

Бром, йод, бор та амоній в підземних водах палеозойських відкладів Дніпровсько-Донецької западини

Гайдучок-Ємець В.В.¹, Ємець О.В.¹, Кураєва І.В.¹, Іванків О.О.²

¹Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАНУ, м.Київ

²ГВ УкрДГРІ

В роботі досліджено варіації мікроелементів – бром, йоду, бору та амонію в розсолах палеозойських відкладів Дніпровсько-Донецької западини. Розсоли седиментаційні, слабо та помірно метаморфізовані, хлор-кальцієвого типу. Виявлено, що з ростом метаморфізації у складі підземних вод зростають вмісти бору, амонію та йоду. Підвищені концентрації бром у переважно характеризують верхньокам'яновугільно-нижньопермські та верхньодевонські розсоли, які пов'язані з періодами обмеження морського басейну та галогенезу. Розсоли основного нафтогазоносного турнейсько-візейського комплексу ДДз характеризуються пониженими концентраціями Br при підвищених вмістах J. Результати досліджень використовуються при глибокому бурінні та випробуванні свердловин для визначення віку водоносних горизонтів і прогнозу нафтогазоносності розрізу.

Вступ

Геохімія підземних вод нафтогазоносних районів здавна привертає до себе увагу в плані розробки пошуково-розвідувальних критеріїв регіональної нафтогазоносності чи пошуку нових родовищ вуглеводнів. Вивчення вмісту мікроелементів (Br, I, B та NH₄⁺) в підземних водах дає важливу інформацію про генезис і умови формування покладів вуглеводнів. Так, джерелом високого вмісту йоду в підземних водах є, переважно, глинисті породи, збагачені органічною речовиною, яка була здатна накопичувати його з морської води. Вміст бром зростає зі збільшенням соленості палеоморської води, тобто характеризує закритість чи відкритість морського басейну. Також широко поширена методика визначення ступеня метаморфізації підземних вод за співвідношенням Br/Cl*10⁻³ [1], однак для підземних вод Дніпровсько-Донецької западини (ДДз) вона малорезультативна через наявність в розрізі солених товщ, що сформувалися внаслідок двох періодів галогенезу, та широко поширений галокінез. Бор також є галофільним елементом. Крім того, підвищені концентрації бору характерні для вод, які врівноважені з магматичними породами, нерідко його аномалії характерні для приконтурних вод покладів вуглеводнів. Амоній нафтогазоносних басейнів є, переважно, продуктом дезамінування амінокислот нафти в результаті іонізації аміаку до NH₄⁺ [2].

Вивчення варіацій вмісту цих мікроелементів в підземних водах разом з такими елементами, як стронцій і сульфат-іон, нерідко про-

водяться з метою отримання додаткових показників нафтогазоносності розрізу.

Вивченням гідрогеології і геохімії підземних вод глибоких водоносних горизонтів ДДз в різні роки займалися Е.Є. Лондон [3], М.П. Єлісєєва [4], Л.П. Швай [5], М.І. Субота [6] В.В. Колодій [7], В.А. Терещенко [8] та інші дослідники. Їхні роботи в різній мірі сприяють розробці методик гідрогеологічних критеріїв пошуково-розвідувальних робіт на нафту й газ, або ж присвячені узагальненню даних по геохімії мікроелементів. В той же час, незважаючи на велику кількість даних по хімічних аналізах підземних вод ДДз, спостерігається дефіцит робіт, які б давали корисні в умовах виробництва дані про віковий чи літологічний склад колекторів. В даній роботі, на основі статистичного узагальнення та вивчення 502 аналізів хімічного складу води з 32 родовищ вуглеводнів у палеозойських відкладах центральної частини ДДз, вивчено співвідношення вмістів мікроелементів (Br, I, B та NH₄⁺) у підземних водах і, на основі цього, розроблена методика визначення вікових комплексів.

Автори виносять подяку к.геол.-мін.н. Кривошій В.О. за консультації при підготовці роботи.

Характеристика підземних вод палеозойських відкладів ДДз. Дніпровсько-Донецька западина відповідає основній частині складного Дніпровсько-Донецького артезіанського басейну, який характеризується системою водоносних горизонтів, приурочених до відкладів віком від нижнього палеозою до кайнозою.

