

СОДЕРЖАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ВЕРХНЕЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ВЕРХ-ТАРСКОГО НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

Дмитрий Анатольевич Новиков

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, кандидат геолого-минералогических наук, зав. лабораторией гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири; Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1, доцент кафедр геологии месторождений нефти и газа и общей и региональной геологии, e-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru

Анатолий Витальевич Черных

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, младший научный сотрудник лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов, e-mail: ChernykhAV@ipgg.sbras.ru

Федор Федорович Дульцев

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, младший научный сотрудник лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов, e-mail: DultsevFF@ipgg.sbras.ru

Впервые приводятся результаты изучения распределения редкоземельных элементов в подземных водах горизонта Ю₁ Верх-Тарского нефтяного месторождения. Изученные воды имеют хлоридный натриевый состав с величиной общей минерализации от 24.7 до 48.9 г/дм³. Содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) варьирует от 3.72 до 30.49 мкг/дм³ при среднем значении 13.61 мкг/дм³. Наибольшие концентрации отмечаются (мкг/дм³): у La до 20.8, Eu до 7.9, Gd до 1.8 и Dy до 0.65. Уровень растворенных РЗЭ определяется их распределением в водовмещающих песчаниках. Водная миграция редкоземельных элементов осуществляется в форме свободных ионов и гидроксидных комплексов.

Ключевые слова: гидрогеохимия, редкоземельные элементы, горизонт Ю₁, Верх-Тарское нефтяное месторождение, Западная Сибирь.

CONTENT OF RARE-EARTH ELEMENTS IN GROUNDWATERS OF UPPER JURASSIC SEDIMENTS OF THE VERKH-TARSK OIL FIELD (WESTERN SIBERIA)

Dmitry A. Novikov

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, Ph. D., Head of the Laboratory of Sedimentary Basins Hydrogeology of Siberia; Novosibirsk State University, 1, Pirogov St., Novosibirsk, 630090, Russia, Associate Professor of the general and Regional Geology and Geology of Petroleum Fields Departments, e-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru

Anatoly V. Chernykh

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, Junior Researcher of the Laboratory of Sedimentary Basins Hydrogeology of Siberia, e-mail: ChernykhAV@ipgg.sbras.ru

Fedor F. Dultsev

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, Junior Researcher of the Laboratory of Sedimentary Basins Hydrogeology of Siberia, e-mail: DultsevFF@ipgg.sbras.ru

The results of the analysis of rare earth elements distribution in groundwater of J₁ reservoir of the Verkh-Tarka oil field are reported for the first time. It was established that groundwater with Cl Na composition are predominate, with a value of total mineralization from 24.7 up to 48.9 g/dm³. The content of REE ranges from 3.72 to 30.49 µg/dm³ with an average of 13.61 µg/dm³. The highest concentrations are observed (µg/dm³) in La (up to 20.8), Eu (up to 7.9), Gd (up to 1.8) and Dy (up to 0.65). The level of dissolved REE is determined by their distribution in the water-bearing sandstones. Migration of rare-earth elements is carried out in the form of free ions and hydroxide complexes.

Key words: hydrogeochemistry, rare-earth elements, horizon J₁, Verkh-Tarka oil field, Western Siberia.

Распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в разнообразных природных объектах (подземных и поверхностных водах, горных породах, нефти, рудах и минералах) – индикатор условий их формирования. Это свойство РЗЭ давно и широко используется в различных геохимических исследованиях, результаты которых опубликованы во множестве работ [1-6]. РЗЭ представляют собой группу элементов с уникальными геохимическими характеристиками, обусловленную их химическими свойствами, характеризуемыми 4f-электронными конфигурациями [7]. Лантаноиды в трехвалентном состоянии ведут себя как когерентная группа элементов в геохимических процессах, тогда как церий (Ce) и европий (Eu) меняют в природных условиях свои степени окисления на 4+ и 2+ соответственно. Эти уникальные свойства Ce и Eu по сравнению с соседними РЗЭ позволяют использовать аномалии Ce и Eu в качестве чувствительных геохимических индикаторов для палеоклиматических и палеогеографических реконструкций морских отложений [8-9]. Общепринято, что к группе РЗЭ относятся элементы, входящие в 3-ю группу таблицы Менделеева от La до Lu (всего 14 элементов). Их делят на две группы: легкие РЗЭ (LREE) – La, Ce, Pr, Nd, Sm и тяжелые РЗЭ (HREE) – Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, иногда на три: легкие (La–Pr), средние (Nd–Gd), тяжелые (Tb–Lu) [10]. В соответствии с этим делением, приведены также суммарные концентрации легкой группы РЗЭ (LREE) и тяжелой группы РЗЭ (HREE).

В ноябре 2018 г. авторами 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 расположено в северной части Новосибирской области на юге Западно-Сибирской плиты, в пределах Межовского нефтегазоносного района Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Месторождение находится в 340 км к северо-западу от Новосибирска

и в 120 км к северу от г. Куйбышев и является самым крупным в Новосибирской области. Оно приурочено к Верх-Тарской локальной структуре, выявленной сейсморазведкой МОВ в 1968-1969 гг. Поисковое бурение на Верх-Тарской площади было начато в 1970 г. Первооткрывательницей месторождения явилась поисковая скв. 1, заложенная в своде структуры. Таким образом, 1970 г. является годом открытия месторождения. Пласт Ю₁ является основным продуктивным пластом и объектом разработки. По северным районам Новосибирской области результаты гидрогеологических исследований нефтегазоносных отложений, в том числе верхнеюрских, рассмотрены авторами ранее [11-21].



Рис. 1. Обзорная карта района исследований:

1 – административные границы; месторождения: 2 - нефтяные, 3 – нефтегазоконденсатные, 4 – газоконденсатные и газовые; 5 – местоположение Верх-Тарского нефтяного месторождения

Установлено, что изученные воды характеризуются хлоридным натриевым составом (по С.А. Шукареву) с величиной общей минерализации, изменяющейся от 24,7 до 48,9 г/дм³, составляя в среднем 34,3 г/дм³. Величина рН в них изменяется от 7,4 до 7,9, при средних значениях 7,6. Концентрации доминирующих макрокомпонентов – Cl и Na составляют от 14,3 до 28,4 г/дм³ и от 8,3 до 17,0 г/дм³ соответственно. Концентрации Ca²⁺ варьируют в пределах от 0,6 до 0,9 г/дм³, Mg²⁺ – от 0,1 до 0,3 г/дм³, и HCO₃⁻ – от 0,3 до 0,7 г/дм³. Воды практически не содержат SO₄²⁻, поскольку еще на иловой стадии прошли десульфатизацию. Микрокомпонентный состав подтоварных вод отличается высокими содержаниями (мг/дм³): стронция (до 1328), бария (до 358), кремния (до

31,4), лития (до 7,1) и марганца (до 3,2). 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 ниже на один математический порядок и не превышают 0,01 мг/дм³.

Исследование РЗЭ в подземных водах горизонта Ю₁ проводилось с целью выявления и оценки общего геохимического фона концентраций растворенных форм РЗЭ, а также определения основных закономерностей изменений содержаний и форм миграции РЗЭ. Распределение РЗЭ в изученных водах представлено в таблице. Из нее видно, что содержание РЗЭ варьирует от 3,72 до 30,49 мкг/дм³, при среднем значении 13,61 мкг/дм³. Максимальные концентрации Σ REE установлены в водах скв. 115 в центральной части залежи Ю₁¹.

