

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ И ИЗОТОПЫ СТРОНЦИЯ В НЕФТЯХ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ШЕЛЬФА О. САХАЛИН

Т.А. Ясныгина¹, С.В. Рассказов^{1,2}, М.Е. Маркова¹, А.Э. Жаров³, Ю.М. Малых⁴,
Е.В. Саранина¹, Н.Н. Фефелов¹

¹ФГБУН Институт земной коры Сибирского отделения РАН, ул. Лермонтова 128, г. Иркутск, 664033;
e-mail: ty@crust.irk.ru

²Иркутский государственный университет, ул. Ленина 3, г. Иркутск, 664003; e-mail: rassk@crust.irk.ru

³ОАО «НК «Роснефть», Софийская наб. 26/1, г. Москва, 117997; e-mail: ae_zharov@rosneft.ru

⁴Иркутскжелездорпроект, ул. Карла Маркса 59, г. Иркутск, 664026; e-mail: malyh22@mail.ru

Поступила в редакцию 5 апреля 2014 г.

Приводятся данные о концентрациях редкоземельных элементов и других металлов в нефтях из месторождений о. Сахалин, полученные методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Химическая пробоподготовка включала этапы кислотного разложения и озоления. По общему содержанию металлов, соотношениям V, Ni и Fe и изотопному составу Sr образцы нефти делятся на три группы. Нефти крайнего северо-восточного участка шельфа острова, отнесенные к первой группе, отличаются от остальных высокими концентрациями V и других металлов, высокими значениями V/Ni и V/Fe. Нефти месторождений второй группы, расположенных южнее, имеют повышенное содержание РЗЭ и некоторых других литофильных элементов, средние V/Ni и V/Fe, а нефти месторождений третьей группы – там же и в Татарском проливе – низкие концентрации металлов и низкие V/Ni, V/Fe. В нефтях месторождений группы II определены сравнительно низкие $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.70838–0.70858), а группы III – повышенные (0.70854–0.70911). Изотопный состав Sr нефти Кайганско-Васюканского месторождения (группа I), образовавшейся из органического вещества морского происхождения (0.70867–0.70884), сопоставим со значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морской воде во временном интервале 18.0–10.5 млн лет назад. По спектрам РЗЭ, соотношениям V, Ni и результатам мультиэлементного факторного анализа нефти месторождений третьей и, в меньшей степени, второй группы сходны с нефтями Западной Сибири.

Ключевые слова: нефть, металлы, редкоземельные элементы, изотопы стронция, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, о. Сахалин.

ВВЕДЕНИЕ

Данные по содержаниям металлов в нефти важны для процессов ее переработки. Они используются в геохимических, геологических и экологических исследованиях. Металлы входят преимущественно в наиболее тяжелые фракции нефти (асфальтены, смолы), однако небольшая часть их присутствует и в более легких фракциях [12, 24]. В нефтях содержания металлов, особенно редкоземельных элементов (РЗЭ), низкие, поэтому данные по ним ограничены. Для определения широкого спектра металлов, в том числе V, группы Fe и редкоземельных элементов, в нефти и ее тяжелых фракциях используются нейтронно-активационный анализ, атомно-абсорбцион-

ная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [1–3, 13, 19, 20, 22–24, 28]. В связи с развитием аналитических методов, позволяющих определять концентрации элементов на уровне 10^{-12} – 10^{-6} , в последние десятилетия активизировались исследования распределения широкого спектра микроэлементов в нефтях России [3, 5, 8, 15]. Нами были получены первые данные о концентрациях редкоземельных элементов и многих других металлов в нефти Пильтун-Астохского месторождения восточного шельфа о. Сахалин [17]. В настоящей работе мы приводим новые данные о содержаниях 39 микроэлементов в нефтях из месторождений шельфа о. Сахалин (табл. 1).

Проанализированы образцы из семи месторождений: Одопту-море, Пильгун-Астохское, Чайво-море, Ново-Венинское, Аркутун-Дагинское (северная часть), Изыльметьевское, Кайганско-Васюканское (скважины Пела Лейч и Удачная) (рис. 1). Выполнен анализ концентраций микроэлементов в нефтях с выделением особой роли никеля и ванадия в систематике металлов-примесей.

Таблица 1. Содержания металлов в нефти месторождений о. Сахалин и Атовского месторождения Восточной Сибири.

