

Гидрогеохимические критерии поиска и разработки углеводородных месторождений: обзор, анализ и перспективы использования на острове Сахалин

© 2021 О. А. Никитенко*, В. В. Ершов

Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, Россия

**E-mail: nikitenko.olga@list.ru*

Резюме. В работе обсуждаются направления гидрогеохимических исследований, используемых для решения актуальных задач нефтегазовой отрасли, таких как оценка перспектив нефтегазоносности территорий, локализация зон нефтегазонакопления, прогноз фазового состава углеводородных залежей, контроль разработки месторождений углеводородов и др. На основе литературных данных выполнен анализ и систематизация основных гидрогеохимических показателей подземных вод, имеющих нефтепоисковую значимость, а также применяемых уже на этапе разработки месторождений нефти и газа. Наибольшая эффективность применения гидрогеохимических исследований в нефтепромысловой практике достигается при комплексном использовании различных показателей. На примере исследований нефтегазоносности о. Сахалин показано, что гидрогеохимические сведения середины XX в., полученные устаревшими химико-аналитическими методами, не всегда можно считать достоверными. Для актуализации соответствующих гидрогеохимических данных в этом регионе требуются дополнительные исследования.

Ключевые слова: подземные воды, гидрогеохимические индикаторы, прогноз нефтегазоносности, разработка месторождений углеводородов, о. Сахалин

Hydrogeochemical indicators for the exploration and development of hydrocarbon fields: review, analysis and prospects for use on Sakhalin Island

Olga A. Nikitenko*, Valery V. Ershov

Institute of Marine Geology and Geophysics, FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia

**E-mail: nikitenko.olga@list.ru*

Abstract. The paper discusses the directions of hydrogeochemical researches used to solve actual problems of the oil and gas industry: assessment of the oil and gas potential of territories, localization of oil and gas trap, prediction of the phase composition of hydrocarbon fields, control the development process of hydrocarbon fields, etc. Based on the literature data, the analysis and systematization of the main hydrogeochemical indicators of groundwater with oil and gas prospecting significance, as well as used already at the stage of development of oil and gas fields, have been carried out. The most efficiency of the application of hydrogeochemical researches in oilfield practice is achieved with the integrated use of various indicators. On the example of researches of the oil and gas potential of Sakhalin Island, it is shown that the hydrogeochemical data of the middle of the 20th century, obtained by outdated chemical analytical methods, cannot always be considered reliable. In this regard, additional researches are required to update the relevant hydrogeochemical data in this region.

Keywords: groundwater, hydrogeochemical indicators, prediction of oil and gas potential, development of hydrocarbon fields, Sakhalin Island

Для цитирования: Никитенко О.А., Ершов В.В. Гидрогеохимические критерии поиска и разработки углеводородных месторождений: обзор, анализ и перспективы использования на острове Сахалин. *Геосистемы переходных зон*, 2021, т. 5, № 4, с. 361–377.
<https://doi.org/10.30730/gtrz.2021.5.4.361-377>

For citation: Nikitenko O.A., Ershov V.V. Hydrogeochemical indicators for the exploration and development of hydrocarbon fields: review, analysis and prospects for use on Sakhalin Island. *Geosistemy perhodnykh zon = Geosystems of Transition Zones*, 2021, vol. 5, no. 4, pp. 361–377. (In Russ., abstr. in Engl.).
<https://doi.org/10.30730/gtrz.2021.5.4.361-377>

Введение

Согласно осадочно-миграционной теории нефтегазообразования подземные воды выступают важным компонентом в процессах генерации, миграции, аккумуляции и деструкции углеводородов [Барташевич и др., 1980; Вассович, 1986; Карцев, 1989; Rachinsky, Kerimov, 2015]. В основе этой теории лежит предположение о генетическом единстве нефти, углеводородных газов и глубинных подземных вод, генерируемых на разных стадиях литогенеза. Активное участие подземных вод в формировании и последующей эволюции нефтегазовых месторождений является основой использования гидрогеохимических показателей при поиске, разведке и разработке месторождений нефти и газа. Геохимические показатели подземных вод позволяют охарактеризовать наличие скоплений углеводородов в недрах, их фазовое состояние, а также условия формирования залежи и ее сохранность [Зытнер, Чибисова, 2013; Киреева, Всеволожский, 2013; Новиков, 2017; Boschetti et al., 2016; Grasby et al., 2012; Yu et al., 2020]. Исследования химического состава пластовых вод эффективно применяются также на этапе контроля разработки нефтяных и газовых месторождений, в частности для определения генезиса попутно добываемых вод, прогнозирования обводнения залежи и эксплуатационных скважин, мониторинга отложения солей в продуктивных пластах и в скважинном оборудовании, оценки качества проведенных геолого-технических мероприятий и т.д. [Порошин, Муляк, 2004; Муляк и др., 2007; Serres-Piole et al., 2012].

В качестве гидрогеохимических показателей, имеющих нефтепоисковую значимость, используют различные компоненты ионно-солевого состава подземных вод и их соотношения, а также содержание водорастворенных органических веществ и газов. К наиболее надежным гидрогеохимическим показателям нефтегазоносности относят параметры газонасыщенности подземных вод: содержание метана и его тяжелых гомологов, а также ряда других неуглеводородных газов (азота, углекислого газа, сероводорода, водорода, кислорода, гелия, аргона) и различные их соотношения [Зорькин, 2008]. Наиболее распространенным компонентом водорастворенных газов углеводородных месторождений является метан, его содержание может достигать 10^3 см³/л. Не менее важными показателями, указывающими на скопления нефти и газа

в недрах, являются повышенные концентрации компонентов водорастворенного органического вещества, среди которых особое внимание отводится содержанию фенолов, карбоновых и нафтеновых кислот, а также низкомолекулярных ароматических углеводородов (преимущественно бензола и толуола) [Карцев, 1989].

По степени информативности гидрогеохимические показатели нефтегазоносности подразделяют на прямые и косвенные [Барташевич и др., 1980]. Прямые показатели нефтегазоносности отражают ореольное рассеяние компонентов в районе залежи, а также процессы биохимического и физико-химического взаимодействия углеводородов с пластовыми водами. Как следствие, вокруг скоплений нефти и газа образуются гидрогеохимические аномалии, обусловленные перераспределением углеводородных компонентов в зонах водонефтяных и водогазовых контактов. Косвенные показатели нефтегазоносности не говорят напрямую о наличии залежей нефти и газа в пределах исследуемой территории, так как генетически не связаны с углеводородами, а лишь несут информацию о существующих в недрах условиях, благоприятных для формирования и сохранения залежи. К прямым индикаторам нефтегазоносности относят компоненты газового состава подземных вод, а также водорастворенного органического вещества и генетически связанных с ним элементов, таких как йод, бор, бром, аммоний. Косвенными признаками наличия нефти и газа в недрах выступают общие гидрохимические показатели, характеризующие минерализацию и тип вод, а также концентрации растворенных в воде минеральных веществ.

Гидрогеохимические методы поиска и разработки месторождений нефти и газа, наряду с газогеохимическими и геофизическими методами, приобретают все большую актуальность благодаря высокой эффективности, оперативности и экономической доступности.

Целью настоящей работы является обзор, систематизация и анализ гидрогеохимических показателей, применяемых на сегодняшний день в нефтепромысловой практике на разных этапах поиска и разработки месторождений нефти и газа, в том числе таких индикаторов нефтегазоносности, которые используются относительно недавно благодаря развитию высокочувствительных методов химико-аналитических исследований. Отдельной задачей в работе является оценка состояния и перспектив использования гидрогеохимических исследований в нефтегазовой отрасли на о. Сахалин.

Гидрогеохимические критерии поиска углеводородных месторождений

Известно, что промышленные скопления нефти и газа связаны с зонами застойного водного режима и затрудненной циркуляции вод – такие гидрогеологические условия обеспечивают изолированность залежи от разрушающего действия вод инфильтрационного генезиса [Карцев, 1989; McMahon et al., 2018]. Косвенными гидрогеохимическими показателями, отражающими степень гидрогеологической закрытости недр, являются величина минерализации и тип вод.

Скопления нефти и газа, как правило, ассоциируются с водами Cl–Ca и HCO_3^- –Na генетических типов (по классификации В.А. Сулина), характеризующимися преимущественно повышенной минерализацией [Карцев, 1989]. Гидрохимическая классификация В.А. Сулина была разработана специально для подземных вод нефтегазовых бассейнов. Автор выделил четыре генетических типа вод, отвечающих основным природным обстановкам их формирования и локализации в недрах. В соответствии с этой классификацией воды именуется не по преобладающему содержанию анионов и катионов, а на основании значений генетических коэффициентов, которые отражают нарастание в составе концентраций того или иного компонента. Так, к HCO_3^- –Na типу относятся воды с повышенным содержанием HCO_3^- , но при этом его концентрация в составе анионов не является доминирующей. Для вод, соответствующих Cl–Ca типу, характерно увеличение содержания Ca^{2+} по мере их метаморфизации. Происхождение пластовых вод Cl–Ca типа объясняют геохимической эволюцией седиментационных вод морского генезиса вследствие их метаморфизации под влиянием диагенетических и эпигенетических процессов [Барташевич и др., 1980; Карцев и др., 1992]. Происхождение же пластовых вод HCO_3^- –Na типа связывают с гидрохимическими инверсиями в разрезе осадочного бассейна, при этом причины образования таких инверсий до сих пор являются дискуссионными [Киреева, Всеволожский, 2013]. Отметим, что в условиях благоприятных для формирования и сохранения залежей углеводородов, наблюдается однородность типа и минерализации пластовых вод, тогда как в пределах гидрогеологически раскрытых структур минерализация пластовых вод и, соответственно, другие гидрогеохимические параметры могут значительно варьировать.

Величина минерализации вод, связанных с залежами нефти и газа, может варьировать в широком диапазоне значений. Например, минерализация пластовых вод Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения (Тюменская область, Россия) в разных водоносных комплексах изменяется от 3 до 21 г/л [Кошелев и др., 2014]. В то же время в пластовых водах нефтегазового бассейна Ordos (Китай) содержание растворенных солей достигает концентрации крепких рассолов – 268 г/л [Yu et al., 2020]. В ряде случаев высокая минерализация пластовых вод обеспечивается не только процессами их концентрирования и метаморфизации, но и растворением катагенетического галита, широко распространенного в породах коллекторов [Муляк и др., 2007].

