

УДК 549.21

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕФТИ РАЗЛИЧНЫХ РЕГИОНОВ И ВОЗМОЖНЫЙ ИСТОЧНИК МЕТАЛЛОВ В НЕЙ

© 2008 г. Р. П. Готтих, Б. И. Писоцкий, Д. З. Журавлев

Представлено академиком А.Н. Дмитриевским 23.04.2007 г.

Поступило 11.05.2007 г.

В нефти диагностируются практически все элементы периодической таблицы от крупноионных и высокозарядных несовместимых литофильных до совместимых транзитных, летучих халькофильных и элементов платиновой группы.

История изучения микроэлементного (МЭ) состава нефти насчитывает уже не один десяток лет. При этом использовались различные методы определения концентраций металлов: спектральный анализ зольных остатков, рентгенофлуоресцентный, нейтронно-активационный, каждый из которых имел свои недостатки, обусловленные низкой чувствительностью, существенными потерями элементов при озолении проб, ограниченными возможностями диагностики и др. Применение в последнее время масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ICR-MS) в значительной степени расширило возможности изучения геохимии жидких углеводородов [1–3].

По существующим представлениям [4, 5] поступление МЭ в нефть обусловлено, главным образом, двумя процессами: наследованием ею микроэлементного состава органического вещества нефтематеринских пород в процессе образования углеводородов и (или) заимствованием из пород и пластовых вод в ходе геологической истории развития нефтегазоносного бассейна.

Целью настоящего исследования – изучение геохимических особенностей нефти и выяснение возможных источников микроэлементов в ней. В основу изучения были положены данные по содержанию элементов в смолисто-асфальтовых компонентах нефти, отобранной из месторождений Сибирской (Непско-Ботуобинская антеккли-

за, НБА), Восточно-Европейской (Волго-Уральская, ВУП; центральная часть Днепровско-Донецкой впадины, ДДВ), Западно-Сибирской, ЗС, и Тимано-Печорской провинций, ТПП, отличающихся по геолого-тектоническому строению, истории развития, литологическому составу продуктивных горизонтов, их возрасту, фазовому состоянию углеводородов в залежах и т.д. Из каждого региона проанализированы по семь–десять проб методом ICP-MS, дополненных данными нейтронно-активационного анализа (приблизительно 80 проб). Изученные нефти отличаются между собой по физико-химическим характеристикам (плотность, групповой состав и др.), глубиной отбора (от 5800 м в ДДВ до 800 м на ЮТС), приуроченностью к различным тектоническим элементам регионов (антекклизы, сводовые поднятия, рифтогенные впадины, моноклинали, зоны разломов второго и третьего порядков).

Использование смолисто-асфальтовых компонентов для изучения геохимической характеристики нефти обусловлено особенностями распределения МЭ по ее фракционному составу. Многолетние исследования показали, что в маслах содержится, %: до 20–45 скандия, 6–18 ванадия, 4–35 галлия, 3–8 хрома и до 10 бария. Концентрация таких элементов как титан, цинк, ванадий, цирконий, стронций составляет не более 1–4%, остальные – определяются на пределе чувствительности метода. В смолах содержится, %: до 10–25 Sc, 10–25 V, 60–90 Cr, 45–74 Mn, 22–30 Co, 20–43 Ni, 30–65 Cu, 60–73 Zn, 23–30 Rb, 15–34 Sr, 9–17 Y, 5–16 Mo, 7–28 Ba, 15–47 Ag, 10–16 редкоземельные элементы, 70–87 Re, 7–55 Pb, 17–23 Au, приблизительно 40 Se, до 60 и более Hg, Sb, As и Te. Основными концентраторами литофильных элементов являются асфальтены.