Элемент	о. Сахалин								Вост. Сибирь
	Группа I		Группа II			Группа III			9
	1	2	3	4	5	6	7	8	
	Скв. Пела Лейч	Скв. Удачная	Чайво-море	Одопту-море	Пильгун-Астохское	Изыльметьевское	Аркутун-Дагинское	Ново-Венинское	Атовское [2]
Be*	0.16	0.32	0.49	0.18	<0.03	0.09	0.07	0.08	0.03
K	1067	1340	739	565	388	478	548	2475	не опр.
Sc	<1.1	<1.1	1.4	1.2	1.1	1.1	<1.1	<1.1	0.6
Ti	48	64	44	32	38	36	44	41	149
V	23330	39536	11297	2437	896	65	295	29	11
Mn	20	15	48	45	42	14	20	32	не опр.
Fe	1437	1462	4516	3167	3170	1491	3236	2353	не опр.
Co	60	156	70	93	39	33	29	7.7	2.4
Ni	4736	9669	8770	2853	2665	1305	951	399	12
Cu	530	502	2357	2000	1964	297	531	647	130
Zn	769	283	4932	343	478	227	411	327	116
Ga	6.9	36	53	12	18	3.2	3.4	2.2	1.9
Rb	2.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	<1.8	2.8
Sr	17	9	33	32	29	17	14	23	30
Y	0.3	0.3	0.7	0.9	0.7	0.3	0.2	0.3	0.6
Zr	14	8	325	26	11	14	23	20	6
Mo*	1.2	9.2	23	1.9	1.4	1.1	1.8	3.1	не опр.
Sn*	3.2	1.8	31	8.9	12	13	3.4	3.2	Н.о.
Ba	57	34	187	47	38	40	22	36	31
La	0.9	<0.6	1.6	2.4	1.3	1.2	1.1	1.4	0.5
Ce	1.1	1.0	2.2	2.6	1.4	1.1	0.9	1.4	1.2
Pr	0.14	0.14	0.18	0.18	0.14	0.12	<0.1	0.12	0.14
Nd	0.45	0.47	0.87	0.83	0.63	0.43	0.36	0.50	0.76
Sm	0.08	0.08	0.15	0.25	0.16	0.10	0.05	0.07	0.12
Eu	0.21	0.10	0.33	0.28	0.13	0.13	0.08	0.09	0.03
Gd	0.05	0.06	0.09	0.16	0.08	0.05	0.05	0.07	0.12
Tb	0.008	0.01	0.01	0.03	0.01	0.007	0.008	0.009	Н.о.
Dy	0.05	0.06	0.09	0.16	0.08	0.04	0.04	0.06	0.15
Ho	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Er	0.03	0.04	0.05	0.09	0.05	0.03	0.03	0.03	0.08
Tm	0.005	0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.007	<0.005	0.006	не опр.
Yb	0.03	0.03	0.04	0.07	0.05	0.04	0.02	0.05	0.05
Lu	0.005	<0.005	<0.005	0.009	0.006	<0.005	<0.005	0.007	не опр.
Hf*	0.3	0.1	3.2	0.5	0.2	0.1	0.3	0.2	не опр.
W	1.0	1.1	0.9	0.5	0.5	0.4	0.4	7.2	0.2
Tl*	0.7	0.5	0.9	0.3	0.4	0.09	0.8	0.1	не опр.
Pb	39	32	189	17	50	13	17	16	11
Th	<0.2	<0.2	<0.2	0.2	0.2	<0.2	<0.2	0.2	не опр.
U	0.1	0.1	0.5	0.2	0.2	<0.1	0.3	0.2	0.07

Примечание. Средние значения по 2–4 навескам, нг/г; * – значения даны как информационные (см. текст), не опр. – не определялось.



Рис. 1. Местоположение проанализированных образцов из месторождений нефтей о. Сахалин.

Месторождения: 1 – Одопту-море, 2 – Пильтун-Астохское, 3 – Чайво-море, 4 – Аркутун-Дагинское, 5 – Ново-Венинское, 6 – Изльметьевское, 7 – Кайганско-Васюканское (скважины Удачная, Пела Лейч). Римскими цифрами в кружках выделены группы месторождений с разным микроэлементным составом нефти.

МЕТОДИКА

Концентрации металлов определялись в нефтях методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Химическая пробоподготовка проводилась в лаборатории изотопии и геохронологии ИЗК СО РАН. Использовались ультрачистые реактивы и воду: кислоты марки о.с.ч. подвергали двойной перегонке, воду деионизировали на установке Elix Millipore SA.

Выполнялись от 2 до 4 параллельных определений для каждого образца. Для перехода от органической матрицы к неорганической навески нефти с массой до 3.5 г при комнатной температуре и слабым нагревании (до 120–160 °С) разлагали в лабораторной кварцевой посуде концентрированной 70 %-ной (15M) HNO_3 с добавлением 30 %-ного H_2O_2 . Затем проводи-

лось озоление в муфельной печи ПМ-10 (ОАО «Электроприбор», г. Санкт-Петербург) при медленном повышении температуры до 300–350 °С. Температура повышалась каждые 30 минут с шагом 50 °С. При температуре 300 °С отжиг продолжали 8 часов. При необходимости этапы разложения и озоления проводили повторно. В результате получали белый осадок, который растворяли в 5 мл 10 %-ной HNO_3 и доводили до объема 10 мл 2 %-ной HNO_3 .