В качестве косвенных показателей нефтегазоносности, отражающих характер гидрогеологической закрытости недр, используются также различные коэффициенты метаморфизации вод, позволяющие отличать воды глубинной циркуляции от вод поверхностного происхождения. Степень метаморфизации подземных вод определяется соответствующими значениями генетических коэффициентов – $r\text{Na}/r\text{Cl}$, $(r\text{Cl} - r\text{Na})/r\text{Mg}$ и $r\text{Ca}/r\text{Mg}$, где форма записи « rX » указывает на то, что концентрация какого-либо компонента X выражена в мг-экв/л. Как правило, при сильной метаморфизации подземных вод значения соотношений $(r\text{Cl} - r\text{Na})/r\text{Mg}$ и $r\text{Ca}/r\text{Mg}$ повышаются, тогда как величина $r\text{Na}/r\text{Cl}$, наоборот, снижается. Дополнительным показателем высокой степени гидрогеологической закрытости недр выступают пониженные значения Cl/Br относительно исходного соотношения в морской воде, где оно составляет около 300. Значения указанных генетических коэффициентов позволяют также выявить распространение в пласте-коллекторе инфильтрационных рассолов, образованных растворением галита. Для рассолов такого генезиса величина $r\text{Na}/r\text{Cl}$ составляет около 0.9–1.0, а величина Cl/Br – существенно больше 300 [Серебренникова, 2008].

В настоящее время при гидрогеохимических исследованиях нефтегазоносности широко применяются сведения об изотопном составе ($\delta^{18}\text{O}$, δD) вод, сопутствующих месторождениям нефти и газа. Эти данные позволяют определить генезис попутно добываемых жидкостей, а также оценить степень изоляции углеводородных залежей от разрушающего действия метеорных вод [Engle et al., 2020; McMahon et al., 2018]. Например,

по данным [McMahon et al., 2018], для пластовых вод нефтяных месторождений долины San Joaquin (Калифорния, США) изотопные показатели преимущественно демонстрируют обогащение кислородом-18 и обеднение дейтерием относительно стандарта морской воды (SMOW). В этой работе показано, что на формирование изотопного состава пластовых вод существенно влияют смешение с метеорными водами, а также диагенетические процессы – изотопный обмен с глинистыми минералами, в результате которого происходит обогащение вод кислородом-18 и обеднение дейтерием. Для месторождений Eagle Ford Group (Техас, США) были установлены аналогичные закономерности формирования изотопного состава пластовых вод [Engle et al., 2020]. Моделирование процессов изотопного фракционирования в системе «вода–порода» показало, что обогащение пластовых вод кислородом-18 является следствием изотопного обмена с глинистыми (сметит, иллит) и карбонатными (кальцит) минералами. Кроме того, было выявлено, что при взаимодействии с глинами пластовые воды обедняются по содержанию дейтерия. По данным [Engle et al., 2020], обогащение пластовых вод кислородом-18 возрастает с увеличением глубины их залегания, что обусловлено температурной зависимостью изотопного обмена вод с минералами водовмещающих пород. [Engle et al., 2020] отмечают, что изотопные исследования пластовых вод эффективны для идентификации вод, закачиваемых в залежь для поддержания пластового давления. Заметим, что при изучении обстановок формирования и закономерностей последующей эволюции пластовых вод интерес также могут представлять возможные корреляции между изотопными показателями и содержанием разных химических элементов.

Высокую информативность для оценки перспектив нефтегазоносности территории представляет содержание SO_4^{2-} в подземных водах. В пластовых водах нефтегазовых месторождений практически отсутствуют сульфат-ионы, тогда как по мере удаления от залежи насыщение вод сульфатами возрастает [Карцев, 1989]. Низкое содержание SO_4^{2-} в водах нефтяных и газовых месторождений связано с процессами восстановления сульфатов, протекающими при участии анаэробных бактерий в присутствии органического вещества [Порошин, Муляк, 2004]. Насыщенность пластовых вод сульфатами обычно оценивают с помощью коэффи-

циента сульфатности: $r\text{SO}_4 \cdot 100/r\text{Cl}$. При этом важно учитывать, что содержание SO_4^{2-} в водах ограничивается пределом растворимости сульфатсодержащих минералов, который зависит от химического состава вод и от термодинамических условий геохимической системы. Поэтому для более надежной оценки перспектив нефтегазоносности было предложено использовать такой параметр, как степень насыщенности вод сульфатами, который выражается формулой: $r\text{SO}_4 = 10800/r\text{Ca}$ [Барташевич и др., 1980]. Для оценки дефицита насыщения вод сульфатами расчетное значение, полученное по этой формуле, сравнивается с фактической концентрацией сульфат-ионов.

Процессы бактериального восстановления сульфатов оказывают влияние также на образование и накопление в пластовых водах значительных количеств H_2S и CO_2 [Порошин, Муляк, 2004]. Вследствие этого в водах нефтегазоносных районов наблюдаются повышенные концентрации HCO_3^- . Поэтому обогащение пластовых вод HCO_3^- рассматривают часто как показатель скопления в недрах газовых залежей [Новиков, 2017]. Проведенные в работе [Bowles et al., 2011] исследования микробной активности в осадочных отложениях холодных сипов Мексиканского залива показали, что анаэробное окисление углеводородов в кернах, насыщенных метаном, протекает с гораздо большей скоростью, чем в образцах, содержащих примеси нефти. Вероятно, это обусловлено разной интенсивностью протекания процессов окисления жидких и газообразных углеводородов в присутствии сульфатредуцирующих бактерий.

Необходимо отметить, что поисковая значимость содержания в водах HCO_3^- и SO_4^{2-} снижается в районах распространения эвапоритовых толщ, представленных карбонатными и сульфатными минералами. На многих месторождениях нефти и газа отмечается загипсованность пород коллекторов [Ханин, 1969]. Соответственно, растворение этих пород может приводить к значительному повышению концентраций SO_4^{2-} в пластовых водах. Кроме того, биохимический процесс сульфатредукции может быть ограничен физико-химическими условиями среды, неблагоприятными для жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий. Основными факторами, подавляющими процессы сульфатредукции, являются повышенная (выше 80–90 °С) температура и минерализация пластовых вод бо-

лее 100 г/л [Муляк и др., 2007]. В свою очередь, в «пустых» структурах из-за растворения карбонатных пород в подземных водах могут быть значительно повышены концентрации HCO_3^- , что может быть ошибочно проинтерпретировано как признак нефтегазоносности. Таким образом, концентрации HCO_3^- и SO_4^{2-} в подземных водах не всегда могут считаться надежными показателями наличия или отсутствия залежей углеводородов.

Показательными признаками наличия скоплений нефти и газа в недрах выступают повышенные концентрации аммония, йода, и брома в подземных водах [Смирнова, 2012; Özdemir, 2018; McMahon et al., 2018]. Считается, что наличие указанных компонентов в подземных водах генетически связано с углеводородами и органическим веществом в целом, что позволяет относить данные компоненты к прямым индикаторам нефтегазоносности [Карцев, 1989].

Обогащение подземных вод аммонием обусловлено процессами разложения и последующим переходом азоторганических компонентов нефтей в воды, контактирующие с залежами. В частности, для нефтегазовых месторождений Каспийского бассейна на территории вала Карпинского установлено, что содержание аммония в пластовых водах может зависеть от состава углеводородов [Смирнова, 2012]. Это объясняется здесь увеличением в нефтях азотных соединений с утяжелением углеводородной фракции: во фракциях до 200 °С азот присутствует в следовых концентрациях, а во фракциях выше 325 °С – достигает 1.5 %. Для обсуждаемых месторождений наиболее высокое содержание аммония наблюдается в приконтурных водах – до 120–150 мг/л, а в некоторых случаях и 200–300 мг/л, что в несколько раз превышает фоновый показатель на данной территории. Содержание аммония закономерно уменьшается по мере удаления от залежи – влияние углеводородов отмечается на расстоянии от 0.5 до 4 км [Смирнова, 2012]. Концентрации аммония в пластовых водах могут иметь и более высокие значения. Например, в подземных водах месторождения Belridge (Калифорния, США) они достигают 460 мг/л [McMahon et al., 2018]. При этом необходимо учитывать, что повышенные концентрации аммония в подземных водах могут быть связаны не только с процессами взаимодействия подземных вод с нефтью, но и с разложением органического вещества, заключенного в осадочных отложениях [McMahon et al., 2018].

Исследования закономерностей распределения йода в водах, сопутствующих углеводородным залежам, показывают, что основным источником поступления данного элемента в пластовые воды выступают богатые органическим веществом осадочные отложения морского генезиса [Özdemir, 2018]. Обогащение подземных вод йодом связывают с процессами преобразования органического вещества на различных стадиях литогенеза осадочных отложений, поскольку йод, являясь по своему происхождению биофильным элементом, входит в состав органических комплексов водовмещающих пород. Йод поступает в поровые воды уже на ранних стадиях диагенеза осадочных отложений при разложении органического вещества. По мере погружения осадков на глубину содержание йода в водах постепенно возрастает. В работе [Özdemir, 2018] отмечается, что наиболее существенное обогащение подземных вод йодом происходит на стадии термического созревания органического вещества. Анализ имеющихся данных для некоторых нефтегазовых месторождений обнаруживает достаточно широкий диапазон концентрации йода в пластовых водах – от 0.75 до 81 мг/л (рис. 1). Видно, что формирование пластовых вод соответствует модели смешения соленых вод и рассолов с пресными водами инфильтрационного генезиса. Кроме того, следует обратить внимание, что по соотношению концентраций хлора и йода воды нефтегазовых месторождений весьма сходны с водами грязевых вулканов.

С органическим веществом осадочных отложений может быть связана и значительная часть брома в пластовых водах. Возможность извлечения брома из комплекса органических соединений морских осадков в поровые воды была доказана экспериментальными исследованиями [Красинцева, 1968]. В ходе этих экспериментов установлено, что под влиянием повышенных температур и давления из морских осадков отжимаются растворы, обогащенные бромом. При этом отмечено, что концентрация брома в поровых водах коррелировала с содержанием органического углерода в осадочных отложениях. В связи с этим для вод нефтегазовых месторождений характерно существенное обогащение бромом относительно морской воды, т.е. пониженные значения отношения Cl/Br (рис. 2).