Таким образом, использование смолисто-асфальтовых компонентов для сравнительного анализа металлогенических характеристик нефти различных регионов вполне оправдано, в достаточной полной мере отражает ее геохимические особенности и позволяет избежать ошибок, получаемых как при изучении зольных остатков, так и сырой нефти, содержание микроэлементов

*Всероссийский научно-исследовательский институт геологических, геофизических и геохимических информационных систем, Москва*

*Институт проблем нефти и газа Российской Академии наук, Москва*

*Институт минералогии и геохимии редких элементов, Москва*

Таблица 1. Содержание элементов (ppb) в смолисто-асфальтеновых компонентах нефти различных нефтегазоносных провинций

Элемент	Днепровско-Донецкая (ДДВ)		Тимано-Печорская (ТПП)		Волго-Уральская (ВУП)		Западно-Сибирская		Восточно-Сибирская	
	Среднее значение	Предел колебаний	Среднее значение	Предел колебаний	Среднее значение	Предел колебаний	Среднее значение	Предел колебаний	Среднее значение	Предел колебаний
Sc	300.0	65–650	166.0	99–196	102.0	80–150	103.0	63–203	130.0	70–296
Ti	9724.0	600–43000	3241.0	1200–7400	5243.0	2200–7540	3545.0	2040–8490	2643.0	630–7430
V	28370.0	1650–117000	61635.0	5960–137000	227600.0	78800–506000	26190.0	5450–71370	6109.0	900–12300
Cr	5985.0	880–12040	18380.0	2780–37200	10835.0	2730–27500	13207.0	1630–31020	12883.0	1730–35200
Mn	955.0	430–1750	1435.0	580–2040	1728.0	1130–3270	2965.0	750–8570	724.0	150–1830
Fe	150480.0	17600–458000	259947.0	75200–505000	109582.0	54000–220000	54276.0	20150–101610	141825.0	3000–640920
Co	87.0	14–160	208.0	80–475	207.0	120–420	101.0	30–196	67.0	25–145
Ni	19027.0	470–67900	56170.0	6950–136000	72016.0	6400–120000	23328.0	3000–67140	14890.0	1050–30550
Cu	6105.0	1730–16600	51804.0	11000–130900	31283.0	19200–43500	15180.0	5300–35750	11974.0	1290–19700
Zn	16183.0	3500–32390	43747.0	14300–74900	49720.0	15400–79500	72282.0	25320–143650	106534.0	13150–481000
Ga	26.3	3–48	100.7	25–160	157.4	80–220	14.4	7–23	17.7	1.5–58
As	–	700–4900	–	–	250.0	120–1500	–	–	–	700–2100
Se	–	200–1500	1000.0	300–1800	400.0	100–800	–	–	–	250–2900
Rb	35.2	9–80	62.5	23–130	79.3	50–140	76.0	36–154	37.3	6–98
Sr	6657.0	730–22630	1425.0	120–3580	2850.0	450–5530	2270.0	1130–3820	1033.0	380–2670
Y	11.1	2–37	21.7	4–38	16.9	10–30	20.2	9–37	8.3	0.9–28
Zr	1275.0	410–4530	378.0	120–905	352.0	170–550	328.0	193–340	634.0	55–3400
Nb	2.7	1.10	9.9	5–26	13.5	4.5–30	8.3	1–26	–	4.4–6
Mo	45.6	10–130	315.8	80–600	1600.0	340–42000	58.0	12–162	171.0	40–605
Pd	4.25	–	2.53	–	3.34	–	2.55	–	0.87	–
Ag	17000.0	400–150000	630.0	80–1800	322.0	90–650	65.0	26–112	330.0	28–370
Cd	46.0	22–104	403.0	46–310	180.0	60–250	46.5	26–71	129.0	12–280
Sb	7200.0	60–40000	15400.0	500–60000	80.0	30–300	–	–	–	200–18000
Te	–	–	–	–	160.0	100–700	–	–	–	–
Cs	0.6	0.2–1.1	1.9	0.6–3	2.3	0.8–4.9	5.7	1.5–14	1.2	0.7–3.3
Ba	4147.0	1780–9060	5600.0	600–7340	2084.0	1050–3270	4423.0	2900–6700	2578.0	600–5350
TR	136.0	30–405	182.0	78–446	170.0	88–240	180.0	35–610	96.0	32–217
Hf	31.6	9–115	6.0	3.4–8.4	8.3	4.5–17.8	7.0	4–13	3.5	1.2–21
Ta	–	<(0.1–3.4)	0.6	0.2–1.0	1.0	0.5–2.0	–	–	0.7	0.4–1.7
W	20.0	7–48	176.0	50–285	61.6	35–100	80.0	18–260	82.0	35–250
Re	4.5	0.9–9.4	5.4	0.5–14.3	51.9	7–164	3.1	0.4–6.9	3.4	1.2–7.7
Pt	1.08	–	1.41	–	0.49	–	0.53	–	0.54	–
Au	–	1.5–8600	60.0	8–205	98.4	50–160	7.1	3–18	102.0	2.0–208
Hg	247000.0	9000–1200000	700.0	200–13900	2300.0	130–11850	84.4	50–145	–	150–23000
Tl	1.6	0.6–3.7	2.1	0.8–5.6	1.7	0.7–3.4	1.9	1.2–3	1.4	0.5–2.0
Pb	1130.0	208–3510	4758.0	1140–10000	2009.0	700–7040	16530.0	9300–21680	2248.0	100–8790
Bi	17.1	6–50	100.0	46–170	133.0	45–380	29.0	16–67	30.5	3.6–49
Th	15.0	1.5–21	6.0	1.5–13	5.2	2.8–48	6.2	3–13	3.3	1.5–7
U	3.0	0.7–8.1	12.0	5–29	16.0	4–48	4.2	2–6.5	3.2	0.5–7.5

