

УДК 550.4

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ЭНДОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТИ

© 2009 г. Р. П. Гогтих, С. Ф. Винокуров, Б. И. Писоцкий

Представлено академиком А.Н. Дмитриевским 10.04.2008 г.

Поступило 18.04.2008 г.

Первые результаты по определению содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в нефти, полученные с помощью нейтронно-активационного анализа асфальтенов и, частично, смол показали дифференцированный отрицательный тип хондритнормализованных спектров распределения лантаноидов в них и наличие положительной аномалии по европию. При этом была выявлена независимость характера распределения РЗЭ от глубины локализации углеводородных скоплений, химизма пластовых вод, подстилающих и вмещающих отложений [1, 2].

В настоящем сообщении приведены новые данные о содержании и особенностях распределения редкоземельных элементов в нефти из 50 месторождений различных нефтегазоносных провинций, полученные с использованием ICP MS на приборе Elan 6100. На основе полученных результатов сформулированы представления о возможных источниках лантанидов в нефти.

Для оценки содержания РЗЭ в нефти использовали суммарную смолисто-асфальтеновую фракцию и асфальтены, являющиеся основными концентраторами микроэлементов в нефти. Совокупность полученных данных по большому массиву проб показала, что количество лантанидов в асфальтенах нефти колеблется в весьма широких пределах, изменяясь от 200 до 3800 мг/т (ср. 1700 мг/т), в смолах – от 10–20 до 200–230 (ср. 100), в маслах – 0.5–5.8 мг/т (ср. 3.0). В связи с этим анализ смолисто-асфальтеновой фракции при изучении характера распределения РЗЭ в нефти вполне оправдан и позволяет избежать разбавляющего влияния масел. Исследована нефть древних

платформ (Лено-Тунгусской, Волго-Уральской, Припятьско-Днепровской, Тимано-Печорской провинций) и молодых плит (Западно-Сибирской, Амударьинской провинций). Интервал отбора проб составил от 150 м (восток Мелекесской впадины) до 5000–5200 м (Днепровский грабен). Кроме того, для Волго-Уральской и Западно-Сибирской провинций определено содержание РЗЭ в предполагаемых нефтематеринских породах и битумоидах, выделенных из них.

Для анализа характера распределения лантанидов использовали два вида диаграмм. Одна из них представляет собой соотношение суммы содержаний лантанидов ΣLn_N и значений $(Eu/Sm)_N$, нормированных по средним концентрациям их в хондритах (рис. 1а) [3,–5].

Как следует из рис. 1а, доманикиты девона и бажениты юры, а также битуминозное вещество из них имеют отчетливо выраженную отрицательную европиевую аномалию (по знаку $(Eu/Sm)_N$), значение которой составляет в среднем 0.6, что типично для осадочных пород, современных морских вод, а также в целом для всей верхней части земной коры [6]. Поля, характерные для нефти, существенно перекрывают друг друга, а основная доля частных их значений находится в пределах контура положительных европиевых аномалий. К этому типу относится нефть большей части изученных регионов: Волго-Уральского, Припятьско-Днепровского и Амударьинского. Близка к ним и нефть Западной Сибири, $(Eu/Sm)_N$ которой составляет 0.9–1.35. Существенно менее распространена нефть, характеризующаяся как отрицательными, так и положительными европиевыми аномалиями. К их числу относится, прежде всего, нефть Тимано-Печорской провинции, образующая единое поле со значениями $(Eu_N/Sm)_N$, изменяющимися от 0.6 до 1.5. Особенностью нефти Сибирской платформы является наличие на диаграмме двух обособленных полей с резко положительными (от 2.8 до 3.1) и отрицательными (до 0.7) значениями европиевых аномалий.