При оценке перспектив нефтегазоносности территории одной из важных задач является прогноз фазового состава залежей. Как

известно, тип исходной биомассы предопределяет не только генерационный потенциал органического вещества нефтематеринских пород, но и вид основных генерируемых продуктов – жидкость или газ [Чахмачев, Виноградова, 2003]. Прогноз фазового состояния углеводородных систем основывается на идентификации фациально-генетического типа органического вещества нефтематеринских толщ. Различают два основных типа керогена – аквагенный (сапропелевый, типы I и II) и террагенный (гумусовый, тип III). Согласно классификации, предложенной в работе [Тиссо, Вельте, 1981], кероген I типа генерируется преимущественно за счет водорослевых и микробных липидов; II типа – в результате отложения и накопления морских организмов; III типа – в основном из остатков наземной растительности. Кероген первого типа в пластовых условиях продуцирует газонефтяные залежи, кероген второго типа – преимущественно нефтяные скопления, а кероген третьего типа – углеводородные газы. Для получения информации о генетическом типе органического вещества нефтематеринских пород обычно применяют оптические и физико-химические исследования керогена. Альтернативой или дополнением к данным методам могут выступать и гидрогеохимические исследования пластовых вод.

В работе [Worden, 1996] была обнаружена связь между типом керогена нефтематеринских пород и соотношением концентраций йода и брома в пластовых водах. На основании этой связи в [Özdemir, 2018] по данным для пластовых вод нефтегазового бассейна юго-восточной Анатолии (Турция) была построена соответствующая дискриминационная диаграмма и показано, что преобладание в осадочном бассейне керогена второго типа приводит к более высоким концентрациям брома в пластовых водах, тогда как на концентрацию йода тип нефтематерин-

ской породы не оказывает заметного влияния. На этом основании отношение I/Br было предложено использовать для определения генетического потенциала нефтематеринских пород. Отметим, что применение диаграммы из [Özdemir, 2018] для прогнозирования типа углеводородов (нефти или газа) в бассейне показывает хорошую эффективность. Мы нанесли на диаграмму Özdemir имеющиеся данные для вод из разных нефтегазоносных районов России (рис. 3). Для рассматриваемых в настоящей работе пластовых вод нефтегазоносных районов соблюдается предполагаемая связь между отношением I/Br и типом извлекаемых углеводородов. Исключением выступают месторождения о. Сахалин, для которых такая связь соблюдается не всегда. Мы полагаем, что это может быть обусловлено аналитической ошибкой измерений I и Br в пластовых

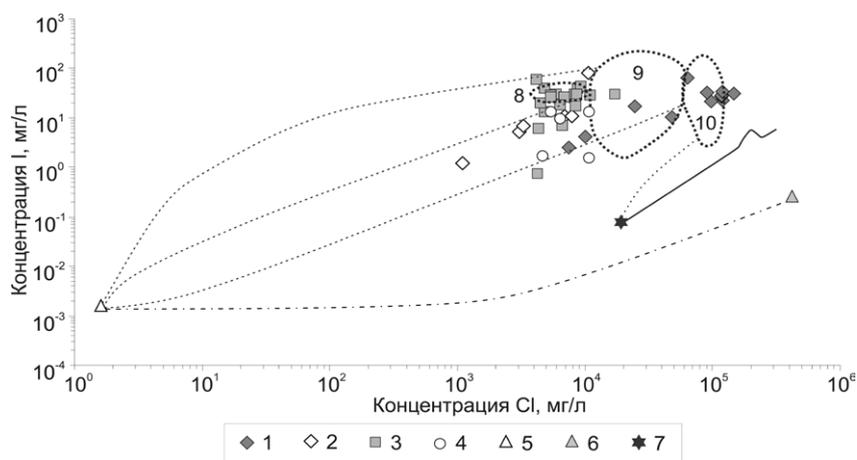


Рис. 1. Соотношение концентраций Cl и I в поверхностных и пластовых водах разных нефтегазоносных районов: 1 – пластовые воды Тимано-Печерской нефтегазовой области [Балашева, Фарносова, 2017; Зытнер, Чибисова, 2013]; 2 – пластовые воды Енисей-Хатангского регионального прогиба [Новиков, 2017]; 3 – пластовые воды нефтегазовых месторождений о. Сахалин [Григель, 1959; Цитенко, Евстафьева, 1959]; 4 – термоминеральные воды Дагинского месторождения (о. Сахалин) [Григель, 1959]; 5 – речные воды; 6 – галит; 7 – морская вода. Цифрами 8, 9, 10 обозначены области, отвечающие водам грязевых вулканов, соленым водам и рассолам соответственно [Boschetti et al., 2011]. Линиями обозначены наиболее распространенные гидрогеохимические процессы: сплошной линией – концентрирование морской воды, пунктирными – смешение вод различного генезиса, штрихпунктирной – растворение галита метеорными водами.

Fig. 1. The ratio of Cl and I concentrations in surface and formation waters of different oil and gas regions: 1 – formation waters of the Timan-Pechora oil and gas province [Balasheva, Farnosova, 2017; Zytner, Chibisova, 2013]; 2 – formation waters of the Yenisei-Khatanga regional trough [Novikov, 2017]; 3 – formation waters of oil and gas fields on Sakhalin Island [Grigel, 1959; Tsitenko, Evstafieva, 1959]; 4 – thermomineral waters of Daginsky deposit (Sakhalin Island) [Grigel, 1959]; 5 – river waters; 6 – halite; 7 – seawater. The numbers 8, 9, 10 designate the areas corresponding to the waters of mud volcanoes, salt waters and brines, respectively [Boschetti et al., 2011]. Lines indicate the most common hydrogeochemical processes: the solid line is the seawater evaporation, the dashed lines are the mixing of different genesis waters, the dash-dotted line is the halite dissolution by meteoric waters.

водах о. Сахалин, которые были выполнены еще в середине XX в. устаревшими методами химического анализа. Этот вопрос подробно рассматривается далее в статье.

Еще одним характерным компонентом вод, сопутствующих нефтяным и газовым залежам, является бор. Однако связь между концентрациями бора в подземных водах и наличием залежей нефти и газа в недрах неоднозначна. Это обусловлено тем, что основным источником поступления бора в подземные воды осадочных бассейнов выступают песчано-глинистые отложения морского генезиса, а ключевыми факторами, влияющими на перераспределение бора в системе «вода–порода», являются процессы адсорбции–десорбции и реакции перекристаллизации смектита в иллит [Williams et al., 2001a; Köster et al., 2019]. При этом в литературе [Williams et al., 2001b; Martos-Villa et al., 2020] есть сведения о том, что рассеянное органическое вещество, заключенное в осадочных отложениях, также может быть потенциальным источником поступления бора в подземные воды. В частности, утверждается, что термическое разложение керогена может способствовать повышению содержания растворенного бора в водах осадочных бассейнов, связанных со скоплениями углеводородов.

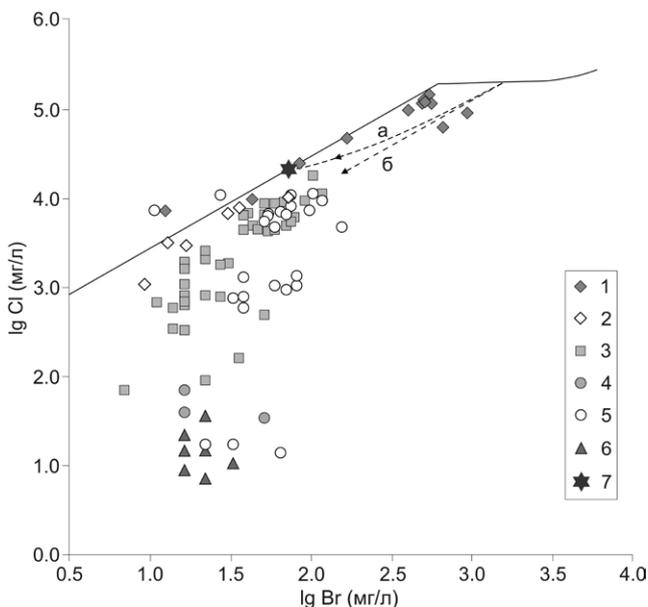


Рис. 2. Соотношение логарифмов концентраций Cl и Br в поверхностных и пластовых водах разных нефтегазоносных районов: 1 – пластовые воды Тимано-Печерской нефтегазовой области [Балашева, Фарносова, 2017; Зытнер, Чибисова, 2013]; 2 – пластовые воды Енисей-Хатангского регионального прогиба [Новиков, 2017]; 3 – пластовые воды нефтегазовых месторождений о. Сахалин [Григель, 1959; Цитенко, Евстафьева, 1959]; 4 – минеральные воды Паромайских источников (о. Сахалин) [Григель, 1959]; 5 – термоминеральные воды Дагинского месторождения (о. Сахалин) [Григель, 1959]; 6 – речные воды нефтегазоносных районов о. Сахалин [Григель, 1959], 7 – морская вода. Сплошной линией показано концентрирование морской воды, пунктирными – смешение рассолов с морской водой (а) и пресными водами (б).

Fig. 2. The ratio of logarithms of Cl and Br concentrations in surface and formation waters of different oil and gas regions: 1 – formation waters of the Timan-Pechora oil and gas province [Balasheva, Farnosova, 2017; Zytner, Chibisova, 2013]; 2 – formation waters of the Yenisei-Khatanga regional trough [Novikov, 2017]; 3 – formation waters of oil and gas fields on Sakhalin Island [Grigel, 1959; Tsitenko, Evstafieva, 1959]; 4 – mineral waters of the Paromay thermal springs (Sakhalin Island) [Grigel, 1959]; 5 – thermomineral waters of Daginsky deposit (Sakhalin Island) [Grigel, 1959]; 6 – river waters of oil and gas areas on Sakhalin Island [Grigel, 1959]; 7 – seawater. The solid line shows the seawater evaporation, the dashed lines show the mixing of brines with seawater (a) and mixing with fresh waters (b).

