

DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/44_2019

УДК 556.314:552.54:552.578.061.4(470.13)

Даньщикова И.И., Майдль Т.В., Митюшева Т.П.

ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Институт геологии имени академика Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), Сыктывкар, Россия, iidanshikova@geo.komisc.ru, maydl@geo.komisc.ru, mityusheva@geo.komisc.ru

ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД И ИХ СВЯЗЬ С ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ ВОДЫ В ВЕРХНЕОРДОВИКСКО-НИЖНЕДЕВОНСКОМ НЕФТЕГАЗОНОСНОМ КОМПЛЕКСЕ ГРЯДЫ ЧЕРНЫШЕВА И ВОСТОЧНОГО БОРТА ХОРЕЙВЕРСКОЙ ВПАДИНЫ

Приведены результаты комплексной интерпретации кернового материала и химического состава пластовых вод для нижнепалеозойских (O_3-D_1) отложений зоны сочленения Хорейверской впадины и гряды Чернышева. Впервые обсуждается воздействие на карбонатные, карбонатно-сульфатные породы $Cl-Na$ и $Cl-Na-Ca$ рассолов и связанные с ними процессы образования новых минералов в природном резервуаре O_3-D_1 нефтегазоносного комплекса. Проведенные расчеты степени насыщенности вод по отношению к карбонатным и сульфатным минералам и их сопоставление с катагенетической минерализацией позволили показать основные причины формирования минеральных новообразований. В результате получены дополнительные данные, способствующие прогнозу коллекторских свойств пород нижнепалеозойского карбонатного комплекса северо-востока Тимано-Печорской провинции.

Ключевые слова: карбонатные и карбонатно-сульфатные породы, вторичные изменения, пластовые воды, рассолы, гряда Чернышева, Хорейверская впадина.

Введение

В настоящее время большое значение приобретает изучение постседиментационных процессов и степень их влияния на фильтрационно-емкостные свойства пород. Выявление вторичных изменений и установление их последовательности в процессе преобразования карбонатных пород позволяют судить не только о смене физико-химических обстановок их существования, изменения первичной структуры, текстуры, но и о формировании и переформировании в связи с этим их пустотного пространства [Гмид, 2006]. Основным методом для установления вторичных преобразований карбонатных пород является литолого-седиментологический. При этом физико-химический механизм преобразований часто остается не до конца раскрытым, так как не учитывается взаимодействие воды с породой. Как известно [Смирнов, 1974], природные воды всегда неравновесны с первичными (эндогенными) минералами, которые они непрерывно растворяют, и в то же время они всегда равновесны с вторичными минералами, которые осаждаются из вод. Комплексные литологические и гидрохимические исследования, основанные на принципе равновесно-

неравновесного состояния системы «вода-порода» позволят лучше понять формирование и появление вторичных минералов в природном резервуаре O₃-D₁ нефтегазоносного комплекса.

Геологическое положение района исследований

В соответствии с тектоническим районированием [Дедеев, Юдин, Богацкий, 1985] гряда Чернышева является структурой первого порядка в Предуральском краевом прогибе (рис. 1). На западе она граничит с Хорейверской впадиной, на севере – с Варандей-Адзвинской структурной зоной, на севере-востоке примыкает к Воркутскому поперечному поднятию, на востоке – к Косью-Роговской впадине (Кочмесская ступень), на юго-западе – к Большесынинской впадине. Гряда Чернышева представляет собой крупную сложно построенную чешуйчато-надвиговую структуру [Орогенез севера..., 1994], которая протягивается вдоль западной границы Косью-Роговской впадины более чем на 400 км при максимальной ширине до 40 км в средней ее части (рис. 1Б).

Макарихинско-Салюкинская зона приурочена юго-восточному борту Хорейверской впадины (см. рис. 1). В структурном плане она представляет собой вытянутую в субмеридиональном направлении узкую линейную зону, осложненную двумя валами: Салюкинским длиной порядка 50 км, шириной 6-8 км, амплитудой до 700 м (по кровле карбонатных отложений нижней перми-карбона) и Макарихинским размером 50×6 км и амплитудой порядка 400 м [Нефтегазоносность и геолого-геофизическая..., 1999].

Фактический материал и методика исследований

В основу работы положены материалы, полученные при бурении глубоких скважин в центральной части гряды Чернышева и на юго-восточном борту Хорейверской впадины. Исследовался керновый материал параметрических, поисково-оценочных скважин 1-Харутамылькская, 1, 2-Адакские, 1-Воргамусюрская, 6-Хоседаю-Неруюская, 1, 2-Усино-Кушшорские, 1-Заостренская, 2-Салюкинская, 1, 31-Среднемакарихинские. Используются по литературным и фондовым материалам данные ГИС, описания скважин. Данные химических анализов пластовых вод (табл. 1) верхнеордовикско-нижнедевонских отложений гряды Чернышева и Хорейверской впадины взяты из фондовых работ.

Для более детальной характеристики и уточнения вещественного состава пород выполнены разнообразные лабораторные исследования в Центре коллективного пользования Уральского отделения Российской академии наук «Геонаука» (ЦКП УрО РАН «Геонаука»). В общей сложности проведено микроскопическое исследование 200 шлифов пород. Методами рентгеноструктурного анализа проанализировано 150 проб и методом

электронной микроскопии исследованы 10 образцов.

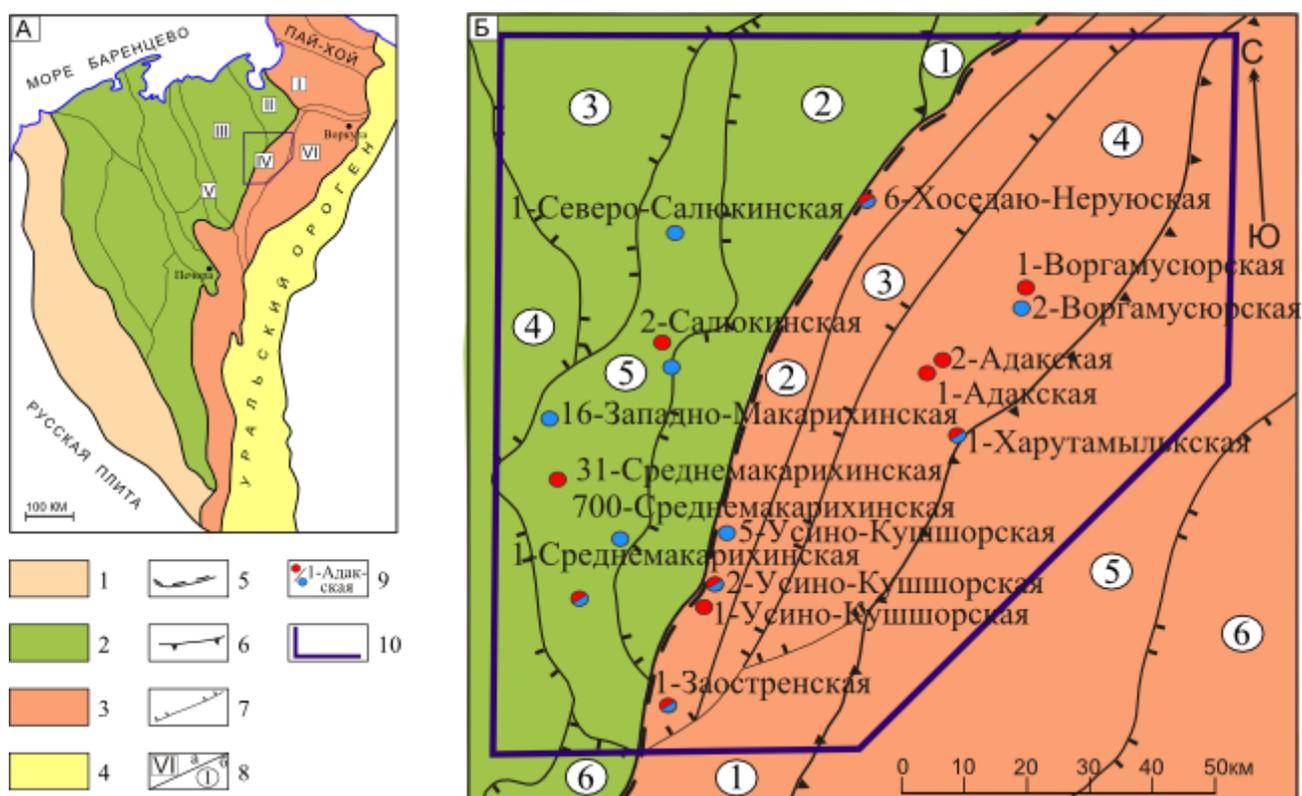


Рис. 1. Тектоническое районирование и геологическая карта района исследований
(по ([Мальшев, 2002])