На рис. 1б представлено соотношение величин ΣLn_N и мультипликативного лантанидного кода (МЛК), предложенного одним из авторов статьи

Всероссийский научно-исследовательский институт геологических, геофизиологических и геохимических информационных систем, Москва
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
Российской Академии наук, Москва
Институт проблем нефти и газа
Российской Академии наук, Москва

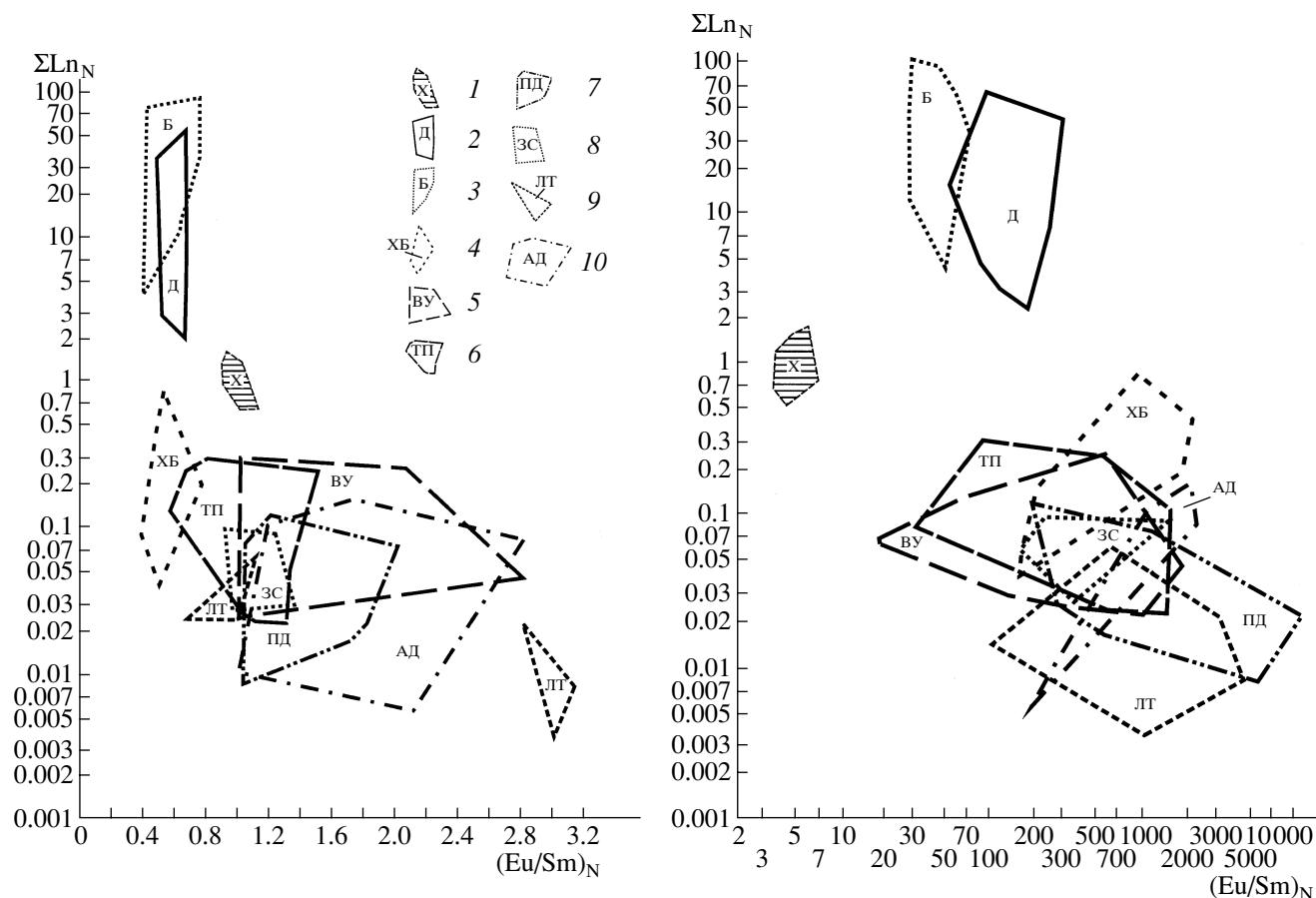


Рис. 1. Поля изменения соотношений $\Sigma Ln_N - (Eu_N/Sm)_N$ (а) и $\Sigma Ln_N - MЛК$ (б):

1 – в хондритах; 2 – в доманикитах девонского возраста; 3 – в базальтах юрского возраста; 4 – в хлороформных битумоидах из доманикитов и базальтов; в смолисто-асфальтовых и асфальтовых фракциях нефти из провинций: Волго-Уральской (5), Тимано-Печорской (6), Припятско-Днепровской (7), Западно-Сибирской (8), Лено-Тунгусской (9), Амударьинской (10).

