

## **Восстановленные флюиды в геологических разрезах нефтегазоносных площадей. Возможные источники и условия формирования.**

Готтих Р.П., Писоцкий Б.И.

*ИПНГ РАН, Москва, Россия, pisotskiy@list.ru*

## **Reduced fluids in geological formations of oil-and-gas areas. Possible sources and reduction conditions.**

Gottikh R.P., Pisotskiy B.I.

*IPNG, Russian Academy of Sciences, pisotskiy@list.ru*

Geochemical features of reduced fluids from crystalline basement rocks and sedimentary cover in petroliferous areas are considered. A complicated multicomponent composition of these fluids characterized by a transfer of a wide range of microelements combined with organic ligands is demonstrated. Stratification of the fluids caused by the pressure drop at shallow levels of the basement and at the bottom of the sedimentary cover resulted in formation of solid bitumen characterized by a lithophilous geochemical specialization. Similar and different features compared to postmagmatic fluids of Khibin alkaline massif are presented. Possible sources of ascending reduced fluid systems are discussed.

Первые сведения о наличии флюидного обмена между кристаллическим фундаментом и осадочным чехлом были получены более 20 лет назад на примере изучения геологических разрезов нефтеносных территорий юга Сибирской платформы (Готтих и др., 1986). Последующие исследования породных комплексов практически всех нефтегазоносных провинций бывшего СССР показали присутствие в их составе аналогичных признаков воздействия на субстрат флюидов, формирование которых происходило вне осадочного чехла.

В сообщении приведены общие сведения об их характеристике, полученные на основании изучения вторичных включений, законсервированных в наиболее поздних микротрещинах пород и минералов. Включения представлены семейством газовых, газово-жидких двух- и трехфазовых и однофазовых жидких включений, часто с присутствием вязкого бурого вещества, приуроченных к единой системе микротрещиноватости.

Химические, масс-спектрометрические и хроматографические исследования состава включений из образцов кристаллического фундамента различных регионов показали, что в газовой фазе доля УВ ( $C_1$ - $C_4$ ) достигает в некоторых случаях более 90%, при резко подчиненном содержании  $CO_2$ . Концентрация водорода варьирует от 0.1 до 18 % об., азота – от следов до 15% об. Жидкая фаза помимо водно-солевой, содержит битуминозную составляющую с взаимными переходами от масел до смолисто-асфальтовых компонентов. Криометрическим методом установлено, что водно-солевая фаза представлена смесью  $NaCl$ - $CaCl_2$ - $MgCl_2$ - $KCl$ - $H_2O$  при различных соотношениях катионов на тех или иных уровнях геологических разрезов. Концентрация солей может варьировать от 6 до 25% по  $NaCl$  эквиваленту. Температуры эвтектики достигают – 55<sup>o</sup>C. Исследование битуминозной фазы показало, что в её составе отмечается преобладание смол при резко подчиненном содержании асфальтенов. Фракционный состав углеводородной части весьма разнообразен. В одних образцах присутствует широкая гамма УВ от  $C_9$  до  $C_{33}$ , в других содержатся более узкие фракции с разными температурами выкипания. По ИК-спектрам в битумоидах определены: группы  $CH_2$ ,  $CH_3$  парафиновых структур, алифатические эфиры, группы С-С ароматического кольца, связи С-О. Среди высокомолекулярных углеводородов в заметных количествах обнаружены полициклические структуры, представленные низкокольчатыми углеводородами – гомологами нафталина, фенантрена, бензфлуорена, дифенила и флуорена. Доля нафталина в составе ПАУ колеблется от 60 до 90%. Пирен присутствует постоянно, а метилпирен и

