

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КАЛЬЦИЯ НЕФТЕНОСНЫХ ПОРОД И ВОД ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

В. Л. КОКУНОВ, А. Д. НАЗАРОВ, Ю. М. СТОЛБОВ, Р. П. МЕЩЕРЯКОВ,
А. Э. КОНТОРОВИЧ, Ю. Ф. ТАРАБЫКИН

(Представлена научным семинаром геологоразведочного факультета)

Интерес к изучению поведения изотопов кальция в природе неоднократно подчеркивался ведущими в этой области исследователями, например Ранкама [1].

Среди металлов по распространенности в земной коре кальций занимает 3-е место после алюминия и железа и относится к разряду основных породообразующих элементов пород самого различного генезиса.

Между тем кальций имеет 6 стабильных изотопов: Ca^{40} , Ca^{42} , Ca^{43} , Ca^{44} , Ca^{46} и Ca^{48} . Отношение масс крайних изотопов кальция равно 1,20 и по величине уступает только изотопным константам самых легких элементов — водорода и гелия. Следовательно, кальций относится к разряду элементов большой геохимической подвижности. При этом геохимическая миграция кальция чрезвычайно разнообразна как в гипогенных, так и в гипергенных условиях. Отсутствие нерастворимых солей ведет к очень сложным путям миграции кальция, особенно в гипергенной обстановке. В рядах замещений кальций занимает промежуточное положение, то есть одни элементы способны замещать кальций в соединениях, другие он замещает сам.

И, наконец, изменение изотопного состава кальция может происходить не только в физико-химических процессах, но и в результате распада $\text{K}^{40} \rightarrow \text{Ca}^{40}$.

Все это говорит о возможности значительного разделения изотопов кальция в природных процессах. К числу процессов, при изучении которых изотопный метод исследования кальция может оказаться плодотворным, вероятно, можно отнести следующие:

1. Процессы, происходящие при формировании магматического тела (кристаллизация, изотопно-обменные химические реакции, диффузия, ионное замещение, гравитационное осаждение).

2. Процессы, происходящие на контактах интрузивного тела с вмещающими породами (диффузия, термо-диффузия, ионные замещения).

3. Процессы, происходящие при формировании постмагматических растворов (изотопно-обменные химические реакции, диффузия, ионное замещение).

4. Процессы, приводящие к разрушению первичных горных пород и миграция кальция в воду с образованием вторичных отложений (химическое растворение пород, ионный обмен, изотопно-обменные химические реакции, биологические процессы).

5. Биологические процессы.

При постановке работы нас в первую очередь интересовало поведение кальция в осадочных породах и его участие в биологических процессах.

Авторы отчетливо представляют, что при обсуждении результатов изотопного анализа кальция из осадочных образований любой значительной территории необходимо учитывать характер изотопного состава кальция исходного материала, пошедшего на формирование осадочных пород. Так, совершенно очевидно, что при разрушении в области сноса известняков в процессе их «таяния» попадающий в область осадконакопления кальций безусловно будет облегчен по изотопному составу. Что же касается «силикатного» кальция, т. е. кальция, входящего в минеральную решетку плагиоклазов, являющихся неременной составной частью обломочного материала, то он обязательно будет тяжелее по своему изотопному составу. Ввиду этого возможно получение анализов разного знака по разным площадям. Однако для такого элемента, как Са, оказывается невозможным получить газообразное соединение, необходимое для проведения точных масс-спектрометрических измерений, да и точность лучших масс-спектрометрических измерений отношения, наиболее распространенных изотопов кальция $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{44}$, вариации которого примерно в два раза меньше, чем вариации отношения $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{48}$, в настоящее время составляет $\pm 0,5\%$, что явно недостаточно для решения большинства геологических задач.