**Содержание растворимых форм редкоземельных элементов
в подземных водах (мкг/дм³) горизонта Ю₁ Верх-Тарского месторождения**

Элементы	№ скважины										
	115	145	152	162	172	307	369	375	379	507	1015
La	20,82	3,45	0,38	2,73	11,74	1,44	14,00	6,47	0,28	2,79	5,68
Ce	3,65	0,50	0,62	0,25	0,50	0,37	0,87	1,64	0,22	0,99	4,64
Pr	0,15	0,00	0,05	0,00	0,00	0,15	0,02	0,05	0,00	0,07	0,22
Sm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,57	0,00	0,00	0,00	0,00
Eu	3,23	4,11	6,17	5,58	6,75	1,47	3,82	4,11	2,94	3,52	7,93
Gd	1,82	0,00	0,52	0,26	1,17	0,26	1,43	1,30	0,78	0,52	1,82
Tb	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,06	0,04	0,00	0,00	0,06
Dy	0,51	0,00	0,51	0,07	0,14	0,00	0,43	0,65	0,22	0,58	0,36
Ho	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
Er	0,26	0,00	0,00	0,16	0,10	0,00	0,21	0,00	0,00	0,26	0,00
Lu	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03
Σ REE	30,49	8,06	8,31	9,05	20,41	3,72	21,44	14,25	4,43	8,74	20,79
LREE,%	80,7	49,0	12,6	32,9	60,0	52,7	72,1	57,2	11,3	44,2	50,7
HREE,%	19,3	51,0	87,4	67,1	40,0	47,3	27,9	42,8	88,7	55,8	49,3
Eu/Eu*	12,53	0,00	83,69	151,44	40,74	39,85	12,29	22,32	26,57	47,82	30,74
Ce/Ce*	0,13	0,11	0,95	0,07	0,03	0,16	0,05	0,19	0,59	0,26	0,57
Dy/Dy*	4,04	0,00	2,49	0,00	0,00	0,00	2,31	5,19	0,00	0,00	1,18
Ho/Ho*	0,00	0,00	0,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,30

Примечание: Σ REE – общая сумма РЗЭ; LREE – сумма легких РЗЭ; HREE – сумма тяжелых РЗЭ; Eu/Eu*=2Eu*/(Sm*+Ce*); Ce/Ce*=2Ce*/(La*+Pr*); Dy/Dy*=2Dy*/(Tb*+Ho*); Ho/Ho*=2Ho*/(Dy*+Er*).

В работе нами проанализирована отдельно группа легких (LREE) и тяжелых (HREE) редкоземельных элементов. Среди изученных водопунктов, в скважинах 115, 172, 307, 369, 375 и 1015 доминируют LREE до 80,7 % от $\sum\text{REE}$, а в остальных HREE. Среди LREE наиболее высокие концентрации лантана до 14-20,8 мкг/дм³ выявлены в скв. 115 центрального и скв. 369 северного участков залежи Ю₁¹. Цериевая аномалия выявлена в подземных водах из скв. 115 и 1015 до 3,65 и 4,64 мкг/дм³ соответственно. Высокие содержания празеодима до 0,15 мкг/дм³ также характеризуют пробу из скв. 115. Его концентрации до 0,15 и 0,22 мкг/дм³ установлены в скв. 307 и 1015. HREE характеризуются наиболее высокими содержаниями по европию до 6,75 мкг/дм³ в скв. 172; по гадолинию до 1,82 мкг/дм³ в скв. 115 и 1015; по тербию до 0,06 мкг/дм³ в скв. 369 и 1015; по диспрозию до 0,65 мкг/дм³ в скв. 375; по эрбию до 0,26 мкг/дм³ в скв. 115 и 507 и так далее. Наиболее интересная картина установлена в распределении диспрозия в подземных водах. Его наибольшие концентрации (0,51-0,65 мкг/дм³) трассируют участки залежи с невысокими фильтрационно-емкостными свойствами, где проницаемость песчаников не превышает $8 \cdot 10^{-3}$ мкм², а наименьшие (0,07-0,014 мкг/дм³) – с высокими в районе скважин 162 и 172.

Авторами был проведен сравнительный анализ спектров распределения РЗЭ в подземных водах Верх-Тарского нефтяного месторождения с солеными и рассольными подземными водами ряда объектов Германии, Китая и Израиля, нормированных к хондриту (рис. 2) [22-24].