1 - Тиманская гряда; 2 - Печорская синеклиза; 3 - Предуральский краевой прогиб; 4 - Уральский кряж; 5-7 - границы структур: 5 - надпорядковых, 6 - первого порядка, 7 - второго порядка; 8 - номера структур: а - первого порядка, б - второго порядка; 9 - номера скважин: красным цветом обозначено исследование кернового материала, синим цветом - опробование воды; 10 - граница района исследований. Структуры первого порядка: I - Кортаихинская впадина; II - Варандей-Адзвинская структурная зона; III - Хорейверская впадина; IV - гряда Чернышева; V - Колвинский мегавал; VI - Косью-Роговская впадина. Структуры второго порядка. Печорская синеклиза: Адзвинская структурная зона: 1 - вал Сорокина. Хорейверская впадина: 2 - Цильегорская депрессия; 3 - Коллависовская ступень; 4 - Сандивейское поднятие; 5 - Макариха-Салюкинская антиклинальная зона; 6 - Сынянырдская котловина. Предуральский краевой прогиб: гряда Чернышева: 1 - Шарью-Заостренский блок; 2 - Хоседаюский вал; 3 - Адзвинская депрессия; 4 - Тальбейский блок. Косью-Роговская впадина: 5 - Кочмесская ступень; 6 - Абезьская депрессия.

Гидрогеологическая характеристика исследованной территории дана по 11 пробам вод. Рассчитаны гидрохимические показатели: коэффициент метаморфизма (r_{Na}/r_{Cl}) и хлор-бромный коэффициент (Cl/Br), магний-хлоридный коэффициент (r_{Mg^*}/r_{Cl} , где $r_{Mg^*} = (r_{Ca} + r_{Mg}) - (r_{HCO_3} + r_{SO_4})$), кальций-магниевый коэффициент (r_{Ca}/r_{Mg}), характеризующие генетический тип вод и отражающие степень постседиментационных преобразований вод. Термодинамическое моделирование, дающее возможность оценить степень насыщенности вод по отношению к вероятным соединениям твердой фазы, проведено с использованием программы SOLMINEQ-88 [Kharaka et al., 1988]. Оценка показателя насыщенности

пластовых вод в отношении к карбонатным (кальцит – CaCO_3 ; доломит – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; магнезит – MgCO_3 , гюнтит – $\text{CaMg}_3(\text{CO})_3$, гидромагнезит – $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и сульфатным (ангидрит – CaSO_4 ; гипс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; целестин – SrSO_4) минералам определена как разность энергий Гиббса (ΔG_{diff}) между имеющимся и насыщенным состояниями минерала в данной пробе воды. Коэффициенты активности рассчитывались на основе уравнений Питцера, pH и растворимости минералов при $t = 0 \dots 350^\circ\text{C}$ и $P = 1 \dots 1000$ бар. При $\Delta G_{\text{diff}} > 0$ - возможно только осаждение минерала, при $\Delta G_{\text{diff}} < 0$ – растворение, при $\Delta G_{\text{diff}} \sim 0$ - равновесное состояние.

Литологическая характеристика и постседиментационные изменения карбонатных пород

Рассмотренный керновый материал свидетельствует о значительном структурном и вещественном разнообразии пород, слагающих нижнепалеозойский комплекс исследуемой территории.

Верхнеордовикские отложения представлены мощной (1075-930 м) толщей карбонатно-сульфатно-галогенных пород. В западной части изучаемой территории распространены седиментационные доломиты с прослоями ангидритов, глинистых доломитов, аргиллитов, алевролитов и вторичных доломитов (рис. 2А). Прослой аргиллита и алевролита по данным рентгенографического анализа представлены кварцем, слюдой, полевым шпатом, хлоритом (рис. 2Ж). В отложениях встречаются остатки водорослей, ходы илоедов. В восточной части района (Тальбейский блок гряды Чернышева) широкое развитие имеют галогенные образования с пластами галита. Верхняя часть толщи сложена известняками и вторичными доломитами с многочисленными остатками брахиопод, остракод, раковинным и неопределимым детритом.

Силурийские толщи на рассматриваемой территории развиты повсеместно и залегают без видимого перерыва на толщах верхнего ордовика. Нижнесилурийские отложения сложены разнообразными мелководными известняками и вторичными доломитами: биокластовыми, ламинарными, среди которых выделяются небольшие кораллово-строматопоровые биостромы-биогермы мощностью до 4-5 см (рис. 2В). Наибольшее разнообразие бентосной фауны (остатки брахиопод, гастропод, иглокожих, мшанок, остракод и др.) характерно для кораллово-строматопоровых биостромов и биогермных построек. Нередко в цементе содержится глинистая примесь, представленная кварцем, хлоритом, слюдой, реже полевым шпатом (рис. 23). В верхней части нижнего силура широко развиты водорослевые образования.