хризен – избирательно Большой интерес представляет микроэлементная характеристика жидкой фазы вакуолей. По данным инструментального нейтронно-активационного и химического анализов включений в кварце из гранитов фундамента Верхне-Чонского нефтегазоконденсатного месторождения, расположенного на юге Сибирской платформы, (на уровне чувствительности методов) в водной фазе флюида, помимо катионов, определенных криометрией, присутствуют Cs и Zn, а в анионной части – Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>. В битуминозной составляющей обнаружены Ce, Hf, Sc, Co, Cr, Sb, Y, Hg, следы урана и тория, концентрирующиеся преимущественно в спирто-бензольной фракции битумоида. С использованием ICP MS на приборе ELAN 6100 DRC был определен более широкий спектр микроэлементов. Наряду со значительными содержаниями V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn в битумоиде обнаружены летучие элементы U, Tl, Bi, Pb, Hg, Re, Sb и малоподвижные – Th, REE, Nb, Y, Hf, Ta. (табл.1).

Табл. 1. Концентрации элементов в битумоидах включений в кварце гранита Верхне-Чонской площади Сибирской платформы (1) и эвдиалите пегматита трахитоидных хибинитов (2)

| МЭ/ppm | Ti     | V     | Cr    | Mn    | Fe    | Co    | Ni     | Cu     | Zn    | Ga    |
|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| 1      | 0.410  | 0.200 | 0.241 | 0.157 | 8.73  | 0.009 | 0.411  | 3.007  | 2.753 | 0.009 |
| 2      | 11.976 | 38.29 | 2.969 | 12.23 | 14.61 | 0.505 | 20.577 | 33.278 | 49.35 | 0.217 |

| Rb    | Sr    | Y     | Zr    | Nb    | Mo    | Cs     | Ba    | La    | Ce    | Pr    |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 0.008 | 0.084 | 0.002 | 0.068 | 0.003 | 0.004 | 0.0002 | 0.237 | 0.016 | 0.024 | 0.002 |
| 0.118 | 2.873 | 0.648 | 14.03 | 0.812 | 0.264 | 0.007  | 5.727 | 0.819 | 1.499 | 0.155 |

| Nd    | Sm    | Eu    | Gd    | Tb    | Dy    | Ho    | Er    | Tm    | Yb    | Lu    |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.006 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| 0.532 | 0.121 | 0.037 | 0.117 | 0.023 | 0.148 | 0.033 | 0.091 | 0.015 | 0.079 | 0.011 |

| Hf     | Ta     | W     | Re    | Au    | Hg    | Tl    | Pb    | Bi    | Th    | U     |
|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.0017 | 0.0004 | 0.007 | 0.009 | 0.030 | 0.607 | 0.013 | 0.139 | 0.004 | 0.007 | 0.004 |
| 0.308  | 0.064  | 0.176 | -     | -     | -     | 0.075 | 2.452 | 0.047 | 0.059 | 0.135 |

Таким образом, рассматриваемые флюиды представляют собой сложные восстановленные многокомпонентные системы, транспортирующие в своем составе широкий круг элементов литофильной, халькофильной и сидерофильной групп. Присутствие металлов в битуминозной фазе флюида заставляет полагать, что основной формой нахождения их в восстановленных системах являются комплексы с органическими лигандами.

Наличие среди семейства УВ-включений вакуолей с водно-солевой фазой позволило определить температуры гомогенизации, которые укладываются в диапазон значений 320-60<sup>0</sup>С с закономерным снижением этого параметра вверх по геологическому разрезу от пород фундамента до средних уровней глубинности в осадочном чехле. Причем температуры поступления флюидов на доступных для изучения уровнях геологического разреза в различных регионах существенно отличаются. Так, в верхней части кристаллического фундамента и нижних горизонтах осадочного чехла на юге Сибирской платформы зафиксированы температуры, составляющие 300-190<sup>0</sup>С (более 150 определений), в Тимано-Печорской провинции – 310-280 и 180-150<sup>0</sup>С (более 60 определений), в низах геологического разреза Днепровского грабена – 210-170<sup>0</sup>С (120 определений), в то время как измеренные Tгом. включений в фундаменте Южно-Татарского свода (60 определений) не превышают значений 200-120<sup>0</sup>С.

