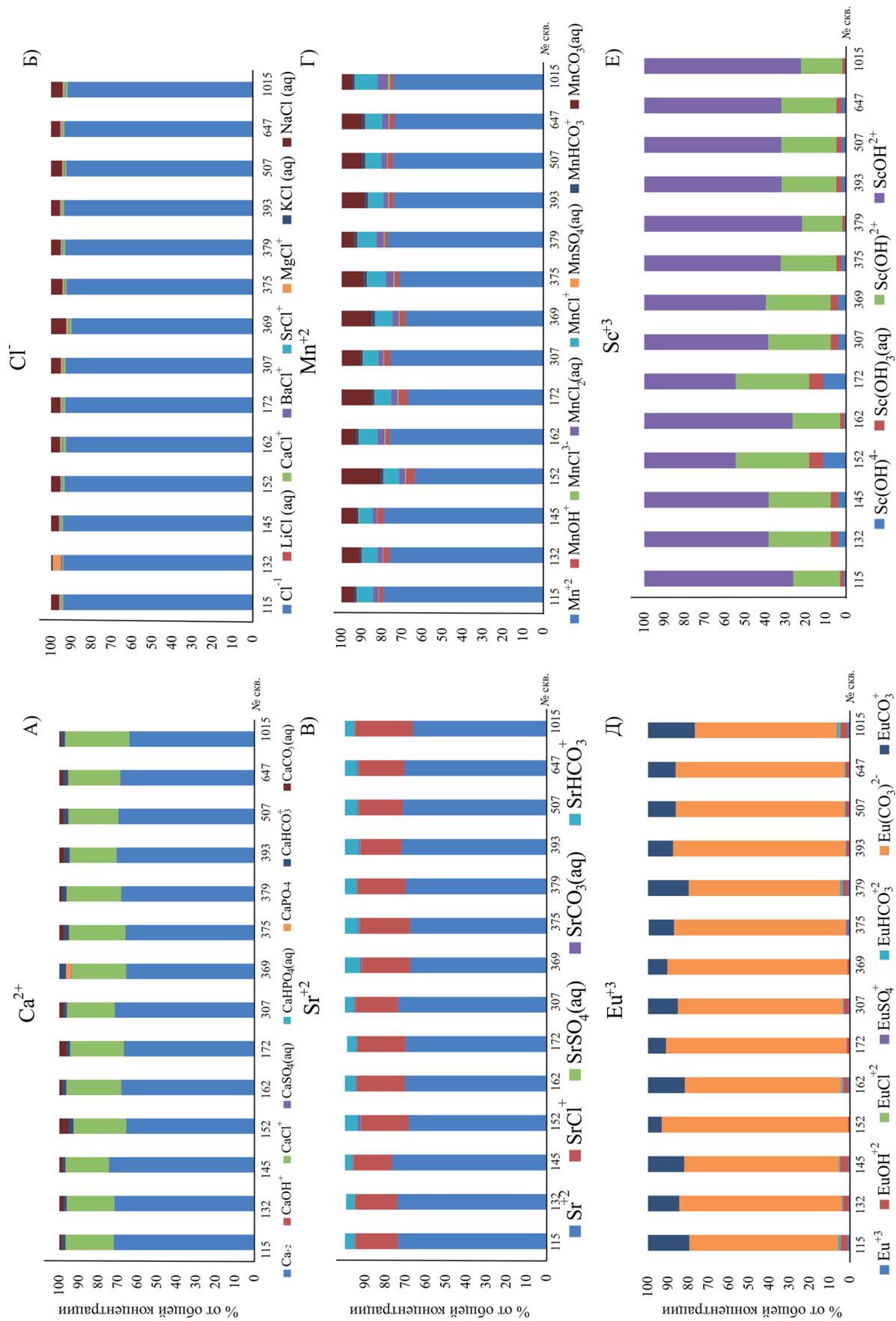


Рис. 2. Основные формы миграции некоторых химических элементов. Fig. 2. Main migration forms of some chemical elements.

Для наглядности рассмотрим формы миграции отдельных элементов, определенные с помощью программных комплексов Visual Minteq и HG-32, приведенных на рисунке 2.

Так, кальций при всем разнообразии в большинстве случаев мигрирует как свободный ион Ca^{+2} , в среднем 68 % от общей концентрации, реже в соединении с хлором CaCl^+ , 26 % от суммарной концентрации кальция (рис. 2 а). Другой макрокомпонент – хлор, также, как и кальций преимущественно мигрирует как ион Cl^- . Значительное количество хлора мигрирует в качестве нейтрального аква-комплекса $\text{NaCl}(\text{aq})$ (рис. 2 б). Среди традиционных микрокомпонентов (рис. 2 в, г) рассмотрим формы миграции стронция и марганца. Установлено, что большая часть стронция мигрирует в ионной форме Sr^{+2} . В меньшей степени для стронция наблюдается миграция в виде SrCl^+ (22 %). Гидрокарбонат стронция SrHCO_3 занимает меньшую долю среди форм миграции (5.4 %). Для марганца, помимо преобладающей ионной формы Mn^{+2} (73 %), характерна миграция в форме карбонатного комплекса $\text{MnCO}_3(\text{aq})$ (10 %). Намного реже отмечается форма марганца в виде MnHCO_3^+ (1.3 %). Для концентраций редкоземельных элементов (рис. 2 д, е) характерна другая картина распределения форм миграции. Так, европий мигрирует преимущественно в форме карбонатных ионов $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (81 %) и $\text{Eu}(\text{CO}_3)^+$ (14 %). Для некоторых проб характерна форма EuOH^{2+} (2 %). Скандию присуща миграция в соединении с кислородом. Наиболее широко распространен ScOH^{2+} (64 %). Часто скандий мигрирует в форме гидроксидов $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$ (28 %) и $\text{Sc}(\text{OH})^+$ (3 %), а также как нейтральный аква-комплекс $\text{Sc}(\text{OH})_3$ (2 %).