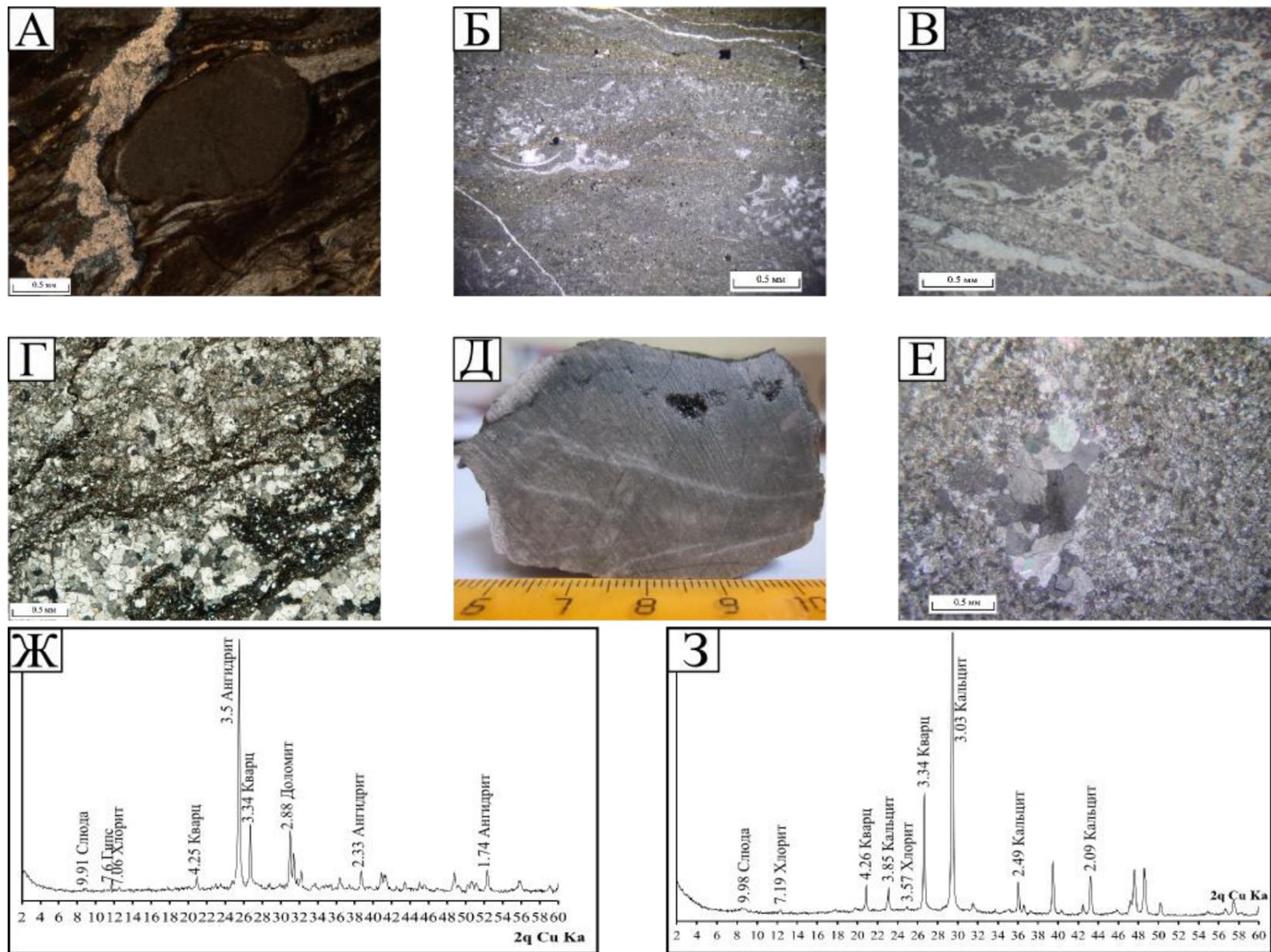


Рис. 2. Фото основных типов пород и вторичных изменений нижнепалеозойского комплекса

А – глинисто-доломитовая порода с трещинами, залеченными ангидритом, скв. 1-Адакская, верхний ордовик; Б – узловатый известняк с неровно-плитчатой комковатой отдельностью, скв. 1-Воргамусюрская, верхний силур; В – полидетритовый ракушечник, скв. 1-Адакская, нижний силур; Г – доломит с глинистой примесью кварца алевритовой размерности, скв. 1-Харутамылькская, нижний девон; Д – доломит известковый с кавернами, залеченными нефтью, скв. 2-Адакская, верхний девон; Е – перекристаллизация с образованием структур рекристаллизационного блазтеза, скв. 1-Харутамылькская, нижний девон; Ж-З – примеры рентгеноструктурных спектров: Ж – скв. 1-Воргамусюрская, верхний ордовик, З – скв. 1-Среднемакарихинская, нижний силур.

Верхнесилурийские отложения сложены цикличным чередованием разнообразных известняков и доломитов, мергелей и аргиллитов. В них преобладают органогенные известняки и вторичные доломиты. Нижняя их часть представлена узловато-слоистыми (комковатыми) глинистыми известняками и полиморфным биокластическим материалом (рис. 2Б). В аналогичных известняках и вторичных доломитах (в верхней их части) присутствуют кораллы, строматопороидеи и мшанки. На границе с нижним девоном отложения сильно доломитизированы и выщелочены. В Хорейверской впадине верхнесилурийские отложения отсутствуют в связи с глубоким размывом их в позднесилурийское-раннедевонское время.

Нижний девон на всей изучаемой территории частично размыт в предсредне-позднедевонское время, а в восточной части Хоседаюского вала уничтожен полностью. Толща представлена переслаиванием вторичных доломитов, известняков и мергелей, с тонкими прослоями аргиллитов (рис. 2Г, Е). Доломиты водорослево-детритовые и остракодовые, неравномерно пористые, с редкими кавернами (рис. 2Д). Известняки линзовидно-слоистые, сгустково-комковатые, неравномерно глинистые, плотные.

Основными процессами в карбонатных породах, приводящими к заметным изменениям их минерального состава и влияющими на коллекторские свойства, являются: доломитизация, перекристаллизация, кальцитизация, сульфатизация и окремнение, связанные с различными катагенетическими проявлениями как регионального фонового, так и наложенного типов [Даньщикова, 2014; Майдль, Даньщикова, 2015].

Помимо прогрессивно-катагенетических изменений, отложения подвергались также воздействию регрессивного инфильтрационного катагенеза, сопровождавшегося выщелачиванием и доломитизацией известняков. Кроме того, породы надвиговой зоны гряды Чернышева (и в меньшей степени Макарихинско-Салюкинского вала) претерпели преобразования под воздействием стрессов тектонических деформаций [Майдль и др., 2017]. Связанными со стрессами и затрагивающими минеральный состав пород, являются процессы рекристаллизации доломитовых минеральных фаз, сопровождаемые увеличением содержания доломита в породе и минеральное выполнение трещин и пустот карбонатами, хлоридами и сульфатами.

Характеристика пластовых вод

Водоносный комплекс O_3-D_1 отложений гряды Чернышева и Макарихинско-Салюкинской зоны залегает в зоне весьма затрудненного водообмена и опробован на глубинах от 2,0 до 4,5 км. Химический состав пластовых вод представлен в табл. 1 и характеризует Cl–Na (скважины 1-Харутамыльская, 2, 5-Усино-Кушшорские, 1-

Заостренская) и Cl–Na–Ca (все скважины располагающиеся на Хорейверской впадине, 6-Хоседаю-Неруюская, 2-Воргамусюрская) рассолы, относящиеся к хлоркальциевому типу при $rCl-rNa/rMg > 1$, $rNa/rCl < 1$ (табл. 2) по классификации В.А. Сулина. Минерализация пластовых вод юго-восточного борта Хорейверской впадины составляет 161–193 г/л. Следует отметить, что на гряде Чернышева отложения комплекса опробованы в более широком интервале глубины (2,3–4,5 км), и общее солесодержание вод ниже колеблется в пределах 102–164 г/л. Совершенно особенный состав имеют маточные рассолы из ордовикских отложений скв. 2-Воргамусюрская, минерализация которых достигает 361 г/л.

Воды *верхнесилурийско-нижнедевонских толщ* (S_2-D_1) гряды Чернышева (скважины 1-Харутамылькская, 2, 5-Усино-Кушшорские) характеризуются минерализацией 130-165 г/л. В этих рассолах выявлены повышенные содержания сульфатов и небольшое количество 2,2–3,1 мг/л сероводорода. Наибольшее содержание иона SO_4^{2-} (4920 мг/л) отмечено в составе вод скв. 5-Усино-Кушшорская. Гидрохимические показатели ($rNa/rCl = 0,77-0,93$; $Cl/Br = 188-470$, $rMg^*/rCl = 0,11-0,23$) отражают смешанный генезис этих вод, сформированных при участии рассолов выщелачивания и вод морского происхождения. Можно предположить несколько вариантов формирования такого состава вод. Поскольку скважины находятся в непосредственной близости к крупным разломам (см. рис. 1), поступления пресных или соленых вод возможны по зонам тектонических нарушений. Изменение состава пластовых вод осуществляется и при попадании пород комплекса в зону действия палеоинфильтрационной системы в периоды подъема территории, размыва перекрывающих толщ. Рассолы выщелачивания или десцендентные растворы могут образоваться при растворении эвапоритовых пород галогенных формаций талассогенными (захороненными морскими) водами в условиях элизионного гидродинамического режима [Махнач, 2000]. Высокое содержание сульфат-иона, низкое брома и других компонентов в пробах вод Усино-Кушшорской площади могут свидетельствовать о формировании растворов выщелачивания при растворении галогенных формаций.

Воды, отобранные из *нижнесилурийских толщ* (S_1) гряды Чернышева (скважины 1-Заостренская, 6-Хоседаю-Неруюская), характеризуются хлоридным кальциево-натриевым составом (доля Ca 19-25%-экв/л, Mg 6-7%-экв/л) и минерализацией 102-131,8 г/л, что свидетельствует о высокой степени метаморфизации в прямом направлении рассолов морского происхождения ($rNa/rCl = 0,68-0,73$, $(rCl-rNa)/rMg = 3,7-5,2$, $rMg^*/rCl = 0,26-0,29$, $Cl/Br = 247-288$), накоплении кальция в водах. Значения кальций-магниевого коэффициента ($rCa/rMg = 2,7-4,2$) увеличиваются с глубиной залегания толщ.