Температура нагрева образца в электропечи определялась тем, что металлы в нефти находятся в основном во фракции, выделяющейся при $T > 450$ °С. Этим обусловлено использование некоторыми авторами для оценки содержания металлов в нефти только смолисто-асфальтенового вещества [5, 9]. Однако соотношения микроэлементов в сырой нефти могут отличаться от соотношений в ее наиболее тяжелых фракциях. Кроме того, при выделении смол и асфальтенов из нефти возможно заражение анализируемыми элементами. В нефтях из Монголии многие металлы в небольшом количестве (<10 % от концентраций в более тяжелых фракциях) содержались во фракциях, выделяющихся при $T = 350$ –450 °С [29].

Внутренний стандарт In вводили таким образом, чтобы его концентрация в анализируемом растворе составляла 10 нг/г. В готовых к измерению растворах фактор разведения варьировали в зависимости от предполагаемых концентраций определяемых элементов. Готовые растворы анализировались на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500se на базе Байкальского аналитического ЦКП. Для градуировки и контроля правильности анализа, в том числе методом добавок, вводимых в пробы нефти до и после разложения, использовались многоэлементные стандартные растворы Perkin Elmer и Lab Spex и стандартные образцы горных пород СТ-2, DNC-1, QLO-1, RGM-1, JB-1a. Влияние наложений полиатомных ионов оксидов Ba на Eu, Nd на Tb учитывались с помощью одноэлементных стандартных растворов Ba и Nd Thermo Jarrell Ash. Относительное стандартное отклонение, рассчитанное по четырем навескам нефти Пильтун-Астохского месторождения, для Rb, Sr, Y, W, Ni, Ti, Be, Sc, Ba, Pb, Eu, Ho, Er, Yb составило ≤ 10 %, для Th – 22 %, для Cu, Zn – 30–50 %, для других элементов – от 10 до 20 %.

Для контроля правильности анализа в одну из четырех навесок нефти из месторождения Ново-Венинское перед разложением вводили добавку из смеси стандартных растворов. Ее количество рассчитывали так, чтобы в готовой к измерениям пробе содержалось по 10 нг/г PЗЭ, Y, Be, Sc, Co, Ga, Rb, Zr, Mo, Sn, Hf, W, Tl, Th и U. Концентрации PЗЭ в пробе нефти с добавкой стандартных растворов варьировали от 8.7 нг/г

(Lu) до 10 нг/г (La, Pr) при среднем значении 9.8 нг/г. Для других микроэлементов отклонения были более существенными, их концентрации в пробе с добавкой были ниже 8 нг/г (Be, Sn, Hf, Tl) или выше 15 нг/г (Mo). В таблице 1 такие элементы помечены знаком (*).

Для хроматографического выделения стронция пробы нефти, переведенной в азотнокислый раствор, выпаривали, обрабатывали ультраточистой водой, растворяли в 2М HNO₃ и наносили на колонки Triskem с одноразовой смолой Sr SPEC. После элюирования 7М HNO₃ Sr выделяли при помощи раствора 0.05 М HNO₃. Измерения изотопных отношений ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr выполняли на масс-спектрометре Finnigan MAT 262 Байкальского аналитического ЦКП. В работе использовали данные для нефтей с содержанием Sr > 10 нг/г (ICP-MS) (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И СОПОСТАВЛЕНИЯ

Для нефтей о. Сахалин получены содержания V – 0.029–40 мкг/г, Fe – 1.4–4.5 мкг/г, Pb – 16–189 нг/г, Zn – 0.2–4.9 мкг/г, Ti – 32–64 нг/г, Mo – 1–23 нг/г. Эти данные приблизительно соответствуют нижней границе интервалов концентраций перечисленных микроэлементов в нефтях более 30-ти месторождений, приведенных в работе [12], или попадают в их нижнюю часть. Содержания Ni (0.4–9.7 мкг/г), Mn (14–48 нг/г) и Sr (9–33 нг/г) в сахалинских нефтях на порядок ниже. Концентрации Cu (0.2–2.4 мкг/г), Ba (22–187 нг/г), Ga (2–53 нг/г) попадают в середину интервала для 30-ти месторождений.

По содержаниям микроэлементов месторождения нефти Сахалина подразделяются на три группы. В группу I входят нефти с двух скважин Кайганско-Васюканского месторождения на крайнем северо-востоке шельфа острова, месторождения группы II находятся на этом же шельфе южнее, группы III – там же и в Татарском проливе (рис. 1).