в которой определяется, прежде всего, ее составом. Однако используя данную методику, заведомо занижаем в нефти суммарное количество селена, ртути, мышьяка. Если Se относительно равномерно распределен по фракциям, то Hg накапливается в маслах и бензольных смолах. Преимущественно в маслах присутствует As, который редко определяется, “теряясь” при подготовке проб к анализу. Отмеченные особенности в распределении элементов объясняются, прежде всего, свойствами и структурой комплексов, которые они образуют с углеродсодержащими лигандами.

При применении для анализа МЭ метода ICP-MS разложение органической матрицы образцов проводили в герметичных условиях в два этапа. На первом этапе пробы помещали в автоклавы с внутренними тефлоновыми вкладышами и разлагались при нагревании в течение часа смесью азотной и хлорной кислот в микроволновой печи MULTIWAVE фирмы Anton Paar. На пике разложения температура в автоклаве достигала 350°, давление 1.8 МПа. Затем автоклавы охлаждали в холодильной камере до полной конденсации паробразной фазы. На втором этапе в тефлоновый сосуд добавляли азотную кислоту, пероксид водорода и в течение часа произошло окончательное разложение пробы. После повторного охлаждения прозрачный раствор направляли на анализ. Измерения проводили на приборе Elan 6100 DRC с пределом обнаружения от 1–2 ppb для тяжелых и средних (U, Th, редкоземельные, Rb, Sr и др.), до 20–100 ppb для легких и главных элементов (Li, Be, Ca, Fe).

Полученный материал приведен в табл. 1, где, наряду со средними значениями содержания МЭ, даны пределы их колебаний. Следует отметить, что при определении средних значений исключались пробы с аномально высоким и аномально низким уровнем концентрирования. Так, например, данные по содержанию редкоземельных элементов в нефти из скважины Лобоганской 1 (ТПП) достигают 30210 ppb, и в аналогичных фракциях Ярактинской площади (Непско-Ботубинская область) 10–14 ppb. Не всегда удается в связи со значительным разбросом оценить средние значения для летучих халькофильных элементов. Например, содержание в нефти даже в пределах одного месторождения ртути и сурьмы может достигать двух и более порядков, серебра и золота до одного порядка, что определяется, главным образом, положением скважин относительно разломов.