В связи с этим были проведены экспериментальные исследования возможностей активационных методов измерений изотопного состава кальция на ускорителях Томского политехнического института: бетатроне и циклотроне. Оценка возможностей нейтронно-активационного и дейтронно-активационного анализов изотопного состава кальция показала, что наиболее приемлемым активационным методом является дейтронно-активационный анализ, так как по своей сущности он является процизионным, не требует специального определения общего количества кальция, пошедшего на анализ, и не требует очень высокой степени чистоты анализируемого соединения Са.

С помощью дейтронно-активационного анализа на циклотроне имеется возможность определять изотопный состав $\text{Ca}^{40}/\text{Ca}^{48}$ на образцах с содержанием кальция, равным $\sim 0,25$ г.

Для анализа изотопного состава кальция последний извлекается из породы химическим путем и переводится во фторид кальция, т. е. для анализа используется соединение CaF_2 . В качестве стандарта берется CaF_2 особой чистоты, выпускаемый отечественной промышленностью.

Достигнутая точность (20 измерений на одном образце) характеризуется среднеквадратичной ошибкой $\pm 0,3\%$.

Всего было проанализировано 39 образцов кальция из пород и пластовых вод Западно-Сибирской низменности, приведенных в табл. 1, 2. Обсуждать приведенные в таблицах результаты довольно трудно, потому что в настоящее время геохимия изотопов кальция практически почти не изучена.

Тем не менее, сравнивая результаты определения, можно отметить следующее:

1. Для кальция осадочных пород и пластовых вод, где он содержится в виде: углекислого кальция и «силикатного» кальция, характерно колебание значений β Ca^{48} от $+1,13$ до $-0,56$.

2. Построенный график зависимости содержания изотопа Ca^{48} в породах от глубины (рис. 1), несмотря на большой разброс точек, показывает общее облегчение изотопного состава кальция пород с глубиной. Аналогичная зависимость в облегчении с глубиной изотопного состава

Изотопный состав кальция

Таблица 1

№ п. п.	Наименование площади	№ скв.	№ обр.	Интервал отбора (глубина в м)	Наименование породы	Возраст	Ca ⁴⁸ /40
1	Джонгодская	2-р	328	1980—2003	Песчаник	в. юра	0
2	Рассохинская	1-р	371-ф	1391,1—1405,4	Песчаник	в. юра	-0,136
3	»	»	374-ф	15019,2—1528,3	Аргиллит	в. юра	+0,143
4	Сухо-Дудинская	2-р	267-ф	772,2—804	Песчаник	н. мел	+0,126
5	»	»	275-ф	1309—1312,3	Песчаник	н.+с. юра	+0,083
6	Мессояхская	1-р	115-ф	1835—1839,2	Песчаник	н. мел	+0,33
7	Баклянская	2-р	227	2517—2523	Песчаник	н. мел	-0,29
8	Таволгинская	1-р	426	2228,38—2228,83	Песчаник	н. мел	+1,13
9	»	»	440	2452,01—2458,36	Песчаник	в. юра	-0,01
10	Таргасская	1-р	450	2030,7—2035,56	Песчаник	н. мел	-0,30
11	»	»	468	2253,5—2256,5	Песчаник	н. мел	+0,067
12	»	»	468а	2256,5—2262,0	Песчаник	н. мел	-0,246
13	»	»	483	2416,2—2421,33	Песчаник	н.+с. юра	+0,50
14	Казанская	1-р	523	2443,02—2448,59	Алевролит	в. юра	+0,61
15	Потанайская	10-р	44	2174,7—2178,7	Ракушечник	в. юра	+0,58
16	»	»	45	»	Песчаник	в. юра	-0,27
17	»	11-р	77	2224,7—2227,7	Песчаник	н.+с. юра	-0,20
18	Тетеревская	726-р	231	1558,2—1561,7	Известняк	в. юра	+0,28
19	Трехозерная	66-р	286	1470,8—1474,3	Сидерит	н. мел	+1,08
20	»	67-р	290	1538,3—1541,8	Песчаник	в. юра	+0,47
21	Омская	опорная	744	2300	Аргиллит	в. юра	-0,4
22	»	опорная	—	2758	Аргиллит	н.+с. юра	-0,505
23	»	»	741	2107—2111	Песчаник	н. мел	-0,06
24	»	»	745	2210	Аргиллит	н. мел	+0,29
25	»	1-р	—	2759	Песчаник	н.+с. юра	-0,56
26	Н.-Вартовская	2-р	1	2468—2478	Аргиллит	н.+с. юра	-0,20
27	Б. Реченская	—	—	2762	Изв. мергель	н.+с. юра	+1,12
28	Черемшанская	1-р	5	2549—2556	Аргиллит	н.+с. юра	-0,40
29	»	»	—	2645—2657	Аргиллит	—	-0,10
30	Мульмьинская	—	—	1450—1500	Аргиллит	в. юра	-0,03
31	Саргатская	—	—	2765	Аргиллит	палеозой	-0,4
32	Кедровская	33-р	59	1674,55—1680,55	Аргиллит	н. мел	+0,33
33	Сенькинская	7-р	20	2064,7—2153,9	Аргиллит	в. юра	-0,37
34	Советская	78	1к	2216—2222	Аргиллит	н. мел	+0,02
35	Соснинская	54	3к	1737	Алевролит + Аргиллит	н. мел	+0,10