Нефть Кайганско-Васюканского месторождения хорошо обособляется по микроэлементному составу от двух других групп. Самое высокое общее содержание металлов (53 мкг/г) определено в нефти скважины Удачная Кайганско-Васюканского месторождения (группа I). В нефтях месторождений групп II и III общее содержание металлов более низкое (от 10 до 34 мкг/г и от 4 до 6.5 мкг/г, соответственно), самое низкое – в образце нефти Ново-Венинского месторождения. Отношение сумм концентраций нафтафильных (Ni, V, Pb, Co, Cu, Zn, W, Mo, Sn) и литофильных (Ti, K, R3Э, Y, Rb, Th, U, Zr, Hf, Be и др.) элементов (НЭ/ЛЭ), предложенное как микроэлементная характеристика нефтей в работе [3], также показательно для группирования месторождений Сахалина по микроэлементному составу нефтей. В образцах нефти

первой группы значение НЭ/ЛЭ высокое (26–36), второй – слегка пониженное (12–25), третьей – низкое (0.6–4).

Образцы трех групп нефтей шельфа Сахалина отчетливо разделяются по соотношениям ванадия и элементов группы железа. Для группы I определены самые высокие содержания ванадия, высокие V/Ni и V/Fe, для группы II – низкое V/Ni и среднее V/Fe. В группе III значения V/Ni и V/Fe самые низкие. В координатах V/Ni – V и V/Ni – Ni фигуративные поля трех групп месторождений нефти Сахалина образуют отчетливый тренд (рис. 2). Возрастание V/Ni от группы III к группе I отражает относительное снижение роли никеля по мере увеличения роли ванадия.

Для сравнения на вариационных диаграммах рис. 2 приведены данные по нефтям из других регионов мира. В координатах V/Ni – V рис. 2, А фигуративные поля нефтей Балтийской нефтеносной области (НО), Западной Сибири образуют тренд, протягивающийся субпараллельно тренду нефтей о. Сахалин при повышенном V/Ni, а фигуративные поля нефтей Северного и Северо-Восточного Китая – субпараллельный тренд с пониженным V/Ni. Точка образца нефти из Атовского месторождения Восточной Сибири характеризует особый состав с низкой концентрацией V и Ni. Нефти Бразилии и оз. Байкал образуют общее поле на высокованадиевом окончании тренда нефтей из китайских месторождений.

Анализ диаграммы V/Ni – Ni на рис. 2, Б выявляет тренд возрастания V/Ni с повышением Ni, подобный тренду сахалинских нефтей, в общем смещении фигуративного поля западно-сибирских нефтей относительно фигуративного поля балтийских нефтей. Часть точек из этих нефтяных провинций образует общее компактное поле. Основная группа западносибирских нефтей характеризуется поперечным трендом, в котором при максимальном значении V/Ni концентрации Ni минимальны, а с понижением V/Ni концентрации Ni возрастают. Подобные относительные вариации с трендом снижения V/Ni при повышении концентрации Ni обнаруживает часть точек балтийских нефтей. Таким образом, часть западно-сибирских и балтийских нефтей образуют общий тренд.

Фигуративная точка нефти из Атовского месторождения Восточной Сибири резко смещена в сторону уменьшения концентраций V и Ni. Низкие концентрации нафтафильных элементов (НЭ/ЛЭ = 1.9) в нефти из этого месторождения, возможно, отражают высокую долю в ней легких фракций (до 52.6 %). Содержания литофильных элементов, за исключением Zr и U, в Атовской нефти не ниже, чем в нефтях месторождений Сахалина (табл. 1). Для выявления гео-

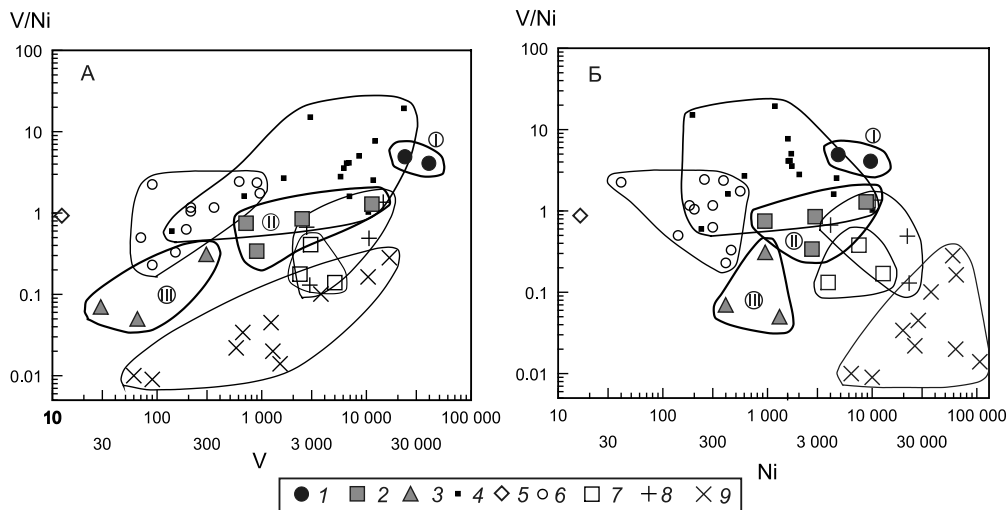


Рис. 2. Соотношения V/Ni и концентраций V и Ni (нг/г) в нефтях.