(С.Ф. Винокуров) специально для выражения интегральной степени дифференциации лантаноидов относительно их хондритового распределения

$$MЛК = \frac{CLa}{CEu} + \frac{CLa}{CYv} \times \frac{CLa}{CSm},$$

где C – концентрация соответствующего элемента в г/т. На рис. 2б @@@ видно последовательное увеличение МЛК от хондритов к осадочным породам, битумоидам и нефти. При этом поля, характерные для смолисто-асфальтовых фракций нефти отдельных регионов, существенно перекрываются и образуют в целом полосу, имеющую, за исключением отдельных точек, определенный тренд, отличный от тренда, наблюдаемого в битумоидах из пород. Выявлена и значительная дифференцированность спектров распределения редкоземельных элементов в изученных пробах нефти с явным возрастанием доли легких лантанидов относительно тяжелых. Так, значения $(La_N/Yb)_N$ изменяется в смолисто-ас-

фальтовых фракциях нефти провинций: Волго-Уральской – от 3 до 28 (ср. 11), Тимано-Печорской – от 3 до 41 (ср. 17.6), Припятско-Днепровской – от 3 до 77 (ср. 24), Западно-Сибирской – от 16 до 29 (ср. 27), Амударьинской – от 33 до 110 (ср. 58), Лено-Тунгусской – от 8 до 150 (ср.90).

Таким образом, установлен широкий диапазон изменения хондритнормализованных значений европий-самариевых отношений в нефти, существенно отличающий ее от предполагаемых нефтематеринских пород и битумоидов, выделенных из них. По значениям европиевых аномалий, полученных при анализе распределения лантанидов в смолисто-асфальтовых компонентах, нефть исследованных регионов подразделяется на две достаточно неравноценные группы: первая – наиболее распространенная – характеризуется преимущественно отчетливыми положительными европиевыми аномалиями, вторая – как положительными, так и отрицательными. Значимые различия в содержании и характере распределения

лантанидов в нефти дают основание допустить участие в формировании ее геохимического облика флюидов, не связанных с осадочным чехлом.

Результаты определения изотопного состава стронция и неодима в нефти крупнейшего Ромашкинского месторождения Волго-Уральской провинции и в битумоидах, выделенных из пород доманика, показали, что если в формировании геохимического облика пород принимали участие эманации, связанные с деплетированным верхнемантийным источником, то в формировании нефти – флюиды магматических очагов повышенной щелочности, выплавление которых происходило из обогащенных источников [7]. При остывании таких очагов и кристаллизации расплава, согласно [8], может происходить эволюция их флюидного режима в сторону большей восстановленности с последующим синтезом широкого спектра углеводородов.

Согласно экспериментальным данным [9], отделение флюидов из остывающих магм сопровождается разделением РЗЭ с образованием положительной аномалии по европию. Такое разделение обусловлено понижением фугитивности кислорода, которое смещает равновесие между двух и трехвалентным европием в сторону двухвалентного, повышая валовую растворимость европия во флюидах. Помимо этого, европий обладает наибольшей флюидофильностью при увеличении флюидного давления и наибольшей летучестью при минимальной температуре плавления по сравнению с другими лантанидами, что также способствует преимущественному переходу элемента во флюидную фазу. Участие таких флюидов в нефтеобразовании может объяснить формирование в нефти особого типа хондритнормализованных кривых распределения РЗЭ, характеризующихся, в основном, положительными европиевыми аномалиями. Кроме того, учитывая экстремальный характер барической зависимости экстрагирующей способности флюида в отношении РЗЭ, следует ожидать, что степень обогащения лантанидами расплава и флюида будет зависеть от глубины дегазации. Дегазация на больших глубинах (более 30 км), где коэффициент распределения элементов между флюидом и расплавом максимальны, способствует формированию наиболее обогащенных РЗЭ флюидов. Этим фактом, судя по всему, и определяется разница в уровне накопления изучаемых элементов в нефти, достигающая в среднем полутора порядков. Кроме того, в щелочных системах при уменьшении температуры в кристаллизующемся расплаве повышается и содержание во флюиде LREE по сравнению с HREE. В связи с этим угол наклона в хондритнормализованных спектрах распределения элементов может определяться степенью щелочности очага или его отдельных областей, а также флю-