дочных бассейнов выступают песчано-глинистые отложения морского генезиса, а ключевыми факторами, влияющими на перераспределение бора в системе «вода–порода», являются процессы адсорбции–десорбции и реакции перекристаллизации смектита в иллит [Williams et al., 2001a; Köster et al., 2019]. При этом в литературе [Williams et al., 2001b; Martos-Villa et al., 2020] есть сведения о том, что рассеянное органическое вещество, заключенное в осадочных отложениях, также может быть потенциальным источником поступления бора в подземные воды. В частности, утверждается, что термическое разложение керогена может способствовать повышению содержания растворенного бора в водах осадочных бассейнов, связанных со скоплениями углеводородов.

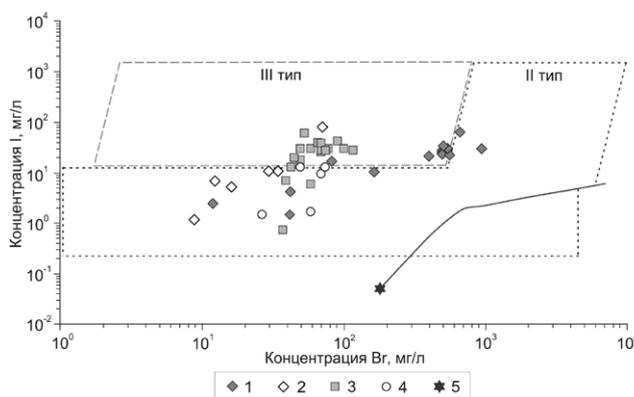


Рис. 3. Соотношения концентраций Br и I в поверхностных и пластовых водах разных нефтегазоносных районов, нанесенные на диаграмму из [Özdemir, 2018], которая отражает связь между типом керогена и соотношением I/Br в водах нефтегазовых месторождений. 1 – пластовые воды Тимано-Печерской нефтегазовой области [Балашева, Фарносова, 2017; Зытнер, Чибисова, 2013]; 2 – пластовые воды Енисей-Хатангского регионального прогиба [Новиков, 2017]; 3 – пластовые воды нефтегазовых месторождений о. Сахалин [Григель, 1959; Цитенко, Евстафьева, 1959]; 4 – термоминеральные воды Дагинского месторождения (о. Сахалин) [Григель, 1959]; 5 – морская вода. Пунктирными линиями показаны области, отвечающие указанным типам керогена; сплошной линией – концентрирование морской воды.

Fig. 3. The ratio of Br and I concentrations in surface and formation waters of different oil and gas regions plotted on a diagram from [Özdemir, 2019], that shows the relationship between type of kerogen and the I/Br ratio in the formation waters. 1 – formation waters of the Timan-Pechora oil and gas province [Balasheva, Farnosova, 2017; Zytner, Chibisova, 2013]; 2 – formation waters of the Yenisei-Khatanga regional trough [Novikov, 2017]; 3 – formation waters of oil and gas fields on Sakhalin Island [Grigel, 1959; Tsitenko, Evstafieva, 1959]; 4 – thermomineral waters of Daginsky deposit (Sakhalin Island) [Grigel, 1959]; 5 – seawater. The dotted lines show the areas corresponding to the indicated kerogen types; the solid line shows the seawater evaporation.

Однако необходимо учитывать, что температурные условия, при которых проходит перекристаллизация смектита в иллит, совпадают с температурами нефтегазогенерации. Высокие концентрации бора в грязевулканических водах (порядка 10^2 мг/л) объясняют чаще всего катагенетической трансформацией глинистых минералов. Заметим, что в подземных водах, сопутствующих нефтегазовым залежам, содержание бора может изменяться в широком диапазоне значений. Например, в пластовых водах Енисей-Хатангского прогиба концентрации бора варьируют от 0.25 до 60 мг/л [Новиков, 2017]. Повышенные концентрации бора в пластовых водах могут сохраняться на расстоянии 500–1000 м от залежи [Смирнова, 2012]. Таким образом, обогащение подземных вод бором следует рассматривать не только как показатель, отражающий диагенетические преобразования осадочных отложений, но и как результат термического созревания органического вещества и нефтегазогенерации.

Исследования подземных вод, связанных с месторождениями нефти и газа, показывают, что вокруг залежей углеводородов могут формироваться геохимические аномалии редких и рассеянных элементов (например, V, Ni, Cr, Cu, Co, Mo, Sn, Pb и др.). Эти аномалии, по мнению [Карцев, 1989], можно использовать в качестве косвенных гидрохимических показателей нефтегазоносности. Обогащение приконтурных вод такими элементами происходит в результате их взаимодействия не только с водовмещающими породами, но и непосредственно с самими углеводородами. Последние в своем составе содержат широкий спектр металлов, особенно редкоземельные элементы, что было доказано экспериментальными исследованиями [Akinlua, Smith, 2010]. Связь между керогеном и концентрациями Cu и V в пластовых водах месторождения Tuscaloosa Marine Shale (США) отмечается также в работе [Hoffmann, Borrok, 2020]. При этом необходимо учитывать возможность поступления редких металлов в подземные воды, сопутствующие нефтегазовым залежам, из других источников, никак не связанных с процессами нефтегазообразования. Например, в микрокомпонентном составе попутно добываемых вод месторождения Оймаша (Казахстан) наблюдаются аномально высокие концентрации таких металлов, как Li, Rb, Cs, Sr, поступление которых связывают с процессами дегазации более глубоких горизонтов, где развиты гранитные интрузии [Ларичев и др., 2020].

Благодаря развитию новых высокочувствительных химико-аналитических методов (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой), в настоящее время становится доступным определение в пластовых водах содержания редкоземельных элементов (РЗЭ). Однако такие исследования представляют собой нетривиальную аналитическую задачу, поскольку определение микрокомпонентного состава пластовых вод может быть затруднено влиянием матричных эффектов, вызванных повышенной минерализацией вод, а также присутствием растворенных углеводородных соединений. Исследования содержания РЗЭ в подземных водах, связанных с месторождениями нефти и газа, показывают, что для них характерна положительная европиевая аномалия при нормировании к североамериканскому сланцу (NASC) [Nye et al., 2017] и хондриту [Новиков и др., 2019]. Кроме того, в работе [Nye et al., 2017] выявлено, что пластовые воды проявляют небольшую отрицательную цериевую аномалию при нормировании к NASC. При нормировании содержания РЗЭ на кларк морской воды профиль приобретает несколько другой вид – положительная европиевая аномалия сохраняется, но при этом аномалия церия становится положительной и появляется небольшая положительная аномалия гадолиния. Авторы работы [Nye et al., 2017] полагают, что формирование аномалий относительно NASC отражает взаимодействие пластовых вод с водовмещающими породами, в результате которого Eu из вмещающих пород переходит в водный раствор, а Ce, наоборот, поглощается вмещающими породами.

Продукты трансформации углеводородов в подземных водах помимо поискового значения представляют интерес как потенциальный источник загрязнения гидросферы. Исследования естественной миграции нефти в соседние водоносные горизонты и на участках аварийных разливов нефтепродуктов показывают, что деструкция углеводородов вызывает существенные изменения гидрогеохимических показателей грунтовых вод. Процессы деградации углеводородов приводят к образованию в грунтовых водах шлейфов нефтяных метаболитов, идентификация которых позволяет устанавливать масштабы загрязнения, а также прогнозировать его дальнейшее распространение [Путилина и др., 2019]. Собственно, по этим же самым признакам можно судить и о наличии естественных просачива-

ний нефти, т.е. использовать их для поиска углеводородных месторождений. Количество образующихся в водах метаболитов зависит от развития окислительно-восстановительных условий, наличия конечных акцепторов электронов, а также от типа исходных углеводородов. Исследованиями грунтовых вод, загрязненных нефтепродуктами, локализованных у источника загрязнения, выявлено снижение концентраций растворенного кислорода, NO_3^- , SO_4^{2-} при естественной биодеградации углеводородов. В то же время содержание растворенных в водах CO_2 и CH_4 , а также HCO_3^- , Mn, Fe в этой области увеличивается [Guo et al., 2020; Chen et al., 2010; Marić et al., 2019]. Кроме того, по мере удаления от очага загрязнения в грунтовых водах снижается содержание органических загрязнителей (бензола, толуола, этилбензола, ксилола), понижается pH вод и окислительно-восстановительный потенциал. В работе [Marić et al., 2019] особо отмечается, что микробиологическая активность на участке деградации углеводородов способствует развитию процессов выветривания алюмосиликатных пород, в результате чего грунтовые воды обогащаются SiO_2 и Al.

Гидрогеохимические показатели контроля разработки углеводородных месторождений

Исследования химического состава пластовых вод проводятся не только для выявления индикаторов нефтегазоносности территории, но и для оперативного контроля разработки месторождений нефти и газа. Гидрогеохимическое сопровождение разработки углеводородных месторождений способствует решению ряда важных практических задач в целях оптимизации процесса извлечения нефтегазовой продукции и предотвращения рисков возникновения неблагоприятных явлений, осложняющих геолого-промысловые работы. Гидрохимические исследования позволяют осуществлять прогноз обводнения продуктивных пластов; устанавливать генезис вод, извлекаемых совместно с продукцией добывающих скважин, и долевое соотношение в них пластовых и закачиваемых вод; производить оценку взаимосвязей нагнетательных и добывающих скважин; отслеживать направления и скорости перемещения пластовых и закачиваемых вод; контролировать качество проведенных геолого-технических мероприятий и т.д. [Муляк и др., 2007].