Води палеозойських відкладів ДДз високомінералізовані – 50–340 г/л, хлоркальцієвого типу, і відповідають зоні важкого водообміну (верхній карбон-нижня перм) та зоні вельми важкого водообміну (відклади середнього та нижнього карбону і верхнього девону) [6]. Висока мінералізація обумовлюється слабкою проникністю розрізу, високими температурами і підвищеними тисками. У віковому розрізі існує чітка гідрохімічна зональність: з ростом мінералізації з глибиною склад вод змінюється від сульфатно- і гідрокарбонатно натрієвого до хлоркальцієвого [9]. В межах зон важкого та вельми важкого водообміну підземні води хлоркальцієві, з глибиною в сольовому складі збільшується вміст хлоридів. Зона вельми важкого водообміну характеризується відновлювальними анаеробними умовами, які сприяють утворенню й зберіганню покладів вуглеводнів.

Головними джерелами підземних вод були, переважно, води морських басейнів, які покриті досліджуваний район в різні вікові періоди, а також частина поверхневих вод, які інфільтрувалися в пласти впродовж континентальних перерв. Води характеризуються високим коефіцієнтом метаморфізації $r_{Na/Cl}$ до 0,8–0,99 [9]. Однак, оскільки коефіцієнт метаморфізації $r_{Na/Cl}$ є нестійким параметром, який залежить переважно від врівноваження седиментаційної та палеоінфільтраційної води з змісними породами (і часто – з поширеними в ДДз соляними діапірами), для оцінки ступеня метаморфізації нами був використаний інтегрований показник метаморфізації (S), запропонований у роботі [1]: $S = (Ca + Br + Sr) / Cl$, який враховує природу вод та насичення їх елементами, які надходять в результаті реакцій з мінералами змісних порід. Для нижньопермсько-верхньокам'яновугільних відкладів ДДз характерні слабкометаморфізовані розсоли ($S < 100$), води відкладів середнього і нижнього карбону та верхнього девону слабо- чи помірно метаморфізовані ($S = 100–300$).

Поведінка Br, J, B та NH_4^+ в розсолах палеозою. Вмісти Br, J, B та NH_4^+ в підземних водах ДДз часто неоднозначні. Тому, для прикладу, нижче, впродовж загального опису мікроелементного складу розсолів ДДз, наводяться дані по розсолам Глинсько-Розбишівського нафтогазового родовища (рис. 1), склад яких, в цілому,

відповідає розсолам палеозою центральної частини ДДз.

Найширші варіації вмісту Br – в основному від 0,02 до 0,4 г/л, спостережені в розсолах серпухівського ярусу, середнього та верхнього карбону, нижньої пермі, а також верхнього девону. Найбільш високі та аномальні концентрації броду характерні для нижньопермсько-верхньокам'яновугільних відкладів (0,05–0,35 г/л і до 1 г/л), а також – для розсолів з колекторів надсольового та міжсольового девону – до 2,7 г/л.

Концентрації Br у турнейсько-візейських відкладах, які відповідають основному нафтогазовому комплексу ДДз, різких змін не зазнають, переважно коливаються в межах 0,02–0,12 г/л.

В розрізі Глинсько-Розбишівського родовища за варіаціями вмісту Br виділяються 3 комплекси (рис. 1Б): 1) візейський, для якого характерно зростання відносного вмісту Br від 0,2 до 3 г/л з омолодженням відкладів; 2) серпухівсько-середньокам'яновугільний, який характеризується подібним трендом, з ростом концентрації Br від 2 до 3,5; 3) верхньокам'яновугільно-нижньопермський, що відрізняється зменшенням відносного вмісту Br від 3,5 до майже повної відсутності в нижній пермі. Таким чином, згідно з отриманим співвідношенням, найвищі концентрації Br (0,3–0,5 г/л) в межах родовища відповідають колекторам межі середній-верхній карбон, яка, очевидно, характеризується наповненням розсолами седиментаційного походження. Опріснення нижньопермських вод (рис. 1А) пояснюється впливом на склад розсолів нафтових покладів у продуктивних горизонтах верхнього карбону та нижньої пермі.

Вмісти йоду в досліджених підземних водах змінюються в широких межах – найчастіше від 0,002 до 0,06–0,08 г/л. Підвищені до аномальних (0,1–0,7 г/л) концентрації характерні для розсолів нижньокам'яновугільного та верхньодевонського комплексів, хоча аномально високі вмісти J спорадично зустрічаються і в водах більш молодих відкладів. З глибиною вміст J в розсолах зростає (рис. 1В), характеризуючи появу в розрізі нафтоматеринських товщ та покладів вуглеводнів.