идным давлением. Так, к примеру, в высокофлюидизированных кимберлитах Сибири величина $(La_N/Yb)_N$ существенно выше аналогичной в хибинитах.

Наличие же в нефти отрицательных аномалий по европию может быть обусловлено участием в формировании углеводородных скоплений флюидов, имеющих смешанную природу. Последняя может быть связана с контаминацией мантийных магм верхнекоровым материалом и (или) процессом заимствования глубинными восстановленными флюидами лантанидов из углеродистых веществ кристаллического фундамента (графита, шунгита, битумов различных классов), а также из органического вещества осадочных породных комплексов.

Рассматривая полученные результаты, следует остановиться на одном важном методическом аспекте. Используя смолисто-асфальтеновые компоненты для определения лантанидов, авторы достаточно полно отражают уровень содержания элементов в нефти, но занижают значение европий-самариевого отношения. Подобное занижение связано с особенностями распределения лантанидов по фракционному составу нефти. В табл. 1 представлены некоторые результаты определения концентраций редкоземельных элементов во фракциях нефти показывающие возрастание значений $(Eu_N/Sm)_N$ и соответственно европиевой аномалии Eu/Eu^* от асфальтенов к смолам и далее к маслам. Причем в маслах содержание средних и тяжелых элементов, включая иногда и самарий, находится ниже порога определения. В связи с тем, что нефть в большинстве своем на 70–80% состоит из масел, значение положительной европиевой аномалии в хондритнормализованных спектрах распределения лантанидов в суммарной нефти должна быть выше значения, определяемого в смолисто-асфальтеновых компонентах. Об этом свидетельствуют и результаты анализов по восьми образцам сырой нефти Западной Сибири, в которых соотношение $(Eu/Sm)_N$ составило 3.5–6.2 (ср. 4.6) [10].

Присутствие РЗЭ в битуминозной фазе глубинных восстановленных флюидов [11] и в нефти позволяет допустить перенос их в форме металл-органических комплексов, устойчивость которых определяется как свойствами элементов, так и составом лиганда. Преимущественное накопление лантанидов в смолисто-асфальтеновых фракциях нефти свидетельствует о том, что в качестве лигандов могут выступать сложные циклические и ароматические соединения и их производные, в которых связь металла с углеродом осуществляется через азот, серу, фосфор, кислород. Из органической химии лантанидов известно, что именно кислородсодержащие соединения РЗЭ характеризуются высокой устойчивостью, летучестью и

Таблица 1. Содержание редкоземельных элементов (мг/г) во фракциях нефти и битумоидах органического вещества различных пород