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 1 и на (рис. 1), показало конформность в кривых распределения МЭ независимо от принадлежности нефти к той или иной нефтегазоносной провинции и обогащенность всех исследованных проб относительно кларка верхней коры летучими

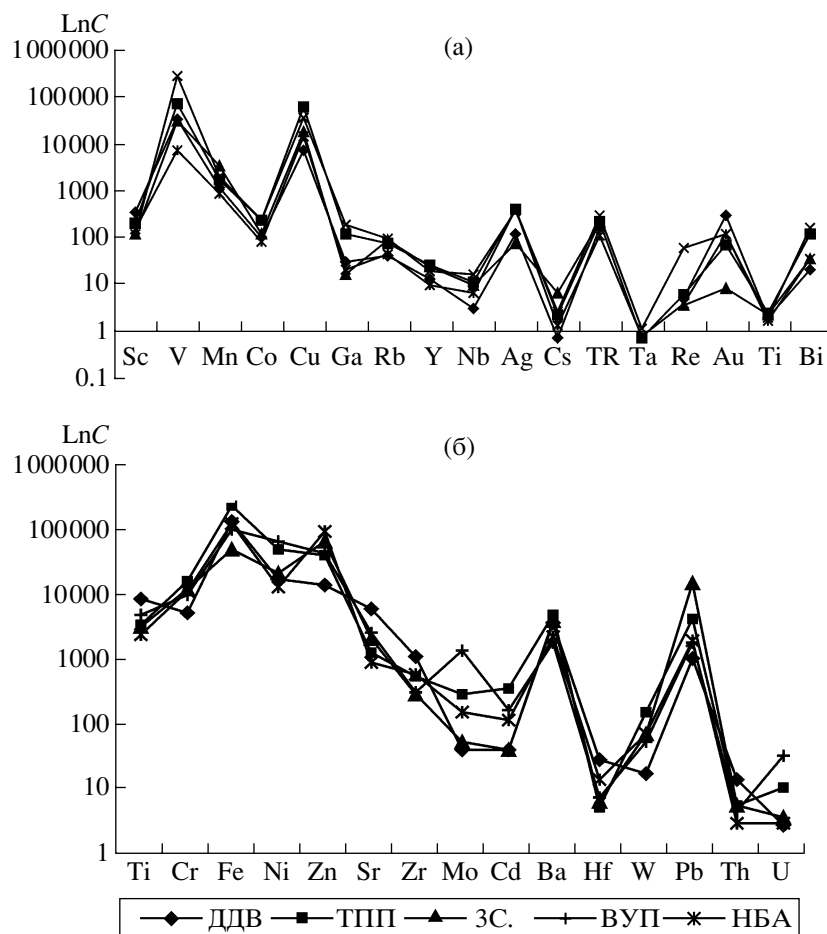
халькофильными элементами (Hg, As, Sb, Se, Te, Cd, Ag, Au) и выборочно ванадием, медью, рением, никелем, близки к коровым концентрации хрома, цинка, свинца, висмута.

Количественный анализ микроэлементного состава слоисто-асфальтеновых компонентов нефти по регионам позволил определить близкую геохимическую специализацию нефтей Волго-Уральской и Тимано-Печорской провинций, выразившуюся в накоплении в них Cr, Co, Ni, V, Cu, Ga, Cd, U. Кроме того, первые характеризуются высокими концентрациями Mo и Re, вторые – Ba, W, Fe. Отличительной особенностью нефти Днепро-Донецкой впадины является обогащенность Ti, Zr, Hf, Sc, Th. Высокое содержание тория обеспечило в них отношение Th/U выше единицы. Нефть Западной Сибири характеризуется высоким содержанием Pb, повышенным – Mn, Zn, Ni, Y, Cs, Ba, W. Нефть Восточной Сибири, при ее наиболее низкой металлоносности, отличается повышенный уровень накопления Zn, Cr, Zr, Cd.