Концентрація амонію в розсолах змінюється від 0 до 0,26 г/л (в середньому близько 0,09 г/л). Спостерігається чітка тенденція збільшення насиченості розсолів палеозойських

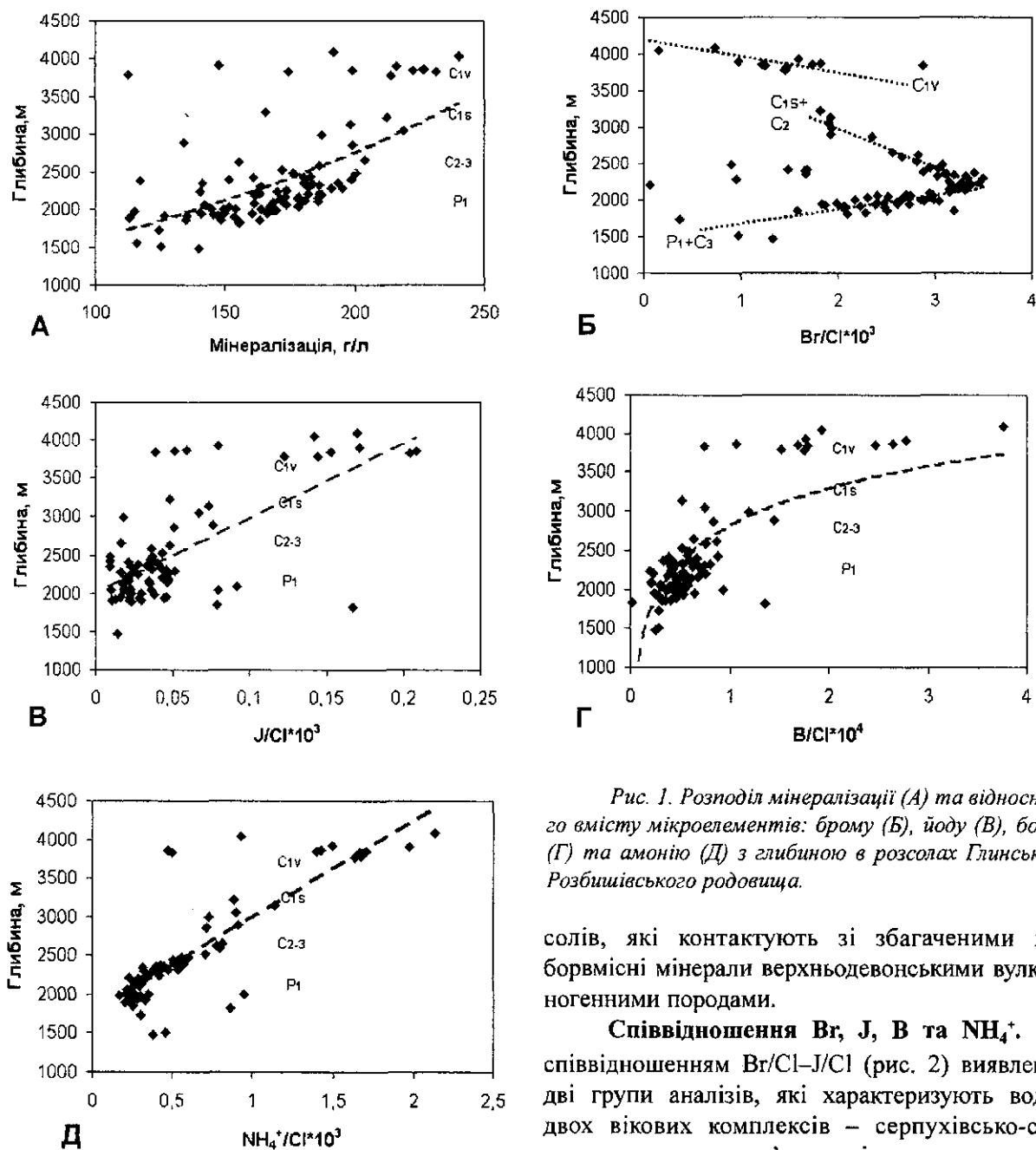


Рис. 1. Розподіл мінералізації (А) та відносно-го вмісту мікроелементів: бром (Б), йоду (В), бору (Г) та амонію (Д) з глибиною в розсолах Глинсько-Розбившівського родовища.

солів, які контактують зі збагаченими на борвмісні мінерали верхньодевонськими вулканогенними породами.