Таблица 1

Химический состав пластовых вод O₃-S-D₁ водоносного комплекса

Наименование скважин	Интервал исследования, м	Индекс геологического возраста водовмещающих пород	Минерализация, г/л	pH	Компоненты, мг/л								Гидрохимические коэффициенты				
					Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Br	I	rNa/rCl	Cl/Br	rMg*/rCl	rCa/rMg	(rCl-rNa)/rMg
Морская вода (средний состав по [Морская химия, 1972; Гордеев, Лисицын 1979])			35,0	–	10500	1350	400	19000	142	2712	65	0,06	0,85	292	0,126	0,18	0,71
Хорейверская впадина																	
1-Северо-Салюкинская	3950–4016	O-S-D ₁	161,0	7,04	44073	1186	13000	96667	677	1504	566,0	4,0	0,70	170,8	0,26	6,63	8,3
16-Западно-Макарихинская	3480–3520	S ₁	183,9	5,5	52415	2785	14000	112377	1025	655	591,4	8,0	0,72	190,0	0,28	3,04	3,88
1-Средне-Макарихинская	3100–3190	S ₁	186,9	6,4	55316	2250	13300	114504	85	724	678,9	8,5	0,74	168,7	0,26	3,58	4,45
1-Средне-макарихинская	3370–3591	S ₁	162,9	6,49	48195	1642	12000	99260	287	882	581,3	10,2	0,75	170,7	0,25	4,42	5,21
700-Средне-Макарихинская	3416,2–3778,4	S ₁	192,5	5,73	54526	2310	13878	117727	182	608	692,4	13,0	0,71	170,0	0,26	3,63	4,99
Гряда Чернышева																	
1-Харутамылькская	3539,6–3594	D _{1l} (D _{1op})	143,0	6,41	45159	1800	7500	87500	146	435	462,0	23,9	0,80	189,4	0,21	2,52	3,4
2-Усино-Кушшорская	2294,6–2484,8	S ₂ -D _{3el}	155,7	–	50741	1678	7040	84297	262	1311	340,2	32,8	0,93	247,8	0,19	2,54	1,24
5-Усино-Кушшорская	3699–4141	S ₂	130,5	7,4	43438	699	5700	75154	403	4920	159,8	12,5	0,89	470,2	0,11	4,93	4,01
1-Заостренская	3745–3793	S ₁	131,8	7,0	37750	2006	9000	79875	464	1220	277,1	2,6	0,73	288,3	0,26	2,71	3,7
6-Хоседаю-Неруюская	4451–4516	S ₁	102,0	7,65	26849	1277	8800	60883	439	2044	246,0	2,0	0,68	247,5	0,29	4,17	5,23
2-Воргамусюрская	2075-2115	O ₃ (mt+sl)	361,3	5,7	57300	9020	49900	220200	660	180	2580,1	13,4	0,40	85,4	0,52	3,35	5,01

Примечание: прочерк – нет данных, $rMg^* = (rCa+rMg)-(rHCO_3+rSO_4)$.

Таблица 2

Насыщение вод минералами по результатам термодинамического моделирования

Название скважин	Интервал исследования, м	Минерализация, г/л	Температура, °С (при моделировании)	Давление, МПа (при моделировании)	CO ₂ расчет, мг/л	Степень насыщенности вод минералами (ΔG_{diff})							
						ангидрит/ гипс	кальцит	доломит	магнезит MgCO ₃	гюнтит CaMg ₃ (CO) ₃	гидромагнезит Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·3H ₂ O	галит	Другие минералы
Хорейверская впадина													
1-Северо-Салюкинская	3950-4016	161,0	75,0	40,0	26,12	0,94/0,68	2,72	6,86	1,46	4,36	3,39	-1,79	-
16-Западно-Макарихинская	3480-3520	183,9	70,0	33,5	759,1	0,31/0,09	0,95	3,77	0,25	-1,03	-3,51	-1,47	FeS=1,13, FeS ₂ =11,40, Fe ₃ S ₄ =9,51
16-Западно-Макарихинская	3434-3464	179,8	69,0	36,3	444,6	0,40/0,20	-2,62	-3,61	-3,55	-15,98	-18,57	-1,48	FeS ₂ =6,15
1-Средне-Макарихинская	3100-3190	186,9	64,0	35,0	4,456	0,33/0,18	0,93	3,48	0,09	-1,51	-1,16	-1,38	FeCO ₃ =0,37
1-Средне-Макарихинская	3370-3591	162,9	70,0	36,0	14,59	0,46/0,26	1,92	5,44	0,95	2,04	1,66	-1,68	FeCO ₃ =0,34
700-Средне-Макарихинская	3416,2-3778,4	192,5	70,0	36,0	75,85	0,32/0,10	0,17	2,09	-0,66	-4,51	-5,63	-1,36-	SrCO ₃ =0,07
Гряда Чернышева													
1-Харутамылькская	3539,6-3594	143,0	54,5	29,4	23,06	-0,45/-0,47	0,56	2,75	-0,12	-2,50	-3,75	-1,76	-
2-Усино-Кушшорская	2294,6-2484,8	155,7	40,0	23,0	12,01	-0,09/0,05	1,35	4,03	0,54	0,25	-1,64	-1,63	-
5-Усино-Кушшорская	3699-4141	130,5	55,0	30,0	15,01	0,90/0,89	1,99	5,17	0,87	1,89	-0,04	-1,96	-
1-Заостренская	3745-3793	131,8	78,0	35,0	34,6	0,52/0,22	1,97	6,01	1,31	3,13	3,19	-2,11	-
6-Хоседаю-Неруюская	4451-4516	102,0	102,0	45,0	98,59	1,29/0,53	3,80	9,85	2,76	9,06	9,40	-2,81	-
2-Воргамусюрская	2075-2115	361,3	23,6	35,3	42,0	0,28/0,51	1,65	4,53	0,79	1,28	-0,89	0,02	SrCO ₃ =0,26, KCl=-0,42

Примечание: прочерк – нет данных.

В целом, метаморфизация вод нижнесилурийских толщ, вероятно, свидетельствует о региональной вторичной доломитизации этих изначально известняковых толщ. Данный процесс замещения кальция известняка магнием рассола охватывает значительный период геологического времени и, возможно, продолжается и в настоящий период. В рассолах этих скважин гряды Чернышева отмечаются низкие содержания брома и особенно йода в сравнении с исследованным интервалом нижнесилурийских толщ Макарихинско-Салюкинской зоны, соотношение соответственно $Br/I = 105-123$ и $53-80$. Э.М. Пуркина указывала, что в пределах Урало-Печорского бассейна, в водах залежей легких нефтей этот коэффициент достигает максимальных ($80-146$) значений [Гидрогеологические критерии..., 1983].

Воды *ордовика*, представленные одной пробой из скв. 2-Воргамусюрская, распространены в толще соленосных пород и характеризуют рассолы солеродного бассейна (см. табл. 1). Воды отличаются высокой минерализацией, содержанием ценных компонентов (калия - 20 г/л, брома - 2,58 г/л, стронция - 1,02 г/л, лития - 31,5 мг/л, рубидия - 27,8 мг/л) и низкой сульфатностью. Хлоридный кальциево-натриевый состав (Ca 40%-экв/л) этих крепких рассолов при значениях гидрохимических коэффициентов $rMg^*/rCl = 0,52$, $Cl/Br = 85,4$, значительно отличает их от морских вод (соответственно $0,125-0,235$ и ≈ 300 [Геохимия и генезис..., 1965]) и указывает на застойный режим и закрытость недр на данной площади.

Особенности катагенетической минерализации карбонатных пород

Широкое распространение в изученных разрезах, особенно в нижнем силуре, процессов доломитизации подтверждено литологическими наблюдениями (см. рис. 2, 3). Доломиты представлены средне-крупнозернистыми ($0,1-0,4$ мм) зернами идиоморфной, в основном, ромбоэдрической формы (рис. 3А). По результатам сканирующего электронного микроскопа ромбоэдры доломита хорошо окристаллизованы, не редко на поверхностях граней отмечаются присыпки микрокристаллов гипса и галита (рис. 3Б). Роль доломитизации в формировании пустотного пространства не однозначна. В большинстве случаев она практически не оказывает влияния на фильтрационно-емкостные свойства пород-коллекторов. Повышенная пористость отмечается в зонах, где вторичная доломитизация сопровождалась одновременно с процессами растворения, выщелачивания и перекристаллизации.