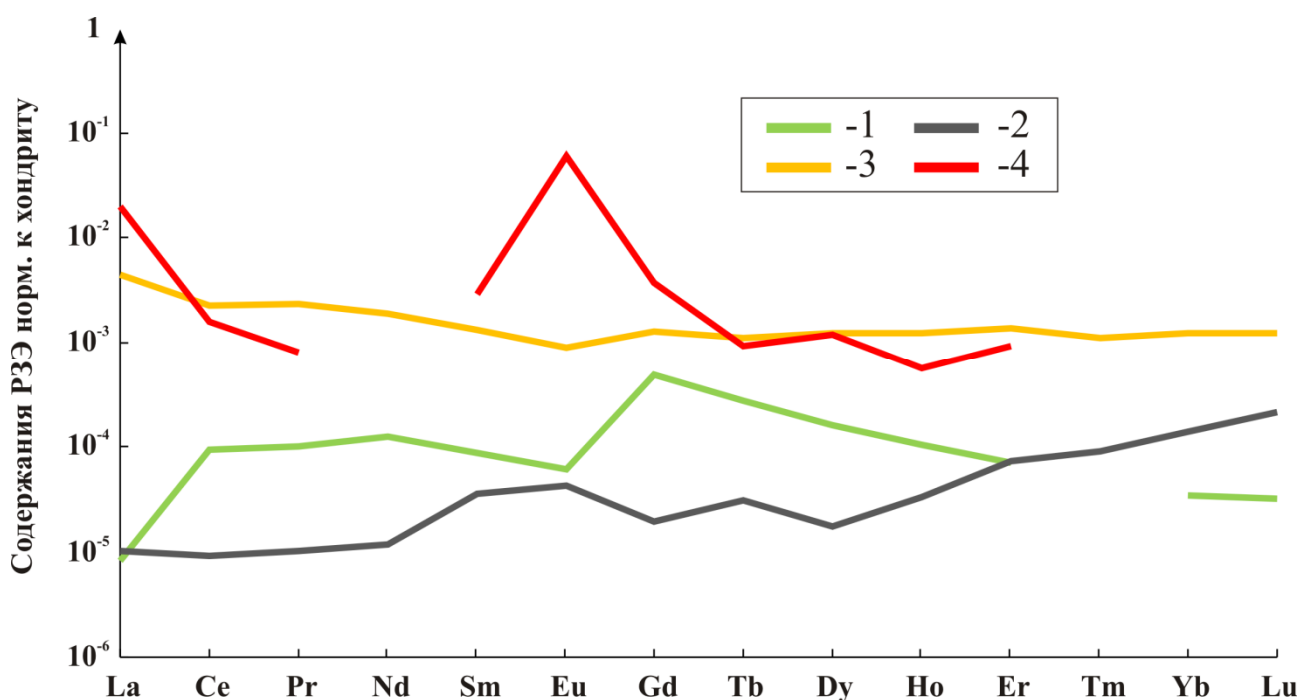


Рис. 2. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в подземных водах диапира Горлебен (1), угольного бассейна Вугоу (2), нижней долины реки Иордан (3) и Верх-Тарского нефтяного месторождения (4):

Водоносные комплексы: 1 – от юрского до верхнепермского возраста, 2 – ордовикских отложений, 3 – верхнемелового возраста, 4 – верхнеюрских отложений

Установлены существенные различия. Воды Верх-Тарского нефтяного месторождения отличаются ярко выраженной положительной европиевой аномалией, не характерной для других сравниваемых объектов. В целом подземные воды значительно отличаются по своему химизму, величине общей минерализации и геохимическим параметрам среды. Так, подземные воды диапира Горлебен (водоносные комплексы от юрского до верхнепермского возраста) характеризуются величиной общей минерализации от 75 до 191 г/дм³, ордовикского комплекса угольного бассейна Вугоу от 1,4 до 3,2 г/дм³, мелового водоносного комплекса нижней долины реки Иордан от 0,5 до 1,8 г/дм³, а верхнеюрского комплекса Верх-Тарского нефтяного месторождения от 24,7 до 48,9 г/дм³. Следует отметить, что подземные воды и рассолы нефтяных и газовых месторождений в мире практически не изучены.