Співвідношення Br, J, B та NH₄⁺. За співвідношенням Br/Cl–J/Cl (рис. 2) виявлено дві групи аналізів, які характеризують води двох вікових комплексів – серпухівсько-середньо-верхньокам'яновугільно-нижньопермського (на далі – серпухівсько-нижньопермський) та верхньодевонсько-турнейсько-візейського. З першим пов'язані води з високими відносними вмістами Br (0,1–6 г/л) і малими – J (0–0,2 г/л). Другий комплекс характеризується розсолами, в яких відносна концентрація Br майже не піднімається вище 2, а вміст J коливається в межах 0–3 г/л.

На трьохкомпонентних діаграмах J–Br–B (рис. 3) та J–Br–NH₄⁺ (рис. 4) вищеописані комплекси розрізняються чіткіше, формуючи тренди зворотніх залежностей: Br+J – NH₄⁺ – для верхнь-

відкладів амонієм з глибиною (рис. 1Г), що також свідчить про збагаченість органічною речовиною низів розрізу ДДз, яка зберігалася та розкладалася в застійних умовах.

Вміст бору в розсолах ДДз коливається від 0,0002 до 0,05 г/л і збільшується з глибиною (рис. 1Д). Ріст концентрації бору в природних водах пояснюється підвищенням розчинності боратів з ростом насиченості розчинів хлоридами кальцію та магнію [2]. Для ДДз підвищення концентрації бору в древніх палеозойських комплексах пов'язано також з розгрузкою роз-

одевонського комплексу; $Br+J - NH_4^+$ та $Br - J+V$ – для турнейсько-візейського комплексу; $Br - J+NH_4^+$ та $Br - J+V$ – для серпухівсько-нижньопермського комплексу. Між вмістами V та NH_4^+ простежується тенденція до прямої залежності (рис. 5), що не може бути пов'язано генетично, але є результатом синхронного росту їх концентрації внаслідок метаморфізації розсолів. Так, насичення розсолів амонієм відбувається внаслідок анаеробного перетворення та руйнування нафтових покладів, тоді як джерелом бору є мінерали вмісних порід. Це знаходить своє відображення у контрасті співвідношення йоду, який концент-

рується навколо покладів вуглеводнів, з амонієм (від'ємна кореляція) та бором (пряма залежність) у турнейсько-візейському комплексі.

Сукупність фігуративних точок проб, відібраних з колекторів відкладів надсолевого девону, характеризується найвищими концентраціями V та (або) NH_4^+ . З омолодженням комплексів зменшуються вмісти J , V та NH_4^+ , а також знижується варіантність коливань вмісту цих елементів, що є відображенням меншої метаморфізації молодших розсолів.

Побудовані діаграми успішно застосовують в виробничо-лабораторних умовах ЗАТ „ПЛАСТ” для мобільного визначення віку комплексу, з якого відбувається приток води (наприклад, для визначення інтервалу негерметичності обсадної колони, місця притоку води в колоні, за опробуванням пластів в процесі буріння, тощо).

Висновки

1. Результати роботи мають практичне значення і застосовуються у нафтогазовому виробництві для встановлення віку водоносних горизонтів.

2. Розсоли палеозою ДДз слабо та помірно метаморфізовані. Зі збільшенням віку прослідковується зростання їх метаморфізації, що, на рівні мікроелементів, проявлено в збагаченні амонієм, бором та йодом. За характером співвідношення йоду, бром, бору і амонію, розсоли відповідають седиментаційним водам.

3. Розсоли турнейсько-візейської товщі – основного нафтогазоносного комплексу ДДз – характеризуються, загалом, пониженими концентраціями Br (0,02–0,12 г/л) і підвищеними вмістами йоду.

4. Зростання концентрації бром у розсолах ДДз пов'язано з формуванням в межах території солеродних замкнутих басейнів (верхньодевонського та верхньокам'яновугільно-нижньопермського). Ці розсоли збіднені на мікроелементи, які свідчать про материнський нафтогазоносний потенціал осадків (J , NH_4^+).

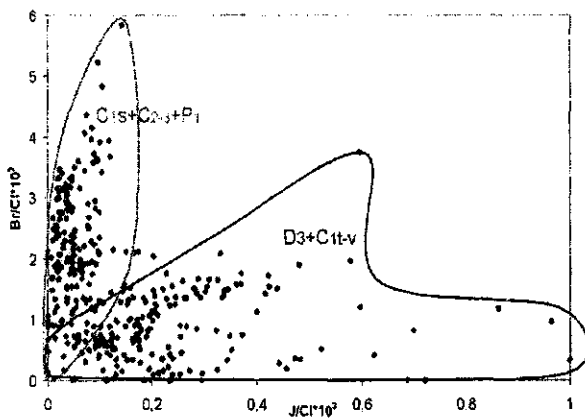


Рис. 2. Співвідношення приведених вмістів Br та J в розсолах палеозою центральної частини ДДз.