По соотношению между летучими элементами, несмотря на значительный разброс в их содержании, можно выделить As-Sb-Au-Ag-Hg специализацию нефти Днепро-Донецкой, Se-Sb – Тимано-Печорской, Hg-Te-Re – Волго-Уральской, As-Se-Sb-Hg-Au – Восточно-Сибирской и Pb – Западно-Сибирской провинций. Особенно богата как по набору, так и содержанию летучих элементов нефть Восточной Сибири. В целом содержание этих элементов повсеместно превышает кларк для базальтов, в которых они концентрируются.

Ранее при изучении особенностей распределения в нефти различных регионов элементов платиновой группы был сделан вывод об определяющей роли в формировании ее геохимического облика металлов гипербазитового профиля [6]. Значительный вклад элементов основного-ультраосновного профиля вытекает и из анализа диаграммы, представленной на рис. 2а, из которой следует, что области, характеризующие вклад Cu, Cr, Co в металлоносность нефти различных регионов, в значительной степени перекрываются. Однако существуют и различия. Так, если нефти Тимано-Печорской, Волго-Уральской и Западно-Сибирской провинций относительно обогащены медью, то нефти Днепро-Донецкой – кобальтом, Восточной Сибири – занимают промежуточное положение. Это отражает, судя по всему, геолого-тектоническую историю развития регионов и, прежде всего, выраженность основного магматизма нормальной щелочности средне-девонского этапа в пределах первых двух территорий и пермо-триасового – в Западной Сибири.

Присутствие в нефти, наряду с сидеро- и халькофильными элементами литофильных, отража-



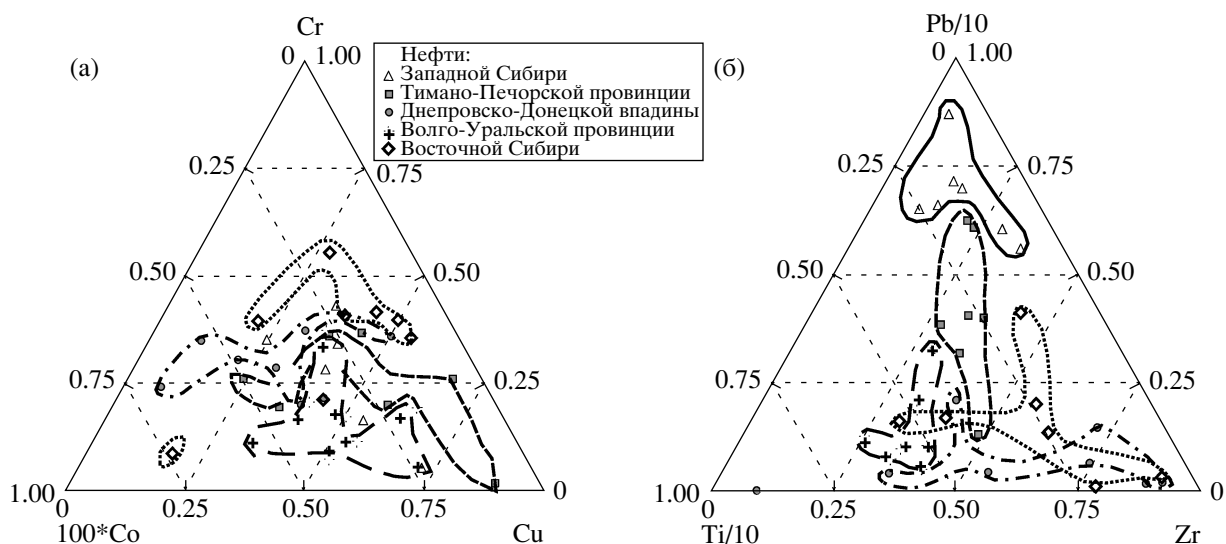
**Рис. 1.** Распределение нечетных (а) и четных (б) элементов по концентрации С в смолисто-асфальтеновых компонентах нефти различных нефтегазоносных провинций.