С помощью программных комплексов Visual Minteq и HG-32 нами были рассчитаны основные формы миграции РЗЭ, которые зависят не только от свойств самого элемента, но и от внешних факторов миграции (рН, Eh среды, активных концентраций ионов комплексообразователей). Большинство РЗЭ мигрирует в форме карбонатных ионов. Так, например, европий мигрирует преимущественно в форме $\text{Eu}(\text{CO}_3)^{2-}$ (81%) и $\text{Eu}(\text{CO}_3)^+$ (14%). Для некоторых проб характерна форма EuOH^{2+} (2%). Гадолинию также присуща миграция в форме карбонатных ионов $\text{Gd}(\text{CO}_3)^{2-}$ (37-54 %), GdCO_3^+ (30-42 %), и в виде GdOH^{2+} (8-17 %). Незначительное количество гадолиния мигрирует в форме свободных ионов (1-4 %). У диспрозия доминируют формы миграции в виде $\text{Dy}(\text{CO}_3)^{2-}$ (52-68 %), DyCO_3^+ (21-30 %) и DyOH^{2+} . Для подавляющего большинства РЗЭ установлено отсутствие сложных комплексов совместно с органическими соединениями, хотя этот вопрос требует более детального изучения.

В заключении следует отметить, что уровень концентраций растворенных РЗЭ в подземных водах верхнеюрского водоносного комплекса Верх-Тарского нефтяного месторождения, вероятней всего, определяется концентрациями РЗЭ в водовмещающих породах, а также особенностями техногенного загрязнения вод при разработке нефтяной залежи пласта Ю₁¹.

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.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1976. – 268 с.
2. Гинзбург А.И., Журавлева Л.Н., Иванов И.Б., Щербина В.В. Геология месторождений редких элементов. Вып.3. Редкоземельные элементы и их месторождения. – М.: Госгеолтехиздат, 1959. – 120 с.
3. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. – М.: Наука, 2006. – 360 с.