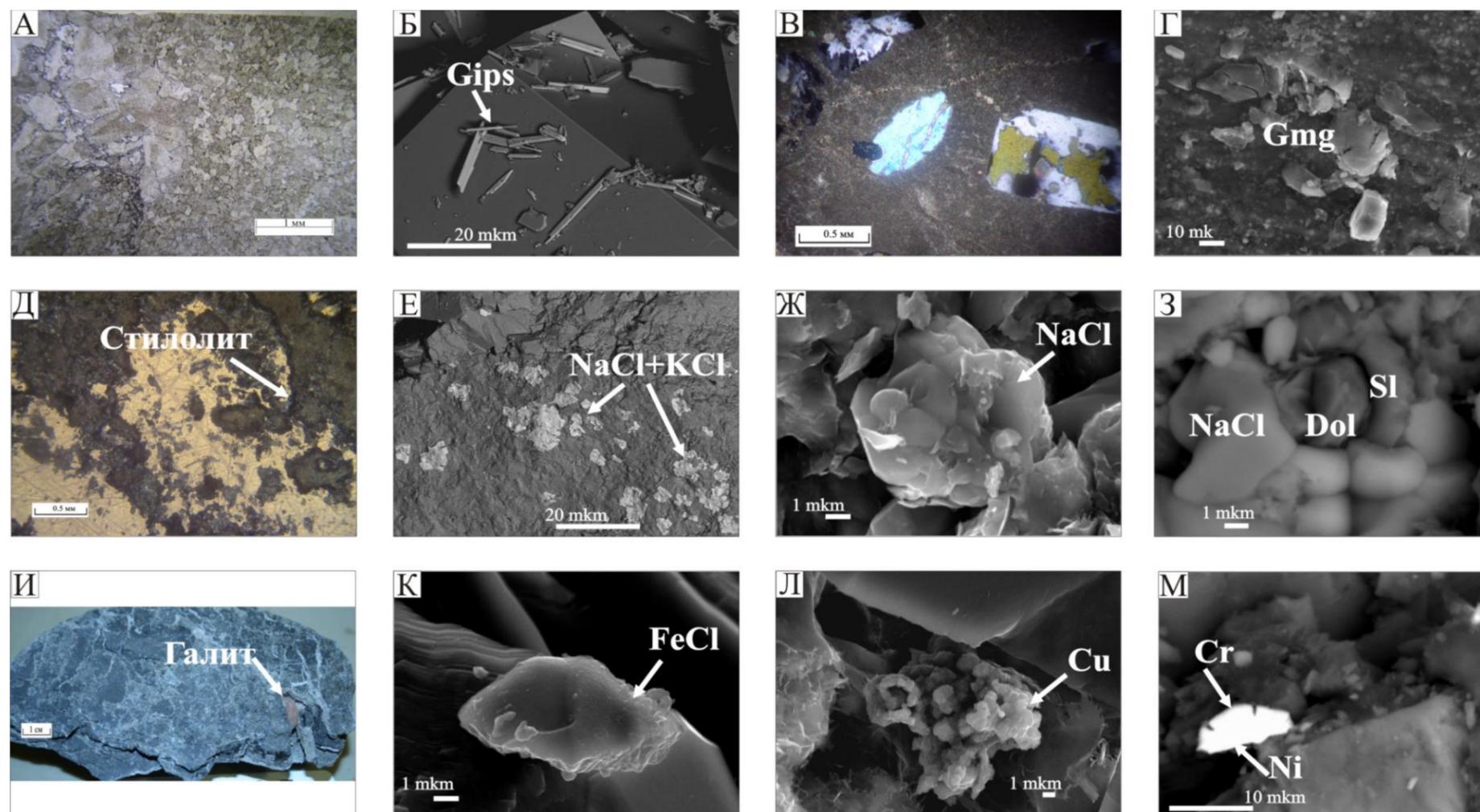


Рис. 3. Фото аутигенной минерализации водоносных, нефтегазоносных толщ и микроминералов выполнения микротрещин и поровых каналов

А – слабо окрашенные в кремово-красноватые тона кристаллы доломита, скв. 1-Адакская, нижний силур; Б – кристаллы гипса на доломите, скв. 2-Адакская, нижний силур; В - замещение доломита и ангидрита гипсом в нижнесилурийской толще, залегающей над соленосной толщей ордовика, скв. 2-Воргамустюрская; Г – гексагидрит, растрескавшиеся под пучком зерна, которое располагается в центре и обильные мелкие зерна барита, скв 1-Адакская, верхний ордовик; Д – стилолитовый шов на контакте двух пород: доломита и ангидрита, скв. 1-Адакская, верхний ордовик; Е – доломит с кристаллами NaCl, скв. 2-Адакская, верхний девон; Ж – розочка расщепленных пластинчатых кристаллов NaCl, скв 1-Адакская, верхний ордовик; З – розочка из расщепленных кристаллов доломита (в центре) отороченных пластинчатым агрегатом слюды, скв 1-Адакская, верхний ордовик; И – аутигенный галит в соленосной ордовикской толще, скв. 1-Воргамустюрская; К – выделение колломорфного гидроксида сернистого железа цветковой или фестончатой формы, скв. 31-Среднемакарихинская, нижний силур; Л – доломит с выделениями самородной меди в межкристаллической поре. Агрегаты кристаллов меди сохраняют форму колонии бактерий, с кв. 2-Адакская, нижний силур; М – чешуя в форме расщепленного кристалла никеля с обогащенной хромом каймой, скв. 31-Среднемакарихинская, нижний силур.

Проведенные расчеты величин насыщенности пластовых вод Хорейверской впадины и гряды Чернышева (см. табл. 2), показывают значительное насыщение рассолов по отношению к доломиту (ΔG_{diff} - от 2,09 до 9,85). Наибольшая степень насыщения рассолов $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ наблюдается в нижнесилурийских толщах скв. 6-Хоседаю-Неруюская, залегающих на наибольших глубинах с температурой 102°C, воды которой содержат CO_2 в количестве ≈ 100 мг/л. Химический состав вод и результаты термодинамического моделирования подтверждают длительность процесса доломитизации и возможность прохождения его в настоящее время.

В нефтеносных толщах вторичные изменения пород наиболее явно проявлены в их нижней водоносной части, так как именно здесь, в зоне контакта воды и нефти, интенсивнее всего протекают биохимические процессы преобразования пород [Кринари и др., 2004]. Формирующиеся с участием бактериального метаболизма минералы часто имеют свои особенности. Так, во вторичных доломитах, из водонасыщенных толщ нефтяных залежей, отмечается генерация железистого доломита. Прозрачные и слабо окрашенные в кремово-красноватые тона зерна доломита (см. рис. 3А) иногда могут приближаться по составу к анкериту $\text{Ca}(\text{MgFe})(\text{CO}_3)_2$.

В меньшей степени воды насыщены кальцитом. Величина ΔG_{diff} меняется от практически равновесного значения 0,17 до относительно высоких значений 3,8, допускающих кристаллизацию кальцита. Большинство проб (за исключением скважин 700–Среднемакарихинская, 1–Харутамылькская) демонстрируют также близкое к равновесному или насыщенное состояние к магнезиту (см. табл. 2). Это также подтверждается и литологическими исследованиями. Кальцитизация в изученных породах встречается редко и проявляется в основном в запечатывании полостей раковин.

Согласно результатам расчёта термодинамических равновесий, достигают насыщения рассолы к карбонатным минералам: FeCO_3 и SrCO_3 . Отсутствие определений микроэлементов в водах большинства опробованных скважин не позволяют оценить масштабы развития этих процессов. В целом, прослеживается увеличение ΔG_{diff} карбонатных минералов с глубиной. Основными факторами, определяющими состояние насыщенности к карбонатам, являются показатель pH, высокие концентрации Ca и температура рассолов.