№ п.п.	Фракция нефти	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	(Eu/Sm) _N	Eu/Eu*	
1	А	249.74	573.84	38.39	126.28	10.39	4.04	5.51	0.48	2.90	0.44	1.04	0.19	1.31	0.25	1.03	1.47	
	ССБ	15.79	29.19	3.01	9.65	1.06	0.76	1.22	–	0.51	–	0.26	–	0.20	–	1.90	2.04	
	СБ	5.76	9.18	1.04	3.94	0.56	0.29	0.57	–	0.21	–	0.23	–	0.17	–	1.37	1.56	
	АУВ	1.56	2.09	–	0.75	–	0.37	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	НПУВ	0.43	0.63	–	–	–	0.18	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2	А	122.01	245.10	27.17	103.92	16.33	5.86	14.65	2.43	12.56	2.44	7.23	1.07	6.11	1.06	0.95	1.14	
	С	27.38	58.68	6.10	20.05	2.33	0.95	2.55	0.37	2.37	0.52	1.23	0.20	0.98	0.20	1.09	1.19	
	М	1.49	1.78	0.26	0.75	0.11	0.20	–	–	0.15	–	–	–	–	–	4.91	–	
3	А	110.05	178.08	20.06	77.79	9.86	4.46	9.20	1.04	9.03	1.40	5.37	0.43	6.41	0.89	1.20	1.41	
	С	15.06	18.40	2.61	10.29	1.28	0.65	1.05	0.16	0.77	0.16	0.34	–	0.41	–	1.35	1.67	
	М	1.23	1.60	0.28	0.74	0.12	0.18	–	–	0.16	–	–	–	–	–	4.06	–	
4	А	161.09	244.57	19.74	70.92	13.95	5.36	21.37	3.04	28.88	5.52	21.22	–	19.74	–	1.02	0.95	
	С	29.76	24.03	1.75	4.00	0.54	0.26	0.63	0.07	0.42	0.07	0.28	0.05	0.25	0.05	1.26	1.33	
5	А	365.13	601.02	70.23	66.88	3.41	1.54	4.09	0.35	0.97	0.16	1.17	–	0.98	–	1.20	1.26	
	С	73.65	100.18	11.81	13.99	0.41	0.23	0.34	0.06	0.64	0.11	0.34	0.05	0.19	0.04	1.53	1.87	
6	АС	52.01	68.93	8.38	33.55	5.37	3.44	3.95	0.28	1.47	0.21	0.77	–	1.50	–	1.70	2.19	
	М	0.51	1.17	–	0.17	–	0.11	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
7	АС	17.91	18.55	2.96	11.57	1.37	0.68	1.28	0.16	0.55	0.14	0.39	–	0.30	–	1.32	1.55	
	М	0.38	0.22	–	0.22	–	0.09	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
8	АС	118.53	201.68	21.18	69.00	11.28	6.41	5.86	0.80	4.63	0.83	2.46	0.44	2.85	0.43	1.51	2.17	
	М	1.57	2.68	0.32	1.06	–	0.20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
9	АС	22.36	33.84	4.02	14.33	1.13	1.19	1.31	0.14	0.85	0.14	0.29	–	–	–	2.79	2.98	
	М	–	4.90	–	–	0.61	1.52	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6.62	
10	АС	11.81	8.94	1.64	6.57	0.61	0.71	0.55	–	0.29	–	0.06	–	–	–	3.11	3.68	
	М	–	4.74	–	–	0.30	0.86	–	–	–	–	–	–	–	–	7.62	–	
11	АС	102.02	169.24	16.69	50.01	5.63	2.49	4.23	0.63	4.57	0.95	2.31	0.38	2.64	0.38	1.17	1.50	
	М	2.88	4.33	0.51	1.49	0.22	0.27	–	–	–	–	–	–	–	–	3.27	–	
12	АС	152.31	237.70	25.70	101.31	6.26	3.96	5.04	0.66	4.15	0.65	1.16	0.24	2.26	0.25	1.68	2.09	
	М	1.99	2.41	0.27	1.04	0.25	0.24	–	–	–	–	–	–	–	–	2.56	–	
13	Б	29.12	59.19	6.41	21.37	4.37	0.86	4.54	0.75	4.18	0.91	2.51	0.39	2.66	0.43	0.52	0.59	
14	Б	415.91	737.29	81.71	160.69	18.80	3.51	21.32	3.02	18.06	3.62	9.06	1.43	8.72	1.53	0.50	0.53	
15	Б	249.99	441.71	35.68	97.41	13.25	3.89	9.70	1.15	7.07	1.15	4.53	0.64	3.67	0.57	0.78	1.00	
16	А	1701.53	3188.90	325.72	964.76	86.25	17.80	33.95	5.28	28.94	5.95	19.62	2.55	15.56	2.62	0.55	0.84	
	ССБ	87.67	163.87	15.02	49.85	5.68	1.16	1.85	0.39	2.13	0.42	1.74	0.18	0.82	0.18	0.54	0.87	
	СБ	24.19	40.16	3.97	15.38	1.16	0.24	–	–	–	–	0.42	–	0.33	–	0.54	–	
	АУВ	48.16	78.30	8.92	23.68	3.07	0.61	1.47	0.15	0.91	0.21	0.64	0.15	0.91	–	0.53	0.77	
	НПУВ	35.38	64.45	6.35	22.75	2.36	0.36	0.95	–	0.71	–	0.39	–	0.28	–	0.40	0.62	