На начальных стадиях разработки месторождений одной из главных задач является прогноз обводнения продуктивных пластов, который основывается не только на замерах дебита водопроявлений в скважинах, но и на последующих химико-аналитических исследованиях вод, добываемых совместно с углеводородами. Важным вопросом при этом выступает идентификация генетических типов попутно извлекаемых вод, поскольку в процессе освоения месторождений совместно с извлекаемой продукцией могут поступать полигенные жидкости, состоящие из смеси пластовых, закачиваемых, конденсатогенных, технических и других вод [Муляк и др., 2007]. В большинстве случаев попутно добываемые воды формируются смешением вод, закачиваемых для искусственного поддержания пластового давления в нефтяных залежах, и остаточных пластовых вод. Для поддержания давления в продуктивных пластах чаще всего используются пресные воды поверхностных водоемов, а в некоторых случаях морская вода, если разрабатываемое месторождение располагается на шельфе или в прибрежной зоне. В связи с этим для определения генезиса попутно добываемых вод наиболее информативны величина минерализации и соотношения определенных компонентов химического состава (генетические коэффициенты). Нередко в качестве основного диагностического показателя попутно добываемых вод используется такой параметр, как плотность водного раствора, который позволяет оперативно выявить изменения минерализации извлекаемых вод и таким образом получить первые сведения об их генетической природе. Наряду с уровнем минерализации пластовых вод отслеживаются значения соотношений $r\text{Na}/r\text{Cl}$ и Cl/Br , которые, как известно, существенно различаются для вод разных генетических типов, что дает возможность установить инфильтрацию вод из внешних источников [Кошелев и др., 2014]. Кроме того, как уже упоминалось выше, пластовые воды нефтегазовых месторождений практически не содержат в своем составе SO_4^{2-} , поэтому повышение значения коэффициента сульфатности вод в процессе разработки месторождения также будет указывать на поступление в систему вод иного генезиса. Дополнительно для определения генезиса попутно добываемых растворов привлекаются сведения о содержании специфических микрокомпонентов [Муляк и др., 2007].

Важное значение имеет не только идентификация разных типов вод в составе попутно добываемых жидкостей, но и их долевое соотношение, которое позволяет, например, оценить степень участия нагнетаемых вод в вытеснении нефти. Как правило, соотношение смешивающихся вод разного генезиса определяется по химическому составу этих вод посредством линейной пропорции. Однако необходимо учитывать, что при смешении пластовых и закачиваемых вод происходит их химическое взаимодействие между собой, а также с породами коллектора. Вследствие возникающего при этом смещения ионных равновесий развиваются процессы осаждения и растворения минеральных солей в пластовых условиях, что может приводить к изменению фильтрационных свойств пород коллекторов. А это, в свою очередь, способствует как преждевременному обводнению добываемой продукции, так и, наоборот – кольматации пород коллекторов и скважинного оборудования.

Кольматация является распространенной проблемой при разработке углеводородных месторождений. Солеотложение в коллекторах, как правило, происходит из-за несовместимости состава закачиваемых вод с исходными пластовыми водами, в результате чего развивается пересыщение вод определенными минералами, выпадающими в осадок при данных условиях. Например, при разработке Осташковичского месторождения (Беларусь) для поддержания пластового давления в залежь нагнетались воды с высокой минерализацией (около 100 г/л). В итоге в стволах добывающих скважин и на промысловом оборудовании наблюдалось развитие отложений галита [Муляк и др., 2007]. Для решения данной проблемы на участках, в пределах которых солеобразование было наиболее выраженным, проводились закачки пресных вод. На образование солей в пластовых условиях также могут оказывать влияние процессы катионного обмена между породами коллектора и закачиваемыми водами. Например, на месторождении Белый Тигр (Вьетнам) закачка морской воды в пласт привела к ионному обмену Na^+ и Mg^{2+} из воды на Ca^{2+} из кальцита (CaCO_3) и ломонита ($\text{Ca}(\text{Si}_4\text{Al}_2)\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), которые содержались в породах коллектора [Лехов, Киреева, 2019]. Это вызвало существенное увеличение концентрации Ca^{2+} в попутно добываемых водах и привело к отложению ангидрита (CaSO_4) в пластовых условиях. Как следствие, в кол-

лекторах из-за заполнения трещин ангидритом снизилась проницаемость фильтрационных потоков, что явилось причиной снижения объемов добычи нефти.

Таким образом, для организации рациональной системы поддержания пластового давления методом заводнения для каждого месторождения обязательно рассчитывается совместимость закачиваемых вод с пластовыми водами и литологическим составом водовмещающих пород. Для прогнозирования изменений химического состава пластовых вод и выпадения минеральных солей в пластовых условиях применяется термодинамическое моделирование физико-химических процессов при различных условиях эксплуатации месторождения.

Исследования гидрогеохимических условий разработки углеводородных месторождений помогают также эффективно решать задачи по отслеживанию направлений и скоростей перемещения нагнетаемой в пласт воды, поскольку воды, закачиваемые для поддержания пластового давления, существенно отличаются по химическому составу от исходных пластовых рассолов [Муляк и др., 2007]. В настоящее время активно развивается метод трассирования фильтрационных потоков различными химическими индикаторами [Winniford, Dunkle, 2020]. Принцип данного метода заключается в добавлении в нагнетаемые воды растворов индикаторов для последующего отбора проб воды из окружающих добывающих скважин и определения в них наличия и объема трассирующего материала. Метод индикаторных исследований позволяет решать многие производственные вопросы: устанавливать положения водонефтяных контактов, отслеживать направления движений нагнетаемых вод для предотвращения их преждевременного прорыва в добывающие скважины, выявлять зоны обводнения и зоны, не охваченные воздействием закачиваемых вод, выявлять гидродинамические связи между нагнетательными и добывающими скважинами, управлять распределением нагнетаемых потоков. В качестве индикаторов перемещения пластовых вод используются естественные и искусственные радиоактивные элементы, химические соединения, растворы красителей [Winniford, Dunkle, 2020]. Трассирование фильтрационных потоков радиоактивными метками ограничено из-за их высокой экологической опасности. Наиболее широко применяется при отслеживании фильтрационных потоков радиоактивный изо-

топ водорода – тритий. Сегодня в качестве трассирующих индикаторов вместо опасных химических и радиоактивных веществ рекомендуется использовать природные стабильные изотопы, присутствующие в составе нагнетаемых вод, такие как кислород-18, дейтерий, стронций-87, углерод-13 [Serres-Piole et al., 2012; Winniford, Dunkle, 2020].

Гидрогеохимические исследования в нефтегазоносных районах о. Сахалин

Рассматриваемые в данной работе гидрогеохимические методы поиска и разработки месторождений углеводородов активно применяются как самостоятельно, так и в сочетании с другими методами геологоразведки по всему миру [Akstinat, 2019; Chongxi, Xueming, 1991; Engle et al., 2020; Hoffmann, Borrok, 2020; Sun, Xie, 2014]. Однако в России эти методы далеко не везде широко используются. В частности, на о. Сахалин, где сконцентрированы крупнейшие запасы нефти и газа в России, исследования по оценке перспектив нефтегазоносности гидрогеохимическими методами практически не проводились после 50–70-х гг. XX в. [Цитенко, Евстафьева, 1959; Григель, 1959]. В настоящее время на о. Сахалин и прилегающем шельфе открыто более 70 месторождений нефти и газа [Боровиков, 2008; Харахинов и др., 2015], многие из которых находятся на стадии разведки. Это свидетельствует об актуальности проведения соответствующих гидрогеохимических исследований в рассматриваемом регионе.

По результатам гидрогеохимических исследований нефтегазоносных районов о. Сахалин советского периода [Цитенко, Евстафьева, 1959; Григель, 1959], пластовые воды в регионе представлены $\text{HCO}_3\text{-Na}$, Cl-Ca и Cl-Mg типами (по классификации В.А. Сулина). Они имеют относительно высокую минерализацию, которая, как правило, не превышает соленость морских вод. Для пластовых вод о. Сахалин характерно повышенное содержание типичных для нефтегазоносных областей микрокомпонентов – аммония, йода, бора и брома. Отметим, что наряду с данными о химическом составе пластовых вод в рассматриваемых материалах [Цитенко, Евстафьева, 1959; Григель, 1959] содержатся сведения о составе вод рек, озер и минеральных источников, расположенных в пределах тех геологических структур, которые исследуются на нефть и газ. Эти сведения обычно также используются для оценки перспектив нефтегазоносности. При этом

обращает на себя внимание тот факт, что концентрации брома в водах поверхностных водоемов и минеральных источников здесь часто соизмеримы с концентрациями брома в пластовых водах. При том, что общая минерализация у поверхностных вод, как правило, на 2–3 порядка ниже, чем у пластовых. По этим определениям, например, концентрации брома в пластовых водах Катанглинского месторождения достигают 51 мг/л, Паромайского – 75 мг/л, Охинского – 91 мг/л, Эхабинского месторождения – 117 мг/л. В речных водах содержание брома находится в диапазоне от 16 до 32 мг/л; в минеральных водах Паромайских источников – до 50 мг/л, а в водах Дагинских источников – до 155 мг/л. Как следствие, для вод поверхностных водоемов и минеральных источников получаются значения отношения Cl/Br , которых не может быть в реальности, – от десятых долей до первых единиц (рис. 2).

Мы полагаем, что представленные в работах [Цитенко, Евстафьева, 1959; Григель, 1959] результаты определений содержания брома (и, возможно, других водорастворенных компонентов) следует считать сомнительными. Это, вероятно, обусловлено большой аналитической ошибкой измерений, выполненных методами химического анализа, которые на сегодняшний день можно считать устаревшими. Наши исследования химического состава вод Дагинских термоминеральных источников, проведенные с помощью современных химико-аналитических методов (высокоэффективная жидкостная хроматография), показали, что содержание брома в них, как правило, составляет 2–10 мг/л. А соотношение Cl/Br по результатам наших измерений лежит преимущественно в диапазоне 250–450, что близко к аналогичному соотношению для морской воды. Это хорошо согласуется с тем фактом, что Дагинское термоминеральное месторождение территориально приурочено к прибрежной части Ныйского залива. Отметим также, что результаты современных исследований физико-химических параметров Паромайских термальных источников [Жарков и др., 2019] также демонстрируют существенные отличия содержаний брома от данных из материалов [Цитенко, Евстафьева, 1959; Григель, 1959]. Таким образом, актуальным является продолжение и расширение гидрогеохимических исследований нефтегазоносных районов о. Сахалин с помощью современных высокочувствительных и прецизионных методов химического анализа. Очевидно также,

что необходим критический пересмотр данных химико-аналитических определений, полученных в середине прошлого века. Ошибки в определении химического состава поверхностных и подземных вод могут приводить к ложным выводам при оценке нефтегазоносности исследуемой территории.