Таблица 2

Химический состав вод

№ п. п.	Площадь, наименование и № скважины	Возраст и глубина интервала опробования	pH	Содержание макрокомпонентов										Минерализация мг/л	Изотопный состав кальция в $6\text{Ca}^{48}/\text{Ca}^{40}$	
				форма изобраз.	Ca	Mg	Na+K	Fe ²⁺³	NH ₄	Cl	HCO ₃	SO ₄	J			Br
1.	Соснинская 318 бис	Покур-ская свита 1342—1524 м	7,75	мг/л	439,4	69,02	6371,0	3,0	18,0	10693,3	195,2	сл	9,0	53,0	18830,92	—0,10
				мг-эquiv	21,97	5,18	277,0	—	1,0	301,2	3,2	—	0,08	0,66		
				% мг-эquiv	7,2	1,67	90,8	—	0,33	98,5	1,28	—	—	0,2		
2.	Советская 70-р	Вартов-ская свита 1724—1691 м	7,2	мг/л	1401,1	65,8	6359,5	0,15	20,0	12409,0	166,3	3,43	15,0	57,0	20414,1	+0,30
				мг-эquiv	70,06	5,48	276,5	—	1,11	349,55	2,72	0,07	0,12	0,71		
				% мг-эquiv	19,6	1,55	78,5	—	0,32	99,06	0,72	—	—	0,2		
3.	Соснинская 511	Кулом-зинская свита 2174—2189 м	6,7	мг/л	2254,5	—	7896,0	0,15	30,0	16129,8	146,5	6,0	—	—	26390,0	+0,50
				мг-эquiv	112,5	—	343,3	—	1,67	455,0	24,0	0,12	—	—		
				% мг-эquiv	24,6	—	75,04	—	0,34	99,45	0,52	0,03	—	—		
4.	Соснинская 3-р	Кулом-зинская свита 2216—2222 м	7,7	мг/л	2500,0	—	7894,93	2,0	23,0	16300	300,9	—	10,9	85,0	26966,00	+0,50
				мг-эquiv	125,0	—	338,91	0,04	1,28	459,15	4,93	—	0,09	1,06		
				% мг-эquiv	26,8	—	72,8	—	0,3	98,7	1,05	—	0,02	0,23		