1–3 – месторождения о. Сахалин (см. рис. 1), 4 – Западной и 5 – Восточной Сибири [15, 17, 18], 6 – Балтийской НО [3], 7 – нефтепроявления на оз. Байкал [2, 17], 8 – нефти Бразилии [28], 9 – Северного и Северо-Восточного Китая [22].

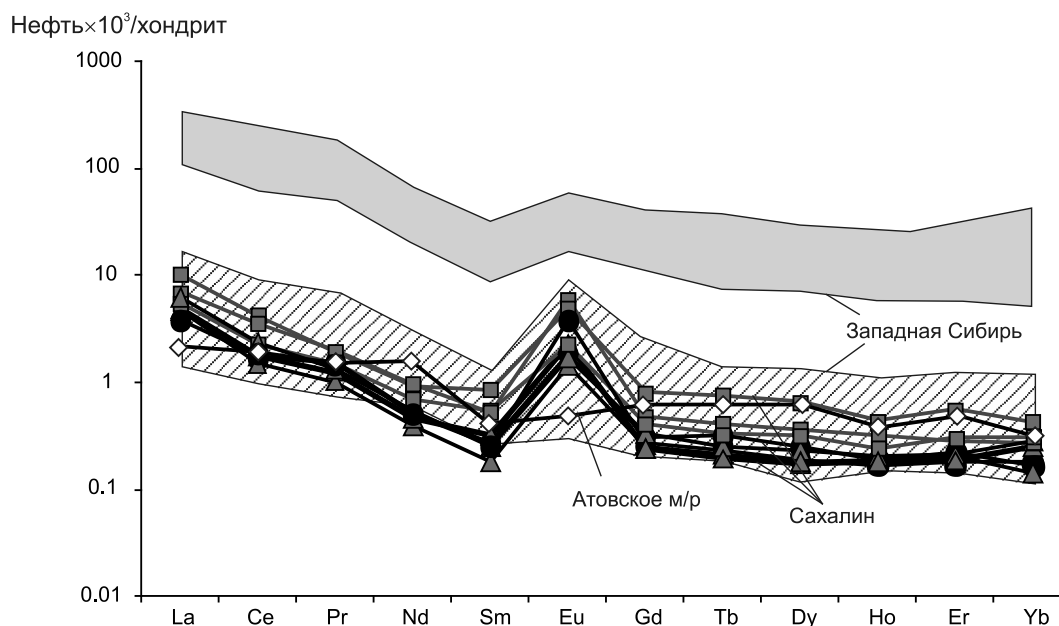


Рис. 3. Нормированные к хондриту [27] концентрации РЗЭ в нефтях месторождений о. Сахалина и Сибири.

Косой штриховкой показано поле составов нефтей месторождений Западной Сибири по данным [15, 18], серым цветом – поле асфальтеновых фракций из нефтей Западной Сибири по данным [5].

химической специфики нефтей других месторождений Восточной Сибири необходимы дополнительные аналитические исследования.

Для всех нормированных на хондрит спектров РЗЭ проанализированных нефтей Сахалина характерны положительные Eu аномалии, подобно большинст-

ву образцов нефтей Западной Сибири (рис. 3). Вместе с тем, в других регионах встречаются образцы нефти и без аномалий в спектре РЗЭ, либо со слабо выраженной Eu аномалией (нефть Атовского месторождения, некоторые нефти и выделенные из нефтей асфальтены Западной Сибири, Тимано-Печорской провинции [5, 8, 17, 18]).

Таблица 2. Изотопные отношения и концентрации Sr в образцах нефти шельфа о. Сахалин.

Месторождение	Группа	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	Sr, нг/г
Кайганско-Васюканское (скв. Пела Лейч)	I	0.708671	0.000012	33
То же	I	0.708839	0.000018	17.4
Одопту-море	II	0.708379	0.000013	27
Чайво-море	II	0.708501	0.000010	28
Пильтун-Астохское	II	0.708447	0.000010	24
		0.708583	0.000012	
Изыльметьевское	III	0.708536	0.000012	22
Ново-Венинское	III	0.708592	0.000021	23
Аркутун-Дагинское (северная часть)	III	0.709107	0.000013	14

Изотопные отношения стронция в образцах нефти о. Сахалин варьируют от 0.70838 до 0.70911 (табл. 2). На диаграмме $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - 1000/\text{Sr}$ (рис. 4) фигуративные точки нефтей месторождений групп II и III образуют общий тренд возрастания $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ при снижении концентрации Sr от группы II к группе III.

РЕЗУЛЬТАТЫ ФАКТОРНОГО АНАЛИЗА

Для выявления общих закономерностей вариаций микроэлементов в нефтях Сахалина и Сибири выполнен факторный анализ по выборке, учитывающей данные по концентрациям максимального числа элементов, полученных авторами по единой методике (рис. 5).