Заключение

Проблема повышения эффективности поиска и разработки месторождений нефти и газа, особенно в условиях существенного нарастания глубин поиска, а также необходимости вовлечения в разработку остаточных запасов углеводородов, в настоящее время приобретает все большую значимость и актуальность. В этой связи гидрогеохимические методы поиска и разработки углеводородных месторождений, характеризующиеся оперативностью, эффективностью и относительно низкой стоимостью, имеют перспективы для использования в нефтегазовой отрасли. Безусловно, наибольшая эффективность прогноза нефтегазоносности территории и контроля за разработкой месторождений достигается при комплексировании гидрогеохимических методов с газогеохимическими, геофизическими и традиционными геологическими методами. Однако гидрогеохимические методы позволяют и автономно решать большой спектр практических задач, связанных с поиском нефтегазовых месторождений, оптимизацией процессов извлечения нефти и газа, предотвращением возникновения неблагоприятных техногенных явлений при эксплуатации залежи.

Анализ имеющихся в литературе данных показал, что подземные воды, связанные с месторождениями нефти и газа, имеют специфический химический состав, который определяется целым рядом факторов – литолого-минералогическими особенностями водовмещающих горных пород, интенсивностью взаимодействия залежи с окружающими водами,

фазовым составом и химическими свойствами углеводородов и т.д. Наиболее характерными геохимическими признаками подземных вод, сопутствующих углеводородным залежам, являются высокая минерализация, $\text{Cl}-\text{Ca}$ и HCO_3-Na типы вод (по классификации В.А. Сулина), низкая концентрация сульфат-ионов и повышенное содержание гидрокарбонат-ионов, аммония, йода, бора и брома. Развитие высокочувствительных методов химико-аналитических исследований способствует внедрению в геолого-промысловую практику, помимо традиционно используемых показателей нефтегазоносности, дополнительных гидрогеохимических данных. К ним относится прежде всего содержание стабильных изотопов, редких и рассеянных элементов в составе пластовых вод (включая РЗЭ). Кроме того, необходим пересмотр результатов, полученных устаревшими методами аналитической химии несколько десятилетий назад, что было показано нами на примере нефтегазоносных районов на севере о. Сахалин.

Исходя из анализа литературы, отдельно взятый гидрогеохимический показатель может зависеть от действия нескольких факторов, не все из которых обусловлены процессами генерации, миграции и аккумуляции углеводородов. В этой связи использование одного показателя может иметь низкую информативность или вовсе приводить к ложным выводам. Наибольшая эффективность гидрогеохимических исследований в нефтегазовой практике достигается при комплексном использовании различных показателей. При этом для каждого нефтегазоносного региона, вероятно, необходимо подбирать свой – наиболее информативный – комплекс (набор) гидрогеохимических показателей. Кроме того, рабочие диапазоны значений рассматриваемых гидрогеохимических индикаторов могут различаться в разных регионах, т.е. комплекс выбранных показателей должен калиброваться отдельно для каждой нефтегазоносной области.

Список литературы

1. Балашова Е.Ю., Фарносова Е.Н. 2017. Анализ состава и перспективы переработки попутных нефтяных вод и пластовых вод. *Успехи в химии и химической технологии*, 31(5): 76–78.
2. Барташевич О.В., Зорькин Л.М., Зубарев С.Л., Карус Е.В., Лопатин Н.В., Могилевский Г.А., Петухов А.В., Стадник Е.В., Старобинец И.С., Строганов В.А., Ягодкин В.В. 1980. *Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений*. М.: Недра, 300 с.
3. Боровиков И.С. 2008. Состояние фонда месторождений нефти и газа территорий Дальневосточного региона. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 3: 1–10.
4. Вассоевич Н.Б. 1986. *Избранные труды. Геохимия органического вещества и происхождение нефти*. М.: Наука, 368 с.

5. Григель Н.М. **1959**. *Характеристика и происхождение пластовых вод нефтеносных районов Северного Сахалина*: прил. к отчету о НИР «Результаты химического анализа вод нефтеносных районов Северного Сахалина». Оха: Сах. отд-ние ВНИГРИ, т. 2, 77 с. Инв. № 1369ф (Фонды ИМГиГ ДВО РАН).
6. Жарков Р.В., Козлов Д.Н., Ершов В.В., Сырбу Н.С., Никитенко О.А., Устюгов Г.В. **2019**. Паромайские термальные источники острова Сахалин: современное состояние и перспективы использования. *Геосистемы переходных зон*, 3(4): 428–437. <https://doi.org/10.30730/2541-8912.2019.3.4.428-437>
7. Зорькин Л.М. **2008**. Генезис газов подземной гидросферы (в связи с разработкой методов поиска и залежей углеводородов). *Геоинформатика*, 1: 45–53.
8. Зытнер Ю.И., Чибисова В.С. **2013**. Гидрогеологические критерии прогноза нефтегазоносности северных районов Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 8(3): 1–19. https://doi.org/10.17353/2070-5379/35_2013
9. Карцев А.А. **1989**. *Воды нефтяных и газовых месторождений СССР*. М.: Недра, 382 с.
10. Карцев А.А., Вагин С.Б., Шугрин В.П. **1992**. *Нефтегазовая геология*. М.: Недра, 208 с.
11. Киреева Т.А., Всеволожский В.А. **2013**. Инверсионные гидрокарбонатно-натриевые воды как показатель нефтегазоносности глубоких частей геологического разреза. *Глубинная нефть*, 1(2): 234–245.
12. Кошелев А.В., Ли Г.С., Катаева М.А. **2014**. Оперативный гидрохимический контроль за обводнением пластовыми водами объектов разработки Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения. *Вести газовой науки: науч.-техн. сб.*, 3(19): 106–115.
13. Красинцева В.В. **1968**. *Гидрогеохимия хлора и брома*. М.: Наука, 196 с.
14. Ларичев В.В., Попков В.И., Попков И.В. **2020**. Гидрохимический облик пластовых вод месторождения Оймаша. *Геология, география и глобальная энергия*, 2(77): 51–59.
15. Лехов А.В., Киреева Т.А. **2019**. Кольматация пород-коллекторов при эксплуатации нефтяных месторождений в результате катионного обмена. *Вестник Московского университета. Серия 4, Геология*, 6: 59–67.
16. Муляк В.В., Порошин В.Д., Гаттенбергер Ю.П., Абукова Л.А., Леухина О.И. **2007**. *Гидрохимические методы анализа и контроля разработки нефтяных и газовых месторождений*. М.: ГЕОС, 245 с.
17. Новиков Д.А. **2017**. Гидрогеологические предпосылки нефтегазоносности западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба. *Геодинамика и тектонофизика*, 8(4): 881–901. <https://doi.org/10.5800/GT-2017-8-4-0322>
18. Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. **2019**. Содержание редкоземельных элементов в подземных водах верхнеюрских отложений Верх-Тарского нефтяного месторождения (Западная Сибирь). *Интерэкспо ГЕО-Сибирь*, 2(1): 141–148. <https://doi.org/10.33764/2618-981X-2019-2-1-141-148>
19. Порошин В.Д., Муляк В.В. **2004**. *Методы обработки и интерпретации гидрогеохимических данных при контроле разработки нефтяных месторождений*. М.: Недра, 220 с.
20. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. **2019**. Шлейф нефтяных метаболитов в подземных водах: формирование, эволюция, токсичность. *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология*, 1: 38–45. <https://doi.org/10.31857/s0869-78092019138-45>
21. Серебренникова О.В. **2008**. *Геохимические методы при поиске и разведке месторождений нефти и газа*. Ханты-Мансийск: РИЦ ЮГУ, 172 с.
22. Смирнова Т.С. **2012**. Микрокомпоненты пластовых вод как показатель оценки нефтегазоносности локальных структур Каспийского моря. *Геология, география и глобальная энергия*, 2(45): 212–221.
23. Тиссо Б., Вельте Д. **1981**. *Образование и распространение нефти и газа*. М.: Мир, 501 с.
24. Ханин А.А. **1969**. *Породы-коллекторы нефти и газа и их изучение*. М.: Недра, 368 с.
25. Харахинов В.В., Астафьев Д.А., Калита М.А., Корчагин О.А., Игнатова В.А., Наумова Л.А. **2015**. Возможности открытия новых месторождений углеводородов на шельфах Сахалина и Западной Камчатки. *Вести газовой науки: науч.-техн. сб.*, 2(22): 21–35.
26. Цитенко Н.Д., Евстафьева В.И. **1959**. *Характеристика и происхождение пластовых вод нефтеносных районов Северного Сахалина*: отчет о НИР. Оха: Сах. отд-ние ВНИГРИ, т. 1, 309 с. Инв. № 1369ф (Фонды ИМГиГ ДВО РАН).
27. Чахмачев В.А., Виноградова Т.Л. **2003**. Геохимические показатели фашиально-генетических типов исходного органического вещества. *Геохимия*, 5: 554–560.
28. Akinlua A., Smith R.M. **2010**. Subcritical water extraction of trace metals from petroleum source rock. *Talanta*, 81(4–5): 1346–1349. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.029>
29. Akstinat M. **2019**. Chemical and physicochemical properties of formation waters of the oil and gas industry. *J. of Hydrology*, 578: 124011, 14 p. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124011>
30. Boschetti T., Toscani L., Shouakar-Stash O., Iacumin P., Venturelli G., Mucchino C., Frappe S.K. **2011**. Salt Waters of the Northern Apennine Foredeep Basin (Italy): Origin and Evolution. *Aquatic Geochemistry*, 17: 71–108. <https://doi.org/10.1007/s10498-010-9107-y>