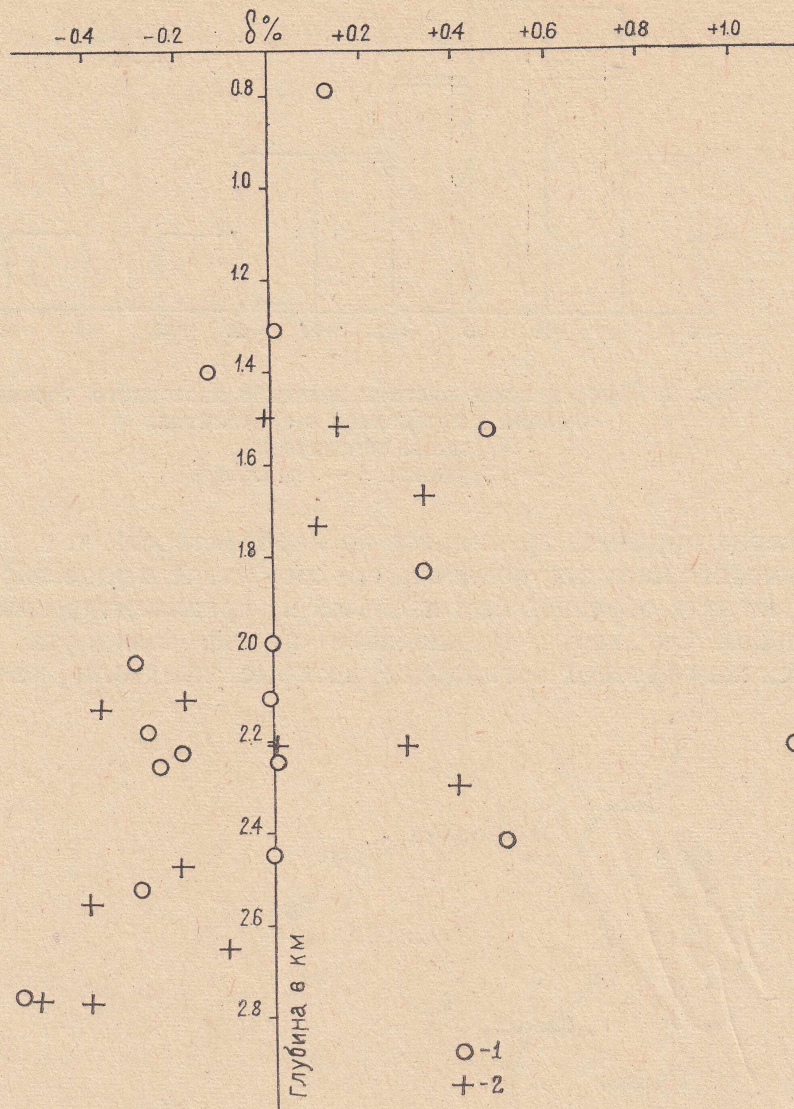


Рис. 1. График зависимости изотопного состава кальция ($\text{Ca}^{48}/\text{Ca}^{40}$) от глубины, возраста и литологического типа пород.

Условные обозначения:
1 — песчаники, 2 — аргиллиты

органического углерода (углерода нефтей, газов и рассеянной органики) заставляет предполагать влияние на изотопный состав кальция пород биологических процессов. Разброс точек на графике безусловно является отражением сложного характера превращений, испытываемых кальцием в ходе геологической истории. Так, породы органического происхождения (ракушняка, известняки) дают значительно утяжеленный относительно стандарта изотопный состав (+0,58 +1,12) кальция. Утяжелен изотопный состав кальция и в сидеритах (+1,08). Если же посмотреть изотопный состав кальция, содержащегося в песчаниках, алевролитах и аргиллитах, то есть в разных литологических типах обломочных пород, то оказывается, что в аргиллитах он облегчен относительно стандарта, а в песчаниках утяжелен (рис. 2).

Нами была сделана попытка проанализировать, с какими видами кальция в аргиллитах и песчаниках связаны преимущественно те или иные изотопы.