На графике факторных нагрузок рис. 5 А отчетливо выделяются совокупности элементов Ni–Du и V–Yb (показаны штриховыми линиями). Совокупность Ni–Du, к которой относится большинство элементов, занимает правый верхний квадрант диаграммы и представлена рядом точек от Ni (вес этого элемента в факторе 1 приближается к единице, а в факторе 2 – к нулю) до Du (вес в факторе 1 составляет около нуля, а в факторе 2 близок к единице). В этой совокупности Ni объединяется с Ga, Co, Mo, Sr, Sn, Cu, Y и PЗЭ, исключая Yb, обнаруживающий заметное отклонение от тренда со смещением в левый верхний квадрант. Менее многочисленная совокупность элементов от V до Yb распределяется субпараллельно совокупности Ni–Du через центр координат от правого нижнего квадранта до левого верхнего. В этой совокупности V объединяется в тренд с Ba, Sr, Pb, W, Ti и Yb.

Анализируя распределение точек образцов нефти на рис. 5 Б, можно видеть, что совокупность элементов Ni–Du характеризует изменчивость содержания микроэлементов нефтей из месторождений группы II шельфа о. Сахалин. Распределение

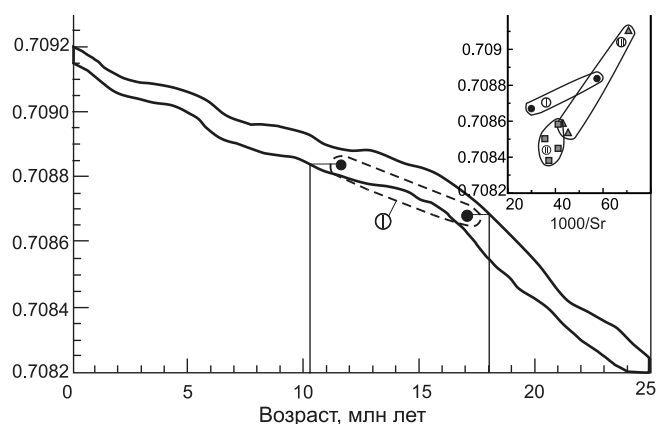


Рис. 4. Соотношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - 1000/\text{Sr}$ в нефтях месторождений о. Сахалин и кривая возрастных изменений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морской воде [26].

Усл. обозн. см. рис. 1, 2. Вертикальными линиями ограничен возрастной интервал исходного органического вещества для нефти из скважины Пела Лейч Кайганско-Васюканского месторождения, с учетом погрешности кривой (10.5–18 млн лет).

точек нефтей из двух других групп сахалинских месторождений в целом соответствует тренду совокупности элементов V–Yb. Группа I находится в правом нижнем квадранте, что подчеркивает ее обогащение V и Pb. Группа III смещена к другому концу тренда. Нефти из сибирских месторождений частично перекрываются с нефтями из сахалинских месторождений группы III. Точка нефти из Атовского месторождения смещена относительно точек западносибирских месторождений с возрастанием второго фактора.

Вторая выборка для факторного анализа была дополнена данными по нефтям оз. Байкал и месторождений Западной Сибири и Балтийской НО. Факторный анализ был выполнен отдельно для семи на-