Наряду с насыщенными по карбонатным минералам водами, как в толще нижнего силура, отмечаются и ненасыщенные ими воды (инт. 3434–3464 м, скв. 16-Западно-Макарихинская). Здесь наблюдается повышенное содержание растворенного CO_2 и вследствие этого кислая среда (pH 4-5). Подобную характеристику рассолы приобретают на газовой контакте с залежами CO_2 [Геохимия эпигенетических..., 1992]. Эти

насыщенные углекислотой воды при циркуляции по карбонатным породам способны приводить их к селективному растворению последних. Дегазация обогащённых растворенным CO₂ вод при падении пластового давления в результате гидроразрыва пласта, приводит к снижению растворимости карбонатов и их осаждению в пустотах и трещинах.

Помимо насыщения карбонатами пластовые рассолы O₃-D₁ пород демонстрируют насыщение и по сульфатным минералам. Величины насыщения ΔG_{diff} по гипсу и по ангидриту составляют в среднем 0,2-0,5 (см. табл. 2), лишь в скв. 6-Хоседаю-Неруюская достигают 1,3. Воды из нижнедевонской толщи на Харутамылькской площади и в скв. 2-Усино-Кушшорская (S₂-D_{3el}) имеют отрицательные значения по степени насыщенности к ангидриту, соответственно -0,45 и -0,09. Полученные данные свидетельствуют скорее об равновесии между рассолами и сульфатными минералами пород, чем о преобладании одного из процессов: осаждения или растворения. Наблюдается различное соотношение ΔG_{diff} к ангидриту и гипсу, с переменным преобладанием их в рассолах. Осаждение и устойчивость сульфата кальция в значительной степени определяется P–T параметрами среды. Расчетами А.И. Бахтина определено, что при T < 48,3°C будет осаждаться гипс, ангидрит будет неустойчив и наблюдаться его преобразование [Бахтин, Кольчугин, Ескин, 2012].

В керновом материале, в породах нижнего силура, выделения сульфатов отмечаются в межзерновых и межформенных порах, в различных пустотах выщелачивания (рис. 3В, И). Сульфатная минерализация приводит к запечатыванию пустот и к снижению пористости. Привнос вторичных сульфатных минералов (чаще ангидрита, реже гипса), являющихся продуктами процессов рассольного катагенеза, обусловлен проникновением в пласт из смежных галогенных толщ ордовика и/или нижнего девона, в ходе прогрессивного погружения либо тектонических перестроек территории. По данным А.А. Махнача, основными минералами – индикаторами процессов рассольного катагенеза, протекавшего в карбонатных под- и межэвапоритовых толщах, являются доломит, ангидрит и галит [Махнач, 2000; 2007]. А индикатором катагенеза надэвапоритовых и околоэвапоритовых толщ служат выделения аутигенного гипса, иногда развивающегося по ангидриту. Такая же картина наблюдается и в исследуемых породах (рис. 3В). Появление выделений катагенетического гипса в надэвапоритовых толщах сопряжено с формированием десцендентных рассолов, процессами выщелачивания-растворения минералов хлоридных и сульфатных пластов и их элизией, вытеснением в вышележащие толщи.

Известно [Махнач, 2000], что при рассольном катагенезе карбонатных толщ гипс и ангидрит образуются и как попутный продукт доломитизации кальцита по реакции Гайденгера, описывающей доломитизацию с участием рассолов сульфатного типа. В этом случае вместе с доломитом (или вместо него) могут встречаться водные сульфаты магния –

гексагидрита $Mg(SO_4) \cdot 6H_2O$. Однако, исследуемые рассолы, насыщающие водоносный комплекс, относятся к хлоридному типу, не содержат $MgSO_4$ и не способны к его осаждению. Доломитизация осуществляется при воздействии на кальцит хлорида магния. Тем не менее, водный сульфат магния отмечен авторами в выполнении стилолитовых швов во вторичном доломите (рис. 3Г, Д). Встречены стилолиты как зачаточных бугорчатых, зубчатых типов с амплитудой до 1 мм, расположенных обычно субпараллельно слоистости. Наклонная к наслоению ориентация стилолитовых швов свидетельствует о влиянии на породу сдвиговых деформаций и о возможном генезисе сульфата магния в результате прорыва в пласт богатых сульфатом вод из внешних (более молодых?) источников при тектонических перестройках.

Прямым признаком катагенеза с участием хлоридных рассолов является присутствие в породах вторичных хлоридов натрия, а иногда и калия (рис. 3Е). Кристаллы галита выполняют трещинки, поры и формируют агрегаты на поверхностях других минералов, в ряде случаев представлены расщепленными формами (рис. 3Ж, З). Расщеплению способствует быстрая кристаллизация, приводящая к накоплению кристаллом структурных дефектов. Галитовая минерализация может быть также связана и с тектоническими перестройками, создававшими условия проникновения в силурийские водоносные горизонты рассолов соленосных ордовикских толщ. По данным моделирования, только рассолы скв. 2-Воргамусюрская способны к осаждению аутигенного галита, но являются ненасыщенными к сильвину. Результаты рентгеноструктурного анализа и литологические исследования (рис. 3И) соседней скв. 1-Воргамусюрская могут являться доказательством правильности расчетов термодинамического анализа.

Другим свидетельством прорыва в карбонатные пласты нижнего силура хлоридных рассолов может служить нахождение в них зерен, обогащенных хлором гидроксидов железа. На примере изучения нефтегазоносных толщ карбона Татарстана установлено [Кринари и др., 2004], что присутствие на некоторых участках разреза хлористого гидроксида железа – акаганеита $\beta\text{-FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$, а так же легко растворимых галоидов (реже NaCl) возникает при высокой концентрации хлора в системе. Присутствие хлорсодержащих гидроксидов железа (рис. 3К), а также хлоридов магния установлено авторами несколько выше предполагаемого водонефтяного контакта (ВНК) из образца красноцветного доломита.

Седиментогенные хлоридные рассолы характеризуются высокими концентрациями Sr, Ba, что свидетельствует об их участии в трансформациях состава пластовых вод и в процессах аутигенного минералообразования. В исследуемых авторами породах, можно часто встретить целестин (SrSO_4) и обогащенный стронцием барит (BaSO_4).

Постоянное присутствие в изученных образцах микронных выделений минеральных

фаз Cu, Co, Cr, Zn, Bi (рис. 3Л, М) и других может свидетельствовать об участии в их формировании метаморфизованных седиментогенных силурийских рассолов, так и возможной редуцирующей деятельности бактериальной биоты [Геохимические индикаторы..., 2011]. Для галогенных формаций и терригенных пород свойственно обогащение металлами (Sr, Fe²⁺, Mn, Pb, Cd, Li, Rb, Zn, Cu, [Смирнов, 1974; Гричук, Крайнов, 1988]. Накопление высоких концентраций в рассолах элементов (Sr, Fe²⁺, Mn, Pb, Cd – геохимических аналогов кальция) обусловлено процессами массопередачи в системе порода–рассол [Гричук, Крайнов, 1988], вследствие доломитизации пород и прямой метаморфизации рассолов. Одним из источников для прохождения вторичного минералогенеза в карбонатных толщах является также биохимическое разложение силикатов, которое, как уже отмечалось ранее, наиболее активно проявлено в зоне ВНК. Разложение пластовыми микроорганизмами терригенных компонентов карбонатной породы обогащает поровые воды коллоидами кремнезёма и глинозёма, катионами щелочных металлов, повышая pH, способствует осаждению аутигенных карбонатов.

С коагуляцией кремнезёма обычно связаны зоны окремнения, возникающие на обводняемых участках нефтеносных пластов. Катагенетическое окремнение карбонатных пород происходит за счет выделения SiO₂ из кислых подземных вод при их контакте с щелочными рассолами, которые, циркулируя по карбонатным породам, одновременно осуществляют их частичное растворение [Литогенез и минералогия..., 2010]. В этом случае кремнезем метасоматически замещает отдельные участки карбонатной массы; нередко в пределах таких окремненных участков отмечаются реликтовые включения зернистого карбонатного материала либо карбонатных форменных образований. Аморфный кремнезем, реже кристаллы кварца, могут избирательно заполнять отдельные поры, пустоты выщелачивания и микротрещины. Продуктами биохимического разложения алюмосиликатов пластовой микрофлорой в породах зон и областей аккумуляции нефти (накопления нефти) являются также минералы свободного глинозёма, представленные, обычно, полиморфными модификациями Al(OH)₃. Находки подобных минералов также могут служить маркерами современных и древних зон ВНК [Кринари и др., 2004].