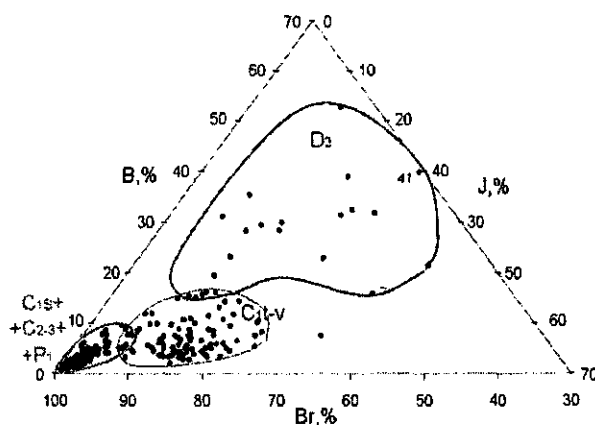


Рис. 3. Співвідношення $B-Br-J$ в розсолах палеозою центральної частини ДДз.

1. Шварцев С.Л. Геологическая система "вода-порода". //Вестник РАН. – 1997. – №6. – С. 518-524.
2. Кудельський А.В., Шиманович В.М., Махнач А.А. Гидрогеология и рассолы Припятского нефтегазоносного бассейна. Минск, 1985. – 222 с.
3. Лондон Э.Е. Перспективы нефтегазоносности ДДв по гидрохимическим данным. ВНИИГАЗ, М., 1956. – 67с.
4. Елисеєва М.П. Геохимия малых элементов в минеральных водах и рассолах Днепровского артезианского бассейна. Проблемы гидрогеологии и инженерного грунтоведения. К.: Наук. думка, 1967. – С. 69.
5. Швай Л.П. Подземные воды ДДв в связи с нефтегазоносностью. М.: Недра, 1973. – 102 с.
6. Зорькин Л.М., Суббота М.И., Стадник Е.В. Нефтегазопроисковая гидрогеология. М.: Недра, 1982. – 186 с.
7. Колодий В.В. Подземные конденсационные и солюционные воды нефтяных и газовых месторождений. М.: Гостоптехиздат, 1963. – 120 с.
8. Терещенко В.А. Динамика подземных вод палеозойских отложений северо-западной и средней части ДДв и ее значение для процессов формирования газовых и нефтяных месторождений.//Тр. ВНИИГАЗ, 1966. – С. 162-171.
9. Геология и нефтегазоносность Днепровско-Донецкой впадины. Нефтегазоносность/ Кабишев Б.П., Шпак П.Ф., Билык О.Д. и др. АИ УССР. Ин-т геологических наук. – К.: Наук.думка, 1989. – 202 с.

В работе исследованы вариации микроэлементов – брома, йода, бора и аммония в рассолах палеозойских отложений Днепровско-Донецкой впадины. Рассолы седиментационные, слабо и умеренно метаморфизованные, хлоркальциевого типа. Установлено, что с ростом метаморфизации в составе подземных вод возрастает содержание бора, аммония и йода. Повышенные концентрации брома преимущественно характеризуют верхнекаменноугольно-нижнепермские и верхнедевонские рассолы, связанные с периодами ограничения морского бассейна и галогенеза. Рассолы основного нефтегазоносного турнейско-визейского комплекса ДДв характеризуются пониженными концентрациями брома при повышенных содержаниях йода. Результаты исследований используются при глубоком бурении и опробовании скважин для определения возраста водоносных горизонтов и прогноза нефтегазоносности разреза.

The paper investigates the microelement (Br, J, B, NH₄⁺) variations in brines of palaeozoic sediments of the Dnipper-Donetsk depression (DDd) (Ukraine). The brines are of sediment-type, low and medium metamorphized, calcium chloride. With metamorphizing processes in the brine compositions the contents of B, NH₄⁺ and J were increased. Enlarged Br concentrations are connected with Upper Carboniferous – Lower Permian and Upper Devonian brines, inherited from internal and halogen basins. The brines of the basic oil-gas-productive Tournaisian-Viséan complex of DDd contain little higher J contents and rather reduced concentrations of Br. The outcomes of the investigations are applied for determination of water-saturated horizons and as criteria of hydrocarbon fields during oil-gas boring and well testing.