31. Boschetti T., Angulo B., Cabrera F., Vasquez J., Montero R.L. **2016**. Hydrogeochemical characterization of oilfield waters from southeast Maracaibo Basin (Venezuela): Diagenetic effects on chemical and isotopic composition. *Marine and Petroleum Geology*, 73: 228–248. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.02.020>
32. Bowles M.W., Samarkin V.A., Bowles K.M., Joye S.B. **2011**. Weak coupling between sulfate reduction and the anaerobic oxidation of methane in methane-rich seafloor sediments during ex situ incubation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2): 500–519. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.043>
33. Chen K.-F., Kao C.-M., Chen C.-W., Surampalli R.Y., Lee M.-S. **2010**. Control of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater by intrinsic and enhanced bioremediation. *J. of Environmental Sciences*, 22(6): 864–871.
34. Chongxi L., Xueming W. **1991**. Near surface hydrogeochemical exploration for oil and gas in China. *J. of Southeast Asian Earth Sciences*, 5(1–4): 313–316. [https://doi.org/10.1016/0743-9547\(91\)90041-U](https://doi.org/10.1016/0743-9547(91)90041-U)
35. Engle M.A., Doolan C.A., Pitman J.A., Varonka M.S., Chenault J., Orem W.H., McMahon P.B., Jubb A.M. **2020**. Origin and geochemistry of formation waters from the lower Eagle Ford Group, Gulf Coast Basin, south central Texas. *Chemical Geology*, 550: 119754, 12 p. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119754>
36. Grasby S.E., Chen Z., Dewing K. **2012**. Formation water geochemistry of the Sverdrup Basin: Implications for hydrocarbon development in the High Arctic. *Applied Geochemistry*, 27(8): 1623–1632. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.04.001>
37. Guo Y., Wen Z., Zhang C., Jakada H. **2020**. Contamination and natural attenuation characteristics of petroleum hydrocarbons in a fractured karst aquifer, North China. *Environmental Science and Pollution Research*, 27: 22780–22794. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08723-2>
38. Hoffmann A.A., Borrok D.M. **2020**. The geochemistry of produced waters from the Tuscaloosa Marine Shale, USA. *Applied Geochemistry*, 116: 104568, 10 p. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104568>
39. Marić N., Štrbački J., Mrazovac Kurilić S., Beškoski V.P., Nikić Z., Ignjatović S., Malbašić J. **2019**. Hydrochemistry of groundwater contaminated by petroleum hydrocarbons: the impact of biodegradation (Vitanovac, Serbia). *Environmental Geochemistry and Health*, 42: 1921–193. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00462-9>
40. Martos-Villa R., Mata M.P., Williams L.B., Nieto F., Rey X.A., Sainz-Diaz C.I. **2020**. Evidence of hydrocarbon-rich fluid interaction with clays: Clay mineralogy and boron isotope data from Gulf of Cadiz Mud Volcano sediments. *Minerals*, 10(8): 1–25. <https://doi.org/10.3390/min10080651>
41. McMahon P.B., Kulongoski J.T., Vengosh A., Cozzarelli I.M., Landon M.K., Kharaka Y.K., Gillespie J.M., Davis T.A. **2018**. Regional patterns in the geochemistry of oil-field water, southern San Joaquin Valley, California, USA. *Applied Geochemistry*, 98: 127–140. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.09.015>
42. Köster M.H., Williams L.B., Kudejova P., Gilg H.A. **2019**. The boron isotope geochemistry of smectites from sodium, magnesium and calcium bentonite deposits. *Chemical Geology*, 510(2): 166–187. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.035>
43. Nye C.W., Quillinan S., Neupane G., McLing T. **2017**. Aqueous rare earth element patterns and concentration in thermal brines associated with oil and gas production. In: *Forty Second Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, 13–15 February 2017, Stanford, California, USA*. New York: Curran Assoc., Inc., 11 p.
44. Özdemir A. **2018**. Iodine-rich waters of Turkey and oil & gas potential of the onshore. *J. of Sustainable Engineering Applications and Technological Developments*, 1(2): 103–150.
45. Rachinsky M.Z., Kerimov V.Y. **2015**. *Fluid dynamics of oil and gas reservoirs*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; Salem, Massachusetts: Scrivener Publ. LLC, 613 p. <https://doi.org/10.1002/9781118999004>
46. Serres-Piole C., Preud'homme H., Moradi-Tehrani N., Allanic C., Jullia H., Lobinski R. **2012**. Water tracers in oilfield applications: Guidelines. *J. of Petroleum Science and Engineering*, 98–99: 22–39. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.08.009>
47. Sun Z., Xie X. **2014**. Nationwide oil and gas geochemical exploration program in China. *J. of Geochemical Exploration*, 139: 201–206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.09.004>
48. Williams L.B., Hervig R.L., Holloway J.R., Hutcheon I. **2001a**. Boron isotope geochemistry during diagenesis. Pt I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11): 1769–1782. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00557-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00557-9)
49. Williams L.B., Hervig R.L., Wieser M.E., Hutcheon I. **2001b**. The influence of organic matter on the boron isotope geochemistry of the gulf coast sedimentary basin, USA. *Chemical Geology*, 174(4): 445–461. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00289-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00289-8)
50. Winniford W., Dunkle M.N. **2020**. Tracers for oil and gas reservoirs. In: *Analytical Techniques in the Oil and Gas Industry for Environmental Monitoring*. New York: John Wiley & Sons. 329–345.
51. Worden R.H. **1996**. Controls on halogen concentrations in sedimentary formation waters. *Mineralogical Magazine*, 60(399): 259–274. <https://doi.org/10.1180/minmag.1996.060.399.02>
52. Yu H., Wang Z., Rezaee R., Zhang Y., Nwideo L.N., Liu X., Verrall M., Stefan I. **2020**. Formation water geochemistry for carbonate reservoirs in Ordos basin, China: Implications for hydrocarbon preservation by machine learning. *J. of Petroleum Science and Engineering*, 185: 106673. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106673>

References

1. Balashova E.Y., Farnosova E.N. **2017**. Analysis of the composition and prospects of processing of associated petroleum and stratal waters. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii = J. Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 31(5): 76–78. (In Russ.).
2. Bartashevich O.V., Zor'kin L.M., Zubarev S.L., Karus E.V., Lopatin N.V., Mogilevskiy G.A., Petukhov A.V., Stadnik E.V., Starobinets I.S., Stroganov V.A., Yagodkin V.V. **1980**. *Geokhimicheskie metody poiskov neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy [Geochemical methods of exploration for oil and gas fields]*. Moscow: Nedra, 300 p. (In Russ.).
3. Borovikov I.S. **2008**. Funds of oil and gas fields on the territory of the Far Eastern region. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika = Petroleum Geology – Theoretical and Applied Studies*, 3: 1–10. (In Russ.).
4. Vassoevich N.B. **1986**. *Geokhimiya organicheskogo veshchestva i proiskhozhdenie nefti [Geochemistry of the organic matter and origin of petroleum]: [Selected proceedings]*. Moscow: Nauka, 368 p. (In Russ.).
5. Grigel' N.M. **1959**. *Kharakteristika i proiskhozhdenie plastovykh vod neftenosnykh rayonov Severnogo Sakhalina: pril. k otchetu o NIR «Rezultaty khimicheskogo analiza vod neftenosnykh rayonov Severnogo Sakhalina» [Characteristic and origin of stratum waters of the oil-bearing areas of the Northern Sakhalin: app. to the report on scientific research “The results of the chemical analysis of the waters of oil-bearing areas of the Northern Sakhalin”]*. Okha: Sakh. otd-nie VNIGRI, vol. 2, 77 p. Inv. № 1369f (Fondy IMGIG DVO RAN). (In Russ.).
6. Zharkov R.V., Kozlov D.N., Ershov V.V., Syrbu N.S., Nikitenko O.A., Ustyugov G.V. **2019**. Paromay thermal springs of Sakhalin Island: modern state and prospects for use. *Geosistemy perehodnykh zon = Geosystems of Transition Zones*, 3(4): 428–437. (In Russ.). doi.org/10.30730/2541-8912.2019.3.4.428-437
7. Zor'kin L.M. **2008**. Genesis gases of the underground hydrosphere in connection with prospecting of hydrocarbon accumulations. *Geoinformatika = Geoinformation*, 1: 45–53. (In Russ.).
8. Zytner Yu.I., Chibisova V.S. **2013**. Hydrogeological criteria for petroleum potential forecast (northern areas of Timan-Pechora province). *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika = Petroleum Geology – Theoretical and Applied Studies*, 8(3): 1–19. (In Russ.). https://doi.org/10.17353/2070-5379/35_2013
9. Kartsev A.A. **1989**. *Vody neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy SSSR [Waters of oil and gas fields of the USSR]*. Moscow: Nedra, 382 p. (In Russ.).
10. Kartsev A.A., Vagin S.B., Shugrin V.P. **1992**. *Neftegazovaya geologiya [Petroleum geology]*. Moscow: Nedra, 208 p. (In Russ.).
11. Kireeva T.A., Vsevolozhsky V.A. **2013**. Contrails sodium bicarbonate-water oil and gas as an indicator of the deeper parts of the geological section. *Glubinnaya nef't = Deep Oil*, 1(2): 234–245. (In Russ.).
12. Koshelev A.V., Li G.S., Kataeva M.A. **2014**. Operativnyy gidrokhimicheskyy kontrol' za obvodneniem plastovymi vodami ob'ektov razrabotki Urengoykogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya [Operative hydrochemical control over the watering out of the formation waters of the development sites of the Urengoykoye oil and gas condensate field]. *Vesti gazovoy nauki: nauch.-tekhn. sbornik*, 3(19): 106–115. (In Russ.).
13. Krasintseva V.V. **1968**. *[Hydrogeochemistry of chlorine and bromine]*. Moscow: Nauka, 196 p. (In Russ.).
14. Larichev V.V., Popkov V.I., Popkov I.V. **2020**. Hydrochemical appearance of reservoir waters of the Oymasha field. *Geologiya, Geografiya i Globalnaya Energiya = Geology, Geography and Global Energy*, 2(77): 51–59. (In Russ.).
15. Lehov A.V., Kireeva T.A. **2020**. Colmatation of reservoir rocks in the operation of oil fields as a result of cation exchange. *Moscow University Geology Bull.*, 75(1): 58–66. https://doi.org/10.3103/s0145875220010081
16. Mulyak V.V., Poroshin V.D., Gattenberger Yu.P., Abukova L.A., Leukhina O.I. **2007**. *[Hydrogeochemical methods for analysis and control of exploration for oil and gas fields]*. Moscow: GEOS, 245 p. (In Russ.).
17. Novikov D.A. **2017**. Hydrogeological conditions for the presence of oil and gas in the western segment of the Yenisei-Khatanga regional trough. *Geodinamika i tektonofizika = Geodynamics & Tectonophysics*, 8(4): 881–901. (In Russ.). https://doi.org/10.5800/gt-2017-8-4-0322
18. Novikov D.A., Chernykh A.V., Dultsev F.F. **2019**. Content of rare-earth elements in groundwaters of Upper Jurassic sediments of the Verkh-Tarsk oil field (Western Siberia). *Interexpo GEO-Siberia*, 2(1): 141–148. (In Russ.). https://doi.org/10.33764/2618-981x-2019-2-1-141-148
19. Poroshin V.D., Mulyak V.V. **2004**. *Metody obrabotki i interpretatsii gidrogeokhimicheskikh dannykh pri kontrole razrabotki neftyanykh mestorozhdeniy [The methods for processing and interpreting the hydrogeochemical data by control of exploration for oil fields]*. Moscow: Nedra, 220 p. (In Russ.).
20. Putilina V.S., Galitskaya I.V., Yuganova T.I. **2019**. Plume of oil metabolites in groundwater: formation, evolution, and toxicity. *Environmental Geoscience*, 1: 38–45. (In Russ.). https://doi.org/10.31857/s0869-78092019138-45
21. Serebrennikova O.V. **2008**. *Geokhimicheskie metody pri poiske i razvedke mestorozhdeniy nefti i gaza [Geochemical methods in the search and exploration of oil and gas fields]*. Khanty-Mansiysk: RITs YuGU, 172 p. (In Russ.).