Заключение

В результате проведенных исследований можно отметить, что:

1) эпигенетические изменения карбонатных пород комплекса отличаются широким развитием процессов рассольного катагенеза, наиболее ярко проявленного образованием гипса и ангидрита в подэвапоритовых отложениях. Появление выделений катагенетического гипса в надэвапоритовых силурийских карбонатных толщах сопряжено с процессами

выщелачивания и растворения минералов хлоридных и сульфатных пластов и их вытеснением в вышележащие толщи. Все это оказало значительные изменения на фильтрационно-емкостные свойства пород. Одни процессы способствовали увеличению объема пустот и сообщаемости поровых каналов, что приводило к улучшению коллекторских свойств. Другие, напротив, привели к ухудшению и к уничтожению первичной пористости за счет образования новых минералов;

2) присутствие в изученных образцах микронных выделений экзотичных аутигенных минералов свидетельствует о минерализации в результате прорывов в пласт карбонатных пород хлоридных или сульфатных вод из смежных комплексов при активных тектонических перестройках восточной части гряды Чернышева;

3) полученные химические показатели $Cl-Na$ и $Cl-Na-Ca$ высоко метаморфизованных рассолов сформированы при взаимодействии захороненных морских вод с породами нижнепалеозойского комплекса. Преобразования хлоридных вод осуществлялись в результате обмена ионов магния и/или натрия рассола на кальций породы, минеральный состав пород мог пополняться новыми минералами. Метаморфизация вод нижнесилурийских толщ, вероятно, являлась одной из основных причин масштабной, региональной вторичной доломитизации этих изначально известняковых толщ. Воды верхнесилурийско-нижнедевонских толщ характеризуются возникли в результате смешения рассолов выщелачивания и вод морского происхождения. Рассолы нижнесилурийских толщ отличает высокая степень метаморфизации морских вод. В верхнем ордовике распространены маточные рассолы солеродного бассейна;

4) проведенные расчеты величин насыщенности пластовых вод водоносных комплексов Хорейверской впадины и гряды Чернышева демонстрируют значительное насыщение рассолов по отношению к доломиту, и в меньшей степени – кальциту и магнезиту, ангидриту, гипсу и др. Наибольшим насыщением отличаются воды нижнесилурийских толщ гряды Чернышева, в них активны процессы аутигенного минералообразования;

5) наличие в разрезах нижнего силура Хорейверской впадины горизонтов ненасыщенных карбонатами вод, обладающих повышенным содержанием растворенного CO_2 может свидетельствовать о возможном контакте этих вод с залежами углекислоты. Эти кислые воды при циркуляции по породам способны приводить к селективному растворению карбонатов и способствовать формированию коллекторов с высокими показателями пористости и проницаемости.

Работа выполнена при частичной поддержке программы фундаментальных

исследований УрО РАН, проект № 18-5-5-13 «Модели геологического строения, условия формирования и прогноз нефтегазоносности фанерозойских отложений арктических районов Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции».

Литература

Бахтин А.И., Кольчугин А.Н., Ескин А.А. Геохимические особенности осаждения и устойчивости сульфатов кальция в природе // Ученые записки Казанского университета. – 2012. – Т.154. – Кн.4. – С.55–60.

Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия) / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис. – Сыктывкар: Геопринт, 2011. – 742 с.

Геохимия и генезис рассолов Иркутского Амфитеатра / М.Г. Валяшко, А.И. Поливанова, И.К. Жеребцова, Б.И. Меттих, Н.К. Власова. – М.: Наука, 1965. – 160 с.

Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах / Б.А. Лебедев. – Л.: Недра, 1992. – 239 с.

Гидрогеологические критерии нефтегазоносности (на примере Тимано-Печорского бассейна) / С.И. Сергиенко, А.Н. Гусева, Т.Н. Кирюхина; Отв. ред. В. А. Чахмахчев. - М.: Наука, 1983. - 104 с.

Гмид Л.П. Литологические аспекты изучения карбонатных пород-коллекторов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. - 2006. - Т.1. - <http://www.ngtp.ru/rub/8/07.pdf>

Гордеев В.В., Лисицын А.П. Микроэлементы // Химия океана. Т.1: Химия вод океана. - М.: Наука, 1979. - С.337–375.

Гричук Д.В., Крайнов С.Р. Формы существования химических элементов в подземных водах и их влияние на процессы миграции элементов // Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. – М.: Недра, 1988. – С. 28-51.

Даньщикова И.И. Характеристика постседиментационных процессов в силурийских карбонатных отложениях северной части гряды Чернышева (Тальбейский блок) // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России: материалы XVI Геологического съезда РК. – Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014. – Т. II. – С. 241-242.

Дедеев В.А., Юдин В.В., Богацкий В.И. Тектоническая карта Печорской плиты // Научные доклады. – Сыктывкар: Коми фил. АН СССР, 1985. – Вып. 142. – 12 с.

Кринари Г.А., Морозов В.П., Королев Э.А. Пикалев С.Н. Биогенные механизмы формирования вторичных доломитов с аномально высокой пористостью // Литосфера. – 2004. – № 1. – С. 31-40.

Литогенез и минералогия нефтеносных осадочных пород. Часть I, стадии гипергенеза – диагенеза. Учебное пособие / Г.А. Кринари. – Казань: Казанский университет, 2010 – 64 с.

Майдль Т.В., Даньщикова И.И. Роль тектогенеза в формировании коллекторов нижнепалеозойских карбонатных отложений в центральной части поднятия Чернышева // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2015. – № 10. – С. 3-10.

Майдль Т.В., Лютое В.П., Даньщикова И.И., Головатая О.С. Использование электронного парамагнитного резонанса для выявления признаков тектонических преобразований в карбонатных породах надвиговых зон (на примере силурийско-ордовикских отложений скв. 1-Адакская, центральная часть гряды Чернышева) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2017. – № 2. – С. 29-40.

Мальшев Н.А. Тектоника, эволюция и нефтегазоносность осадочных бассейнов европейского севера России. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 271 с.

Махнач А.А. Водоносные системы как арены катагенеза горных пород // Гидрогеохимия осадочных бассейнов: труды Российской научной конференции. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007. – С. 43-50.

Махнач А.А. Стадиальный анализ литогенеза: Учебное пособие. – Минск: БГУ, 2000. – 255 с.

Морская химия / М.Р. Хорн. - М.: Мир, 1972. - 398 с.

Нефтегазоносность и геолого-геофизическая изученность Тимано-Печорской провинции: история, современность, перспективы. – Ухта: Изд-во Ухт. ГГУ, 1999. – 1062 с.

Орогенез севера Урала и Пай-Хоя / В.В. Юдин. – Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. – 284 с.

Смирнов С.И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. - М.: Недра, 1974. - 262 с.

Kharaka Y.K., Gunter W.D., Aggarwal P.K., DeBraal J.D. SOLMINEQ.88: a computer program for geochemical modeling of water-rock interactions. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 88-4227, 1988, 420 p. DOI: <https://doi.org/10.3133/wri884227>

Danshikova I.I., Maydl T.V., Mityusheva T.P.

Institute of Geology of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IG FRC Komi SC UB RAS), Syktyvkar, Russia, iidanshikova@geo.komisc.ru, maydl@geo.komisc.ru, mityusheva@geo.komisc.ru

CARBONATE ROCKS EPIGENETIC CHANGES AND THEIR CONNECTION WITH CHEMICAL COMPOSITION WATER OF UPPER ORDOVICIAN-LOWER DEVONIAN PETROLEUM BEARING AREA OF THE CHERNYSHEV RIDGE AND EASTERN SIDE OF THE KHOREYVER DEPRESSION

We presented results of a complex interpretation of core material and chemical composition of waters for Lower Paleozoic (O3-D1) section of the junction zone of the Khoreyver Depression and Chernyshev Ridge. We for the first time discussed influence of Cl-Na and Cl-Na-Ca brines on carbonate, carbonate-sulfate rocks and the processes of formation of new minerals in the O3-D1 reservoir of the petroleum bearing area. The calculations of degree of water saturation with respect to carbonate and sulfate minerals and their comparison with catagenetic mineralization allowed and show main reasons for the formation of mineral new structures. As a result, additional data were obtained that contributed to the prediction of the reservoir properties of the Lower Paleozoic carbonate section in the northeastern part of the Timan-Pechora petroleum province.