Естественно, что гетерогенизация высокозатальпийных восстановленных флюидов в верхних горизонтах земной коры в связи с резким падением давления приводит к расщелению и выделению из их состава наименее растворимых при данных РТ – параметрах соединений с образованием твердых битумов различных классов. Такие битумы действительно широко развиты в породах фундамента и низах осадочного чехла ряда нефтегазоносных провинций. Причем тип битума четко определяется температурой ассоциирующих с ними флюидов. Так, вещество, типа антраксолитов и керитов, выделяется из состава флюидов при T=300-190<sup>0</sup>С, асфальтитов и асфальтов при T=190-

120<sup>0</sup>С. Образующиеся битуминозные вещества наследуют микроэлементный состав флюидов, а уровни накопления металлов и их специализация определяются как структурной веществе, так и свойствами элементоорганических соединений. При изменении термобарических характеристик флюида в процессе миграции в первую очередь «сбрасываются» элементы литофильной группы, формируя в фундаменте и низах осадочного чехла твердые битумы, обогащенные торием и редкоземельными элементами, в то время как As, Sb, Hg, Se и др элементы, органические комплексы которых обладают большей устойчивостью и летучестью, остаются во флюиде, накапливаясь в относительно легких фракциях и концентрируясь в асфальтах на более высоких уровнях геологического разреза. Полученные материалы подтвердили наличие в высококарбонизированных битумах высоких содержаний актинидов и лантанидов. Так в антракосолитах и керитах Сибирской платформы содержание тория в валовых пробах составляет 6.2-1.0%, урана – 0,072-0,015%, иттрия-0,17-0,013%, сумма лантаноидов - 9,5-9,5%. Кроме того, следует подчеркнуть постоянное наличие в битумах кремния, фосфора, серы, а в некоторых случаях фтора и хлора, что подтверждает сложный, многокомпонентный состав восстановленных систем. Наличие пространственной сопряженности в распределении тяжелых металлов с углеродом, а также с фосфором и серой, подтверждает одновременность накопления всех элементов и общность источника вещества (Готтих и др., 2005).

Для выяснения вероятных условий формирования такого источника были изучены включения в пегматитах и постмагматических образованиях Хибинского щелочного массива, характеризующегося восстановленностью флюидных систем и близкой геохимической специализацией содержащихся в них твердых битумов. Абиогенное происхождение этих углеродистых веществ и сингенетичность со щелочными породами и их дериватами не вызывает сегодня сомнений (Чуканов и др., 2006). Полагают, что исходным материалом для синтеза служил восстановленный флюид, который начал формироваться в постмагматическую стадию при температурах близких к 400<sup>0</sup>С. При последующем охлаждении он прореагировал с водородом, образуя метан и более сложные углеводороды. Дальнейшие процессы превращения низкомолекулярных алифатических углеводородов в ароматические, полимеризация ненасыщенных углеводородов и селективное окисление широкого круга органических соединений обусловлены каталитической активностью природных минералов поздних парагенезисов щелочных пегматитов.

Геохимическая характеристика состава включений, полученная при изучении пород Хибинского щелочного массива, представленных эгирин-нефелин-эвдиалитовым пегматитом из трахитоидных хибинитов и импсонитом из полевошпат-содалит-натролитовой жилы в мельтейгитах, показала, что в нефелине пегматита с многочисленными выделениями эгирина, щелочной роговой обманки и магнетита, отмечаются редкие изолированные группы округлых газовых включений. В эвдиалите включения флюидов выполняют разнонаправленные системы первично-вторичных трещинок, не выходящих за пределы минерала. Первая система представлена преимущественно газовыми включениями, вторая – семейством гетерогенных газовых, газовой-жидких и жидко-газовых включений, третья – газовой-жидкими с наполнением газовой фазой 20-30% объема вакуолей. Жидкая фаза состоит из смолисто-маслянистых компонентов желтого цвета. Подобное взаимоотношение свидетельствует об образовании состава флюидов в несколько стадий по мере медленного падения температур кристаллизации минералов. Сначала обособливались газовые включения, аналогичные выявленным в нефелине, а в конце – включения с жидкими углеводородами. Анализ гетерогенных включений в эвдиалите показал наличие в газовой фазе УВ от метана до С<sub>7</sub> и водорода, количество которого достигает 80% от суммы восстановленных газов, а в жидкой - смолисто-маслянистого битумоида. В составе битумоида обнаружен широкий комплекс микроэлементов, включающий Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, REE, W, Pb, Th, U и др. (табл.1). Сопоставление его микроэлементного состава с составом минерала