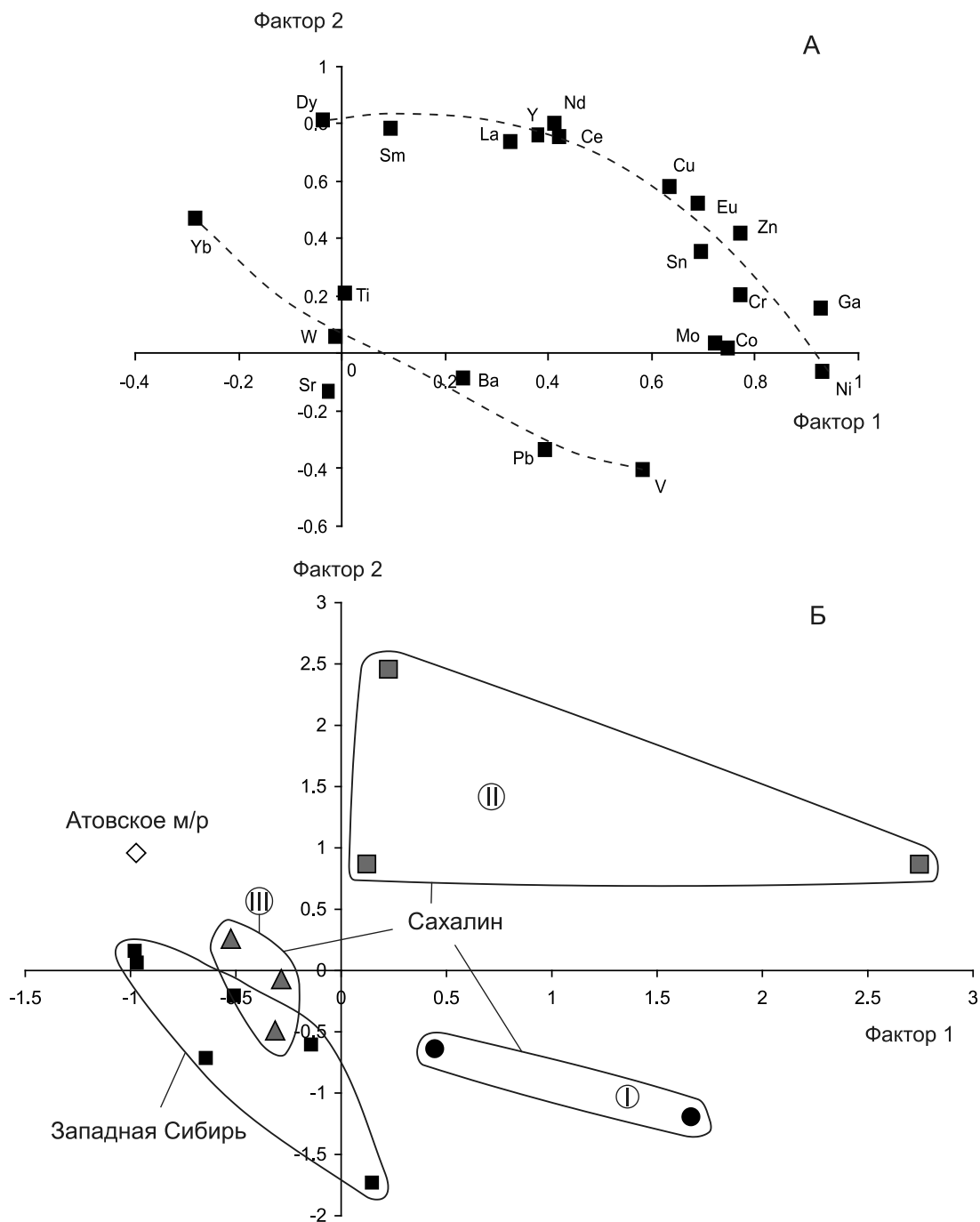


Рис. 5. Диаграммы факторных нагрузок (А) и факторного анализа образцов (Б) нефтей Сахалина и Сибири.

Усл. обозн. см. рис. 1, 2. Использованы данные [17, 18]. Для расчетов применялась программа Statistica for Windows 4.3, метод главных компонент, число факторов – два.

Фактор 1: $Ni^{0.93}Ga^{0.93}Cr^{0.77}Zn^{0.77}Co^{0.75}Mo^{0.72}Eu^{0.69}Sn^{0.69}Cu^{0.64}V^{0.58}Ce^{0.42}Nd^{0.41}Pb^{0.39}Y^{0.38}La^{0.32}Ba^{0.23}Sm^{0.09}Ti^{0.00}W^{-0.01}Sr^{-0.03}Dy^{-0.04}Rb^{-0.14}Yb^{-0.28}$
 Фактор 2: $Dy^{0.81}Nd^{0.80}Sm^{0.79}Ce^{0.76}Y^{0.76}La^{0.74}Cu^{0.58}Eu^{0.53}Yb^{0.47}Cr^{0.42}Sn^{0.36}Ti^{0.21}Zn^{0.21}Ga^{0.16}W^{0.06}Mo^{0.04}Co^{0.02}Ni^{-0.06}Ba^{-0.08}Sr^{-0.13}Pb^{-0.33}Rb^{-0.33}V^{-0.40}$

фтафильных и девяти литофильных элементов. Эти элементы были отобраны так, чтобы включить в анализ максимальное число образцов нефти и провести более общее сопоставление.

На графике факторных нагрузок для нефтефильных элементов (рис. 6, А) разделяются Ni и Co (пер-

вый фактор) и Cu, Mo, W (второй фактор). Промежуточное положение занимают V и Pb.

По результатам факторного анализа второй выборки подтверждается сходство нефтей месторождений второй и третьей групп Сахалина и месторождений Западной Сибири. Нефти месторождений северо-