Что касается других элементов, то для подавляющего большинства макрокомпонентов (Na, K, Mg, HCO_3) характерны формы миграции в виде свободных ионов, или же, в меньшей степени, в виде соединений с хлор-ионом ($\text{NaCl}(\text{aq})$; $\text{KCl}(\text{aq})$; MgCl^+). Для карбонат-ионов установлена сложная картина распределения форм миграций, в сочетании с различными катионами. Среди форм миграции широкого спектра микрокомпонентов (Ba; Cd; Co; Cr; Cu; Li; Ni; Be; Ga; Rb; Zr; Zn; Ag; Sn; Sb; Cs; W; Pb; PO_4 ; Se; Si; As; Mo; U) можно выделить несколько основных форм миграции. Для большинства элементов характерна миграция в виде свободных ионов. Второй по значимости представленных элементов является группа с преобладанием миграции в виде соединений с хлором (BaCl^+ ; CdCl^+ ; ZnCl^{3-} ; AgCl^{2-}). Стоит так же отметить миграцию значительного числа химических элементов в виде оксидов и гидроксидов (CrOH ; CuOH ; $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$; $\text{Be}(\text{OH})_2(\text{aq})$; $\text{Ga}(\text{OH})^+$; SO_4^{2-} ; WO_4^{2-} ; UO_2^{+2} ; HSiO_4 ; H_3AsO_3). Редкоземельные элементы (Gd; Dy; Pr; Y; Ce) чаще всего мигрируют в форме гидроксидов или же в виде свободных ионов. Для подавляющего большинства элементов установлено отсутствие сложных комплексов совместно с органическими соединениями.

Исследования проводились при финансовой поддержке проекта ФНИ № 0331-2019-0025 «Геохимия, генезис и механизмы формирования состава подземных вод арктических районов осадочных бассейнов Сибири» и Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Новосибирской области в рамках научных проектов № 18-45-540004 и 19-45-540006.

Литература

1. Гидрогеология СССР. Западно-Сибирская равнина (Тюменская, Омская, Новосибирская и Томская области). Т. XVI. М. Изд-во: Недра. 1970. 368 с.
2. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М. Изд-во: Наука. 2004. 677 с.
3. Кругликов Н.М., Нелюбин В.В., Яковлев О.Н. Гидрогеология Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна и особенности формирования залежей углеводородов. Л. Изд-во: Недра. 1985. 279 с.
4. Новиков Д.А. Геохимия подземных вод апт-альб-сеноманского гидрогеологического комплекса Надым-Тазовского междуречья // Отечественная геология. 2005. № 3. С. 73–82.
5. Новиков Д.А. Гидрогеологические предпосылки нефтегазоносности западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба // Геодинамика и тектонофизика. 2017. Т. 8. № 4. С. 881–901.
6. Новиков Д.А. Перспективы нефтегазоносности среднеюрских отложений полуострова Ямал по гидрогеологическим данным // Геология нефти и газа. 2013. № 6. С. 65–74.
7. Новиков Д.А. Разведка месторождений нефти и газа в юрско-меловых отложениях полуострова Ямал на основе изучения водно-газовых равновесий // Нефтяное хозяйство. 2018. № 4. С. 16–21.

8. Новиков Д.А., Рыжкова С.В., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В. О геотермической зональности нефтегазоносных отложений северо-западных районов Новосибирской области // Известия Вузов. Нефть и газ. 2018. № 5. С. 69–76.
9. Новиков Д.А., Рыжкова С.В., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В., Сесь К.В., Ефимцев Н.А., Шохин А.Е. Нефтегазовая гидрогеохимия доюрских комплексов южных районов Обь-Иртышского междуречья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 12. С. 39–54.
10. Садыкова Я.В., Фомин М.А., Глазунова А.С., Дульцев Ф.Ф., Сесь К.В., Черных А.В. О природе гидрогеохимических аномалий в Межовском нефтегазоносном районе (Новосибирская и Томская области) // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2019. № 1. С. 45–54.
11. Ставицкий Б.П., Курчиков А.Р., Конторович А.Э., Плавник А.Г. Гидрохимическая зональность юрских и меловых отложений Западно-Сибирского бассейна // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 7. С. 826–832.
12. Шварцев С.Л., Новиков Д.А. Природа вертикальной гидрогеохимической зональности нефтегазоносных отложений (на примере Надым-Тазовского междуречья, Западная Сибирь) // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 8. С. 1008–1020.
13. Novikov D.A. Hydrogeochemistry of the Arctic areas of Siberian petroleum basins // Petroleum Exploration and Development. 2017. V. 44. № 5. P. 780–788.
14. Novikov D.A., Sukhorukova A.F. Hydrogeology of petroleum deposits in the northwestern margin of the West Siberian Artesian Basin // Arabian Journal of Geosciences. 2015. V. 8. № 10. P. 8703–8719.