4. Boynton W.V. In: Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1984. – P. 63–114.
5. Johannesson K. H. Rare earth elements in groundwater flow systems. Netherlands: Springer, 2005. – 306p.
6. Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Boston, 1985. – 380 p.
7. Henderson P. Rare earth element geochemistry. Oxford: Elsevier, 1984. – 510 p.
8. Саттарова В.В., Аксентов К.И. Геохимия редкоземельных элементов в поверхностном слое донных осадков Северо-Западной Пацифики // Геология и геофизика. – 2019. – Т. 60. – № 2. – С. 179-193.
9. Provenance discrimination of siliciclastic sediments in the middle Okinawa Trough since 30 ka: constraints from rare earth element compositions / Y.G. Dou, S.Y. Yang, Z.X. Liu, P.D. Clift, X.F. Shi, H. Yu, S. Berne // Mar. Geol. – 2010. – V. 275. – P. 212-220.
10. Behavior of major and minor elements in a temperate river estuary to the coastal sea / S. Patra, C.Q. Liu, F.S. Wang, S.L. Li, B.L. Wang // Int. J. Environ. Sci. Technol. – 2012. – V. 9. – P. 647–654.
11. Новиков Д.А. Характер равновесий в системе вода - газ на примере палеозойских отложений юго-восточных районов Западной Сибири // ГЕО-Сибирь-2008. IV Междунар. науч. конгр.: сб. материалов в 5 т. (Новосибирск, 22–24 апреля 2008 г.). – Новосибирск : СГГА, 2008. Т. 5. – С. 84–89.
12. Захаров С.Б., Новиков Д.А. Особенности водных ореолов рассеяния углеводородных залежей в пределах палеозойского комплекса Томской области // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2010. – № 3. – С.9-16.
13. Садыкова Я.В., Новиков Д.А. Палеогидрогеологические реконструкции верхнеюрских отложений южных районов Обь-Иртышского междуречья // Изв. вузов. Нефть и газ. – 2010. – № 1. – С.18-25.
14. Новиков Д.А. Оценка современного состояния нефтегазоносной системы по результатам изучения водно-газовых равновесий (на примере палеозойских отложений юго-восточных районов Западной Сибири) // Отечественная геология. – 2015. – № 3. – С. 7-15.
15. Новиков Д.А. Применение методики поисков залежей углеводородов на основе изучения водно-газовых равновесий // Газовая промышленность. – 2015. – № 3 (719). – С. 12.
16. Водные ореолы рассеяния палеозойских залежей углеводородов в пределах южных районов Обь-Иртышского междуречья / Ф.Ф. Дульцев, Д.А. Новиков, А.В. Черных, С.В. Рыжкова // Подземные воды Востока России: Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием), 2018 г. – Новосибирск: ИПЦ НГУ. – С. 183-189.
17. Изучение газогенерирующих процессов методами моделирования водно-газовых равновесий (на примере южных районов Обь-Иртышского междуречья) / Д.А. Новиков, Ф.Ф. Дульцев, А.В. Черных, А.Е. Шохин // Подземные воды Востока России: Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием), 2018 г. – Новосибирск: ИПЦ НГУ. – С. 327-332.
18. О геотермической зональности нефтегазоносных отложений северо-западных районов Новосибирской области / Д.А. Новиков, С.В. Рыжкова, Ф.Ф. Дульцев, А.В. Черных // Изв. вузов. Нефть и газ. – 2018. – № 5. – С.69-76.
19. Результаты моделирования водно-газовых равновесий в пределах нефтегазоносных отложений Обь-Иртышского междуречья / Д.А. Новиков, С.В. Рыжкова, А.Е. Шохин, С.В. Юдин, Н.А. Ефимцев, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XIV Междунар. науч. конгр.: Междунар. науч. конф. «Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Эконо-

мика. Геоэкология»: сб. материалов в 6 т. (Новосибирск, 23–27 апреля 2018 г.). – Новосибирск: СГУГиТ, 2018. Т. 1. – С. 77-84.

20. Нефтегазовая гидрогеохимия доюрских комплексов южных районов Обь-Иртышского междуречья / Д.А. Новиков, С.В. Рыжкова, Ф.Ф. Дульцев., А.В. Черных, К.В. Сесь, Н.А. Ефимцев, А.Е. Шохин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 12. – С.39-54.

21. О природе гидрогеохимических аномалий в Межовском нефтегазоносном районе (Новосибирская и Томская области) / Я.В. Садыкова, М.А. Фомин, А.С. Глазунова, Ф.Ф. Дульцев, К.В. Сесь, А.В. Черных // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2019. – № 1. – С. 45-54.

22. Chen S., Gui H. Hydrogeochemical characteristics of groundwater in the coal-bearing aquifer of the Wugou coal mine, northern Anhui Province, China // Appl Water Sci. – 2017. – V.7. – № 4. – P. 1903-1910.

23. The hydrochemical identification of groundwater flowing to the Bet She'an-Harod multiaquifer system (Lower Jordan Valley) by rare earth elements, yttrium, stable isotopes (H, O) and Tritium / C. Siebert, E. Rosental, P. Moller, T. Rodiger, M. Meiler // Applied Geochemistry. – 2012. – V. 27. – P. 703–714.

24. Deep reaching fluid flow in the North East German Basin: origin and processes of groundwater salinization / M. Tesmer, P. Moller, S. Wieland, C. Jahnke, H. Voigt, A. Pekdeger // Hydrogeology Journal. – 2007. – V. 15. – P. 1291–1306.

© Д. А. Новиков, А. В. Черных, Ф. Ф. Дульцев, 2019