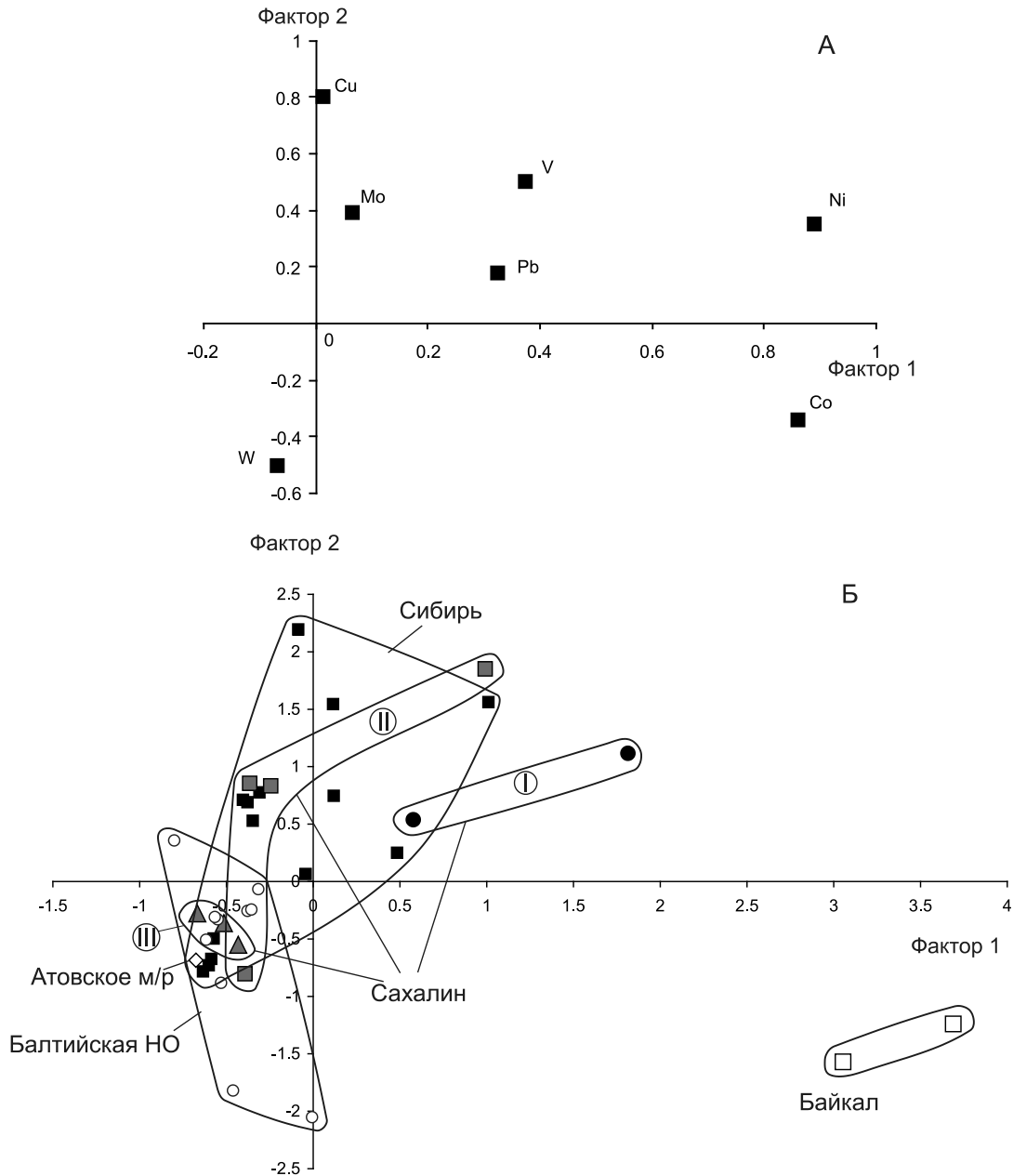


Рис. 6. Диаграммы факторных нагрузок (А) и факторного анализа образцов (Б) нефтей Сахалина, Западной Сибири (выборка дополнена данными по концентрациям металлов в нефтях Шаймского и Среднеобского районов), нефти Атовского месторождения Восточной Сибири, оз. Байкал и Балтийской НО по содержаниям семи нефтефильных элементов (НЭ).

Усл. обозн. см. рис. 1, 2. Использованы данные [3, 15, 17, 18].

Фактор 1: $Ni^{0.89}Co^{0.86}V^{0.37}Pb^{0.32}Mo^{0.06}Cu^{0.01}W^{-0.07}$

Фактор 2: $Cu^{0.80}V^{0.51}Mo^{0.39}Ni^{0.36}Pb^{0.18}Co^{-0.34}W^{-0.50}$

ро-восточного участка шельфа Сахалина (группа I) отличаются повышенным значением первого фактора. Нефти второй группы месторождений о. Сахалин не находятся между первой и третьей группами, а образуют собственное поле в области повышенных значений второго фактора (рис. 6 Б).

Нефти месторождений Балтийской нефтеносной области Калининградского вала отличаются от неф-

тей месторождений Западной Сибири и Сахалина по значениям второго фактора, их поле частично перекрывается с полем нефтей Сибири и Сахалина (третьей группы).

На рис. 7 А по факторным нагрузкам для литофильных элементов разделяются RЗЭ, Y и Th (первый фактор), Ba, Sr и высокозарядные элементы - Zr, Hf (второй фактор).