показало, что битумоид наследует геохимическую среду кристаллизации эвдиалита, за исключением ниобия и стронция, которые накапливаются в минерале. Все это позволило сделать вывод о том, что источником микроэлементов в битумоиде включений являлась среда кристаллизации эвдиалита, а накопление элементов происходило одновременно с процессами синтеза и каталитической поликонденсации восстановленных газов в стабилизирующемся минерале. Продукты этих превращений и явились органическими лигандами для образования сложных элементоорганических соединений, состав которых определяется характеристикой образующихся битумоидов, химическим составом среды кристаллизации минералов и свойствами микроэлементов. Причем в составе битуминозных образований из хибинских пегматитов преобладают более окисленные производные сложных углеводородов по сравнению с битумоидами включений в геологических разрезах, содержащих нефтяные месторождения (Готтих и др., 2006).

Приведенный материал дает основание полагать, что синтез битуминозных компонентов в восстановленных флюидах, поступавших в породы фундамента и осадочного чехла нефтегазоносных бассейнов, осуществлялся по сценарию, близкому к синтезу битумоидов из пегматитов и постмагматических образований Хибинского щелочного массива. Однако, сравнительный анализ микроэлементного состава битумоидов позволяют высказать некоторые соображения относительно различия в их источниках.

Как следует из табл., содержание микроэлементов в составе битумоидов включений в кварце из гранита фундамента примерно на два порядка ниже, чем в битумоиде включений в эвдиалите. Это ярко выражено для элементов щелочного парагенезиса: Y, Nb, Hf, Ta. В эту же группу входит Ванадий, наиболее характерный для нефтяных систем. На общем фоне пониженных концентраций остальных элементов наблюдается относительное обогащение «нефтяных» битумоидов Cr, Cu и особенно летучими Tl, Pb, Bi. Обнаружены в значительных количествах Re, Au, Hg. Это позволяет говорить о том, что, если носителями углерода и редких элементов в породах Хибинского массива выступали флюидные системы остывающих щелочных магм, то в нефтегазоносных провинциях – скорее всего эманации кристаллизующихся основных - ультраосновных расплавов повышенной щелочности. Различия заключаются еще и в том, что если хибинские углеродсодержащие восстановленные системы сингенетичны вмещающим породам, то «нефтегазоносные» - вторичны, приурочены к трещинному пространству пород и источник их значительно удален от мест локализации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-05- 00541)*

#### **Литература:**

- Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Условия формирования рассеянных битумов в протерозой-нижнепалеозойских отложениях Сибирской платформы // Советская геология, 1986, №7, с.13-32
- Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Лантаноиды, актиноиды и минеральные образования в битумах Сибирской платформы // ДАН РФ, 2005, т.404, №6, с.806-813
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Соколов С.В. и др. К вопросу об образовании и геохимической роли битуминозных веществ в пегматитах Хибинского и Ловозерского массивов (Кольский полуостров, Россия) // Геохимия, 2006, №7. с.774-789
- Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Кулакова И.И. Геохимические особенности восстановленных флюидов щелочных пород Хибинского массива // ДАН, 2006, том 407, №1, с.82-87