22. Smirnova T.S. **2012**. Microcomponents of stratal water as an indicator for evaluating of local structures of a presence oil and gas the Caspian Sea. *Geologiya, Geografiya i Globalnaya Energiya = Geology, Geography and Global Energy*, 2(45): 212–221. (In Russ.).
23. Tisso B., Vel'te D. **1981**. *Obrazovanie i rasprostranenie nefiti i gaza [Oil and gas formation and distribution]*. Moscow: Mir, 501 p. (In Russ.).
24. Khanin A.A. **1969**. *Porody-kollektory nefiti i gaza i ikh izuchenie [Petroleum rock reservoirs and their study]*. Moscow: Nedra, 368 p. (In Russ.).
25. Kharakhinov V.V., Astaf'ev D.A., Kalita M.A., Korchagin O.A., Ignatova V.A., Naumova L.A. **2015**. [Possibilities of new petroleum fields discovery on the shelves of Sakhalin and Western Kamchatka]. *Vesti gazovoy nauki: nauch.-tekhn. sbornik*, 2(22): 21–35. (In Russ.).
26. Tsitenko N.D., Evstaf'eva V.I. **1959**. *Kharakteristika i proiskhozhdenie plastovykh vod neftenosnykh rayonov Severnogo Sakhalina [Characteristic and origin of stratum waters of the oil-bearing areas of the Northern Sakhalin]: otchet o NIR [report on scientific research]*. Okha: Sakh. otd-nie VNIGRI, vol. 1, 309 p. Inv. № 1369f (Fondy IMGIG DVO RAN). (In Russ.).
27. Chakhmachev V.A., Vinogradova T.L. **2003**. Geochemical indicators of facies and genetic types of parent organic matter. *Geochemistry International*, 41(5): 497–502.
28. Akinlua A., Smith R.M. **2010**. Subcritical water extraction of trace metals from petroleum source rock. *Talanta*, 81(4–5): 1346–1349. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.029>
29. Akstinat M. **2019**. Chemical and physicochemical properties of formation waters of the oil and gas industry. *J. of Hydrology*, 578: 124011, 14 p. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124011>
30. Boschetti T., Toscani L., Shouakar-Stash O., Iacumin P., Venturelli G., Mucchino C., Frappe S.K. **2011**. Salt Waters of the Northern Apennine Foredeep Basin (Italy): Origin and Evolution. *Aquatic Geochemistry*, 17: 71–108. <https://doi.org/10.1007/s10498-010-9107-y>
31. Boschetti T., Angulo B., Cabrera F., Vasquez J., Montero R.L. **2016**. Hydrogeochemical characterization of oilfield waters from southeast Maracaibo Basin (Venezuela): Diagenetic effects on chemical and isotopic composition. *Marine and Petroleum Geology*, 73: 228–248. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.02.020>
32. Bowles M.W., Samarkin V.A., Bowles K.M., Joye S.B. **2011**. Weak coupling between sulfate reduction and the anaerobic oxidation of methane in methane-rich seafloor sediments during ex situ incubation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2): 500–519. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.043>
33. Chen K.-F., Kao C.-M., Chen C.-W., Surampalli R.Y., Lee M.-S. **2010**. Control of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater by intrinsic and enhanced bioremediation. *J. of Environmental Sciences*, 22(6): 864–871.
34. Chongxi L., Xueming W. **1991**. Near surface hydrogeochemical exploration for oil and gas in China. *J. of Southeast Asian Earth Sciences*, 5(1–4): 313–316. [https://doi.org/10.1016/0743-9547\(91\)90041-U](https://doi.org/10.1016/0743-9547(91)90041-U)
35. Engle M.A., Doolan C.A., Pitman J.A., Varonka M.S., Chenault J., Orem W.H., McMahon P.B., Jubb A.M. **2020**. Origin and geochemistry of formation waters from the lower Eagle Ford Group, Gulf Coast Basin, south central Texas. *Chemical Geology*, 550: 119754, 12 p. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119754>
36. Grasby S.E., Chen Z., Dewing K. **2012**. Formation water geochemistry of the Sverdrup Basin: Implications for hydrocarbon development in the High Arctic. *Applied Geochemistry*, 27(8): 1623–1632. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.04.001>
37. Guo Y., Wen Z., Zhang C., Jakada H. **2020**. Contamination and natural attenuation characteristics of petroleum hydrocarbons in a fractured karst aquifer, North China. *Environmental Science and Pollution Research*, 27: 22780–22794. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08723-2>
38. Hoffmann A.A., Borrok D.M. **2020**. The geochemistry of produced waters from the Tuscaloosa Marine Shale, USA. *Applied Geochemistry*, 116: 104568, 10 p. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104568>
39. Marić N., Štrbački J., Mrazovac Kurilić S., Beškoski V.P., Nikić Z., Ignjatović S., Malbašić J. **2019**. Hydrochemistry of groundwater contaminated by petroleum hydrocarbons: the impact of biodegradation (Vitanovac, Serbia). *Environmental Geochemistry and Health*, 42: 1921–193. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00462-9>
40. Martos-Villa R., Mata M.P., Williams L.B., Nieto F., Rey X.A., Sainz-Diaz C.I. **2020**. Evidence of hydrocarbon-rich fluid interaction with clays: Clay mineralogy and boron isotope data from Gulf of Cadiz Mud Volcano sediments. *Minerals*, 10(8): 1–25. <https://doi.org/10.3390/min10080651>
41. McMahon P.B., Kulongoski J.T., Vengosh A., Cozzarelli I.M., Landon M.K., Kharaka Y.K., Gillespie J.M., Davis T.A. **2018**. Regional patterns in the geochemistry of oil-field water, southern San Joaquin Valley, California, USA. *Applied Geochemistry*, 98: 127–140. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.09.015>
42. Köster M.H., Williams L.B., Kudejova P., Gilg H.A. **2019**. The boron isotope geochemistry of smectites from sodium, magnesium and calcium bentonite deposits. *Chemical Geology*, 510(2): 166–187. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.035>

43. Nye C.W., Quillinan S., Neupane G., McLing T. **2017**. Aqueous rare earth element patterns and concentration in thermal brines associated with oil and gas production. In: *Forty Second Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, 13–15 February 2017, Stanford, California, USA*. New York: Curran Assoc., Inc., 11 p.
44. Özdemir A. **2018**. Iodine-rich waters of Turkey and oil & gas potential of the onshore. *J. of Sustainable Engineering Applications and Technological Developments*, 1(2): 103–150.
45. Rachinsky M.Z., Kerimov V.Y. **2015**. *Fluid dynamics of oil and gas reservoirs*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; Salem, Massachusetts: Scrivener Publ. LLC, 613 p. <https://doi.org/10.1002/9781118999004>
46. Serres-Piole C., Preud'homme H., Moradi-Tehrani N., Allanic C., Jullia H., Lobinski R. **2012**. Water tracers in oilfield applications: Guidelines. *J. of Petroleum Science and Engineering*, 98–99: 22–39. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.08.009>
47. Sun Z., Xie X. **2014**. Nationwide oil and gas geochemical exploration program in China. *J. of Geochemical Exploration*, 139: 201–206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.09.004>
48. Williams L.B., Hervig R.L., Holloway J.R., Hutcheon I. **2001a**. Boron isotope geochemistry during diagenesis. Pt I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11): 1769–1782. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00557-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00557-9)
49. Williams L.B., Hervig R.L., Wieser M.E., Hutcheon I. **2001b**. The influence of organic matter on the boron isotope geochemistry of the gulf coast sedimentary basin, USA. *Chemical Geology*, 174(4): 445–461. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00289-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00289-8)
50. Winniford W., Dunkle M.N. **2020**. Tracers for oil and gas reservoirs. In: *Analytical Techniques in the Oil and Gas Industry for Environmental Monitoring*. New York: John Wiley & Sons. 329–345.
51. Worden R.H. **1996**. Controls on halogen concentrations in sedimentary formation waters. *Mineralogical Magazine*, 60(399): 259–274. <https://doi.org/10.1180/minmag.1996.060.399.02>
52. Yu H., Wang Z., Rezaee R., Zhang Y., Nwidae L.N., Liu X., Verrall M., Stefan I. **2020**. Formation water geochemistry for carbonate reservoirs in Ordos basin, China: Implications for hydrocarbon preservation by machine learning. *J. of Petroleum Science and Engineering*, 185: 106673. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106673>

Об авторах

НИКИТЕНКО Ольга Александровна (<https://orcid.org/0000-0002-0177-2147>), научный сотрудник отдела исследования вещественного состава геосфер ЦКП, Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, nikitenko.olga@list.ru

ЕРШОВ Валерий Валерьевич (<https://orcid.org/0000-0003-2289-6103>), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник отдела исследования вещественного состава геосфер ЦКП, Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, valery_ershov@mail.ru

About Authors

NIKITENKO Olga A. (<https://orcid.org/0000-0002-0177-2147>), Researcher, Department for the study of material composition of the geospheres of Centre for the Collective Use, Institute of Marine Geology and Geophysics of the Far Eastern Branch of the RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, nikitenko.olga@list.ru

ERSHOV Valery V. (<https://orcid.org/0000-0003-2289-6103>), Cand. Sci. (Phys. and Math.), Leading Researcher, Department for the study of material composition of the geospheres of Centre for the Collective Use, Institute of Marine Geology and Geophysics of the Far Eastern Branch of the RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, valery_ershov@mail.ru