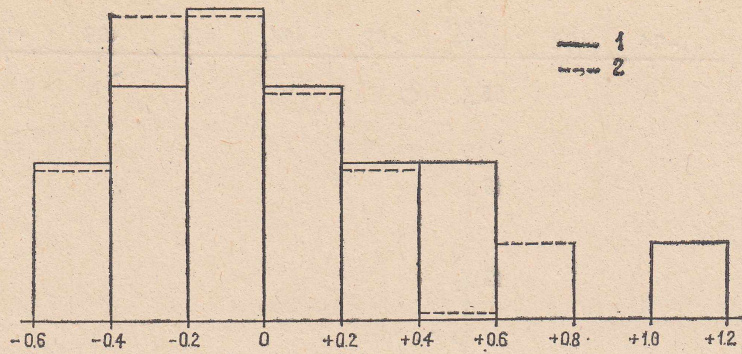


Рис. 2. Распределение частоты значений изотопного состава кальция в песчаниках и аргиллитах.
Условные обозначения:
1 — песчаники, 2 — аргиллиты

Проверка образцов аргиллитов на карбонатность, т. е. на наличие в них углекислого кальция, показала его отсутствие в ряде образцов. Тем не менее, из этих образцов был извлечен и проанализирован «силикатный» кальций. Он имеет повышенное против стандарта содержание Ca^{48} . В тех же образцах аргиллитов, которые показали наличие угле-



Рис. 3. Схема размещения точек отбора пород на изотопный состав кальция.

Условные обозначения:

I — нефтеносные площади, II — водоносные площади, III — внутренняя граница Западно-Сибирской плиты, 1—16 — наименование площадей: 1 — Нижне-Вартовская, 2 — Советская, 3 — Кедровская, 4 — Нарымская, 5 — Сильгинская, 6 — Казанская, 7 — Таволгинская, 8 — Тартасская, 9 — Саргатская, 10 — Большереченская, 11 — Баклянская, 12 — Черемшанская, 13 — Трехозерная, 14 — Мулымьинская, 15 — Тетеревская, 16 — Потанайская

кислого кальция, изотопный состав его облегчен относительно стандарта. Песчаные породы, содержащие углекислый кальций, также дают облегченный изотопный состав относительно стандарта. Отсутствие прямой зависимости между количеством углекислого кальция в породах и изотопным его составом свидетельствует о необходимости обязательного раздельного определения изотопного состава углекислого и «силикатного» кальция, что дает много нового материала для определения геохимической роли кальция в разрезе осадочных образований Западной Сибири.

3. Сделанная нами попытка подметить особенности изотопного состава кальция в зависимости от типа вод, их насыщающих, позволяет предварительно отметить следующее:

а) породы мелового возраста, насыщенные минерализованной водой хлоридно-натриевого состава, содержат утяжеленный, относительно стандарта, изотопный состав кальция (от $+0,02$ до $+0,33 \delta \text{Ca}^{48}$);

б) породы юрского возраста, насыщенные водой того же состава, содержат кальций еще более утяжеленного изотопного состава (до $+0,61 \delta \text{Ca}^{48}$);

в) зоны, где породы насыщены минерализованной водой хлоридно-кальциевого состава, имеют резко облегченный изотопный состав кальция ($-0,37$).

4. Изученный изотопный состав кальция, содержащегося в пластовых водах Советского нефтяного месторождения, показывает, что при увеличении глубины залегания водоносного горизонта вместе с возрастанием содержания кальция утяжеляется и его изотопный состав (от $-0,1$ до $+0,5 \text{Ca}^{48}$).

5. Из рассмотрения плана расположения точек отбора проб явствует, что в зонах концентрации нефтяных месторождений изотопный состав кальция в породах мелового возраста утяжелен, а в зонах отсутствия нефтяных месторождений, изотопный состав кальция облегчен (рис. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Ранкама. Изотопы в геологии. И. Л. М., 1956.
-