Keywords: carbonate and carbonate-sulfate rocks, post-sedimentation changes, formation water, brines, Chernyshev Ridge, Khoreyver Depression, Timan-Pechora petroleum province.

References

Bakhtin A.I., Kol'chugin A.N., Eskin A.A. *Geokhimicheskie osobennosti osazhdeniya i ustoychivosti sul'fatov kal'tsiya v prirode* [Geochemical features of the deposition and stability of calcium sulfates in nature]. Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta, 2012, vol.154, issue 4, pp. 55–60.

Dan'shchikova I.I. *Kharakteristika postsedimentatsionnykh protsessov v siluriyskikh karbonatnykh otlozheniyakh severnoy chasti gryady Chernysheva (Tal'beyskiy blok)* [Description of post-sedimentation processes in Silurian carbonate sequences of the northern part of Chernyshev's ridge (Talbei block)] *Geologiya i mineral'nye resursy Evropeyskogo Severo-Vostoka Rossii: materialy XVI Geologicheskogo s"ezda RK, Syktyvkar: IG Komi NTs UrO RAN, 2014, vol. II, pp. 241-242.*

Dedeev V.A., Yudin V.V., Bogatskiy V.I. *Tektonicheskaya karta Pechorskoy plity* [The tectonic map of the Pechora Plate]. Nauchnye doklady, Syktyvkar: Komi fil. AN SSSR, 1985, issue 142, 12 p.

Geokhimicheskie indikatory litogeneza (litologicheskaya geokhimiya) [Geochemical indicators of lithogenesis. Lithological geochemistry]. Ya.E. Yudovich, M.P. Ketris, Syktyvkar: Geoprint, 2011, 742 p.

Geokhimiya epigeneticheskikh protsessov v osadochnykh basseynakh [Geochemistry of epigenetic processes in sedimentary basins]. B.A. Lebedev, Leningrad: Nedra, 1992, 239 p.

Geokhimiya i genesis rassolov Irkutskogo Amfiteatra [Geochemistry and genesis of brine of Irkutsk Amphitheater]. M.G. Valyashko, A.I. Polivanova, I.K. Zherebtsova, B.I. Mettikh, N.K. Vlasova, Moscow: Nauka, 1965, 160 p.

Gidrogeologicheskie kriterii neftegazonosnosti (na primere Timano-Pechorskogo basseyna) [Hydrogeological criteria of oil and gas potential (on the example of the Timan-Pechora basin)]. S.I. Sergienko, A.N. Guseva, T.N. Kiryukhina; editor V.A. Chakhmakhchev, Moscow: Nauka, 1983, 104 p.

Gmid L.P. *Litologicheskie aspekty izucheniya karbonatnykh porod-kollektorov* [Lithological aspects of the study of carbonate reservoir rocks]. Neftegazovaya Geologiya. Teoriya I Praktika, 2006, vol. 1, available at: <http://www.ngtp.ru/rub/8/07.pdf>

Gordeev V.V., Lisitsyn A.P. *Mikroelementy. Khimiya okeana. T. 1: Khimiya vod okeana.* [Microelements. Ocean Chemistry. Vol. 1: Chemistry of the waters of the ocean]. Moscow: Nauka, 1979, pp.337–375.

Grichuk D.V., Kraynov S.R. *Formy sushchestvovaniya khimicheskikh elementov v podzemnykh vodakh i ikh vliyanie na protsessy migratsii elementov* [Forms of the existence of chemical elements in groundwater and their influence on the processes of elements migration]. *Metody geokhimicheskogo modelirovaniya i prognozirovaniya v gidrogeologii*, Moscow: Nedra, 1988, pp. 28-51.

Kharaka Y.K., Gunter W.D., Aggarwal P.K., DeBraal J.D. SOLMINEQ.88: a computer program for geochemical modeling of water-rock interactions. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 88-4227, 1988, 420 p. DOI: <https://doi.org/10.3133/wri884227>

Krinari G.A., Morozov V.P., Korolev E.A. Pikalev S.N. *Biogennyye mekhanizmy formirovaniya vtorichnykh dolomitov s anomal'no vysokoy poristost'yu* [Biogenic mechanisms for forming secondary dolomites with abnormally high porosity]. *Litosfera*, 2004, no. 1, pp. 31-40.

Litogenez i mineralogiya neftenosnykh osadochnykh porod. Chast' I, stadii gipergeneza – diageneza. Uchebnoe posobie [Lithogenesis and mineralogy of oil bearing sedimentary rocks. Tutorial]. G.A. Krinari, Kazan': Kazanskiy universitet, 2010, 64 p.

Makhnach A.A. *Stadial'nyy analiz litogeneza: Uchebnoe posobie* [Litogenese stadial analysis. Tutorial]. Minsk: BGU, 2000, 255 p.

Makhnach A.A. *Vodonosnye sistemy kak areny katageneza gornykh porod* [Aquifer systems as rock catagenesis place]. *Gidrogeokhimiya osadochnykh basseynov: trudy Rossiyskoy nauchnoy konferentsii*, Tomsk: Izd-vo NTL, 2007, pp. 43-50.

Malyshev N.A. *Tektonika, evolyutsiya i neftegazonosnost' osadochnykh basseynov evropeyskogo severa Rossii* [Tectonics, Evolution and Oil and Gas Bearing of Sedimentary Basins of the European North of Russia]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2002, 271 p.

Maydl' T.V., Dan'shchikova I.I. *Rol' tektogeneza v formirovanii kollektorov nizhnepaleozoyskikh karbonatnykh otlozheniy v tsentral'noy chasti podnyatiya Chernysheva* [Role of tectogenesis in formation of reservoirs of Lower Paleozoic carbonate in central part of Chernyshev's ridge]. *Vestnik Instituta geologii Komi NTs UrO RAN*, 2015, no. 10, pp. 3-10.

Maydl' T.V., Lyutoev V.P., Dan'shchikova I.I., Golovataya O.S. *Ispol'zovanie elektronnoy paramagnitnoy rezonans dlya vyyavleniya priznakov tektonicheskikh preobrazovaniy v karbonatnykh porodakh nadvigovykh zon (na primere siluriysko-ordovikskikh otlozheniy skv. 1-Adakskaya, tsentral'naya chast' gryady Chernysheva)* [Application of the electronic paramagnetic resonance for identification of signs of tectonic transformations in carbonate rocks of overthrust belts (the Silurian and Ordovician of the well 1-Adak, central part of Chernyshev's ridge, as example)]. *Vestnik Instituta geologii Komi NTs UrO RAN*, 2017, no. 2, pp. 29-40.

Morskaya khimiya [Marine chemistry]. M.R. Khorn. Moscow: Mir, 1972, 398 p.

Neftegazonosnost' i geologo-geofizicheskaya izuchennost' Timano-Pechorskoy provintsii: istoriya, sovremennost', perspektivy [Oil and gas content and geological and geophysical study of Timan-Pechora province: history, modernity, prospects.]. Ukhta: Izd-vo Ukht. GGU, 1999, 1062 p.

Orogenez severa Urala i Pay-Khoya [Orogenesis of the North Urals and Pai-Khoy]. V.V. Yudin, Ekaterinburg: UIF «Nauka», 1994, 284 p.

Smirnov S.I. *Vvedenie v izuchenie geokhimicheskoy istorii podzemnykh vod sedimentatsionnykh basseynov* [An introduction to the study of the geochemical history of groundwater in sedimentation basins]. Moscow: Nedra, 1974, 262 p.