Примечание. *Нефть*. Провинция Волго-Уральская (Южно-Татарский свод) (1); месторождение Абдрахмановское, скважина 8998, возраст коллекторов D; Западно-Сибирская (2, 3); Ханты-Мансийское, 5, Pz; Рогожниковское, 72, Pz; Прикаспийская (4, 5), Карачагонакское, 9, С; Жанажольское, 29, С; Припятско-Днепровская (6, 7), Анастасьевское, 17, С; Рыбальское, 41, С; Тимано-Печорская (8) Возейское, 84, D; Лено-Тунгусская (9, 10), Даниловское, 144, V; Чорское, 115, V; Амударьинская, (11, 12), Курукское, J; Южно-Комачинское, 5, J. *Битумоид пород*: баженит (13, 14) Сургутский свод, J; доманикит (15, 16), Южно-Татарский свод, D. *Фракции нефти*: А – асфальтены, С – смолы, СББ – спиртобензолные смолы, СБ – бензолные смолы, М – масла, АУВ – ароматические углеводороды, НПУВ – нафтенопарафиновые углеводороды, АС – асфальтеносмолистые компоненты; прочерк – ниже порога определения. (Eu/Sm)_N – номинировано по [3].

хорошей растворимостью в органических растворителях [12]. Вместе с тем, пониженное сродство европия к кислороду [13] допускает возможность образования в сильно восстановительной среде соединений европия непосредственно с углеродом, что и определяет преимущественное накопление его в легких фракциях нефти, параллельно с другими летучими (Hg, As, Se и др). Подобное разделение элементов по фракционному составу и приводит, по мнению авторов, к повышению в маслах отношения $(Eu/Sm)_N$.

Таким образом, независимо от геолого-тектонического строения регионов, состава нефти, глубины нахождения залежей и литологии вмещающих пород, кривые распределения РЗЭ в нефти характеризуются значительной дифференцированностью и наличием европиевого максимума. Основным источником лантаноидов в нефти, по мнению авторов, являются восстановленные флюиды остывающих магматических очагов повышенной щелочности, обеспечивающие как обогащение нефти легкими лантанидами, так и образование положительной европиевой аномалии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Спиридонов А.И. // ДАН. 1990. Т. 312. № 6. С. 1445–1450.
2. Винокуров С.Ф., Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. // ДАН. 2000. Т. 370. № 1. С. 183–186.
3. Evensen N.H., P.J. Hamilton, O'Nions R.K. // Geochim. et cosmochim. acta. 1978. V. 42. P. 1199–1212.
4. Masuda A., Nakamura N. // Geoch. et cosmochem. acta. 1973. V. 37. P. 230–248.
5. Boyton W.V. // Rare Earth Elements Geochemistry. Elsevier, 1984. P. 66–114.
6. Vinokurov S.F. // Geochem. Intern. 1995. V. 32. № 12. P. 113–140.
7. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Нурғалиев Д.К. и др. // Отеч. геология. 2005. № 3. С. 3–11.
8. Маракушев А.А. // ДАН. 1982. Т. 263. № 4. С. 971–974.
9. Жариков В.А., Горбачев Н.С. В кн.: Экспериментальная минералогия. М.: Наука, 2004. Т. 1. С. 21–37.
10. Федоров Ю.Н., Иванов К.С., Ерохин Ю.В. и др. // ДАН. 2007. Т. 414. № 3. С. 358–388.
11. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. / В кн.: Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа и развитие нефтегазового комплекса России. М.: Геос, 2007. С. 55–65.
12. Бочкарёв М.Н., Калинина С.Г., Захаров Л.Н. и др. Органические производные редкоземельных элементов. М.: Наука, 1989. 170 с.
13. Маракушев А.А., Гаврилов Н.М., Маракушев С.А. // ДАН. 2004. Т. 397. № 5. С. 664–669.