ет участие в формировании восстановленных флюидов источников вещества повышенной щелочности. Кроме того, во всех пробах нефти отмечается повышенное содержание свинца, в том числе радиогенного, что обусловлено, по-видимому, его выносом восстановленными флюидами из пород консолидированной земной коры. Этот процесс, надо полагать, обеспечивает и низкое отношение  $^3\text{He}/^4\text{He}$  в залежах углеводородов. На рис. 2б приведена диаграмма, отражающая как степень щелочности источников флюидов, так и степень контаминированности их коровым материалом. Для построения ее, помимо свинца, использованы цирконий и титан в связи с тем, что эталоном резервуаров, обогащенных литофильными элементами, являются базальты океанических островов (ОИВ) с максимальным накоплением по отношению к другим источникам Ti и Zr. Как следует из диаграммы, наибольшей щелочностью обладают источники, формирующие флюиды, участвующие в нефтенакплении в пределах Днепровского грабена, Непско-Ботубинской антеклизы и Южно-Татарского свода. Мак-

симальная степень контаминированности характерна для нефти Западной Сибири и Тимано-Печорской провинции с мощными складчатыми промежуточными комплексами.

В заключение следует сказать несколько слов о ванадии, элементе, присутствующем в нефти многих месторождений в значительных количествах и наиболее часто привлекаемом для обоснования участия живого вещества в процессах нефтеобразования. Вопрос о парагенезисе V–Ni–Zn парагенезисе достаточно подробно рассмотрен в работе [6], где на основании анализа геохимического спектра нефти и асфальтита кимберлитовых трубок сделан вывод об особенно высокопродуктивности с рассматриваемыми металлами восстановленных флюидов, селективно экстрагирующих их из магматических расплавов, что и обеспечивает “нефтяной” парагенезис металлов.

Таким образом, совокупность приведенных материалов позволяет говорить о том, что геохимическая характеристика нефти определяется особенностями формирования флюидов, участвующих в процессах нефтеобразования, которые в



**Рис. 2.** Дискриминационные диаграммы Cr–Cu–Co (а) и Ti–Zr–Pb (б) для смолисто-асфальтеновых компонентов нефти различных регионов.

свою очередь связаны с типом, степенью и последовательностью проявления магматизма в геолого-тектонической истории становления нефтегазоносных территорий. Развивающийся во времени щелочной уклон в магматизме служит индикатором структурной эволюции депрессий, благоприятных для нефтеобразования, и играет роль своеобразного кислородного фильтра для флюидов (образование фельдшпатоидов, минералов мелилитовой группы, окисления железа в минералах), что способствует формированию восстановленных систем [7]. Последнее согласуется с развиваемыми представлениями о нарастании щелочного магматизма в истории планеты, наличии структурных связей с ранее внедрившимися магмами, изменении состава флюидов при ощелачивании магм в сторону их большей восстановленности. Образующиеся углеводородные компоненты, наряду с хлором, фтором и другими летучими соединениями, “заимствуют” МЭ из среды кристаллизации минералов с последующим образованием в процессе поликонденсации при восходящей ми-

грации вещества сложных комплексов с органическими лигандами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07–05–0054).

ëèàëéä äàí ÖëÄí ì èõ

1. Пуанова С.А. // Геохимия. 2004. № 8. С. 893–907.
2. Полякова И.Д. // Геология и геофизика. 1996. Т. 37. № 3. С. 62–67.
3. Вешев С.А., Степанов К.И., Васильева Т.Н. // Геохимия. 2000. № 10. С. 1132–1136.
4. Ясныгина Т.А., Малых Ю.М., Рассказов С.В. и др. // ДАН. 2006. Т. 410. № 5. С. 672–675.
5. Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Ронкин Ю.Л. др. В сб.: Материалы Междунар. науч. конф. Казань: Дента, 2006. С. 100–103.
6. Маракушев А.А., Писоцкий Б.И., Панях Н.А. и др. // ДАН. 2004. Т. 398. № 6. С. 795–799.
7. Маракушев А.А., Маракушев С.А. // ДАН. 2006. Т. 411. № 1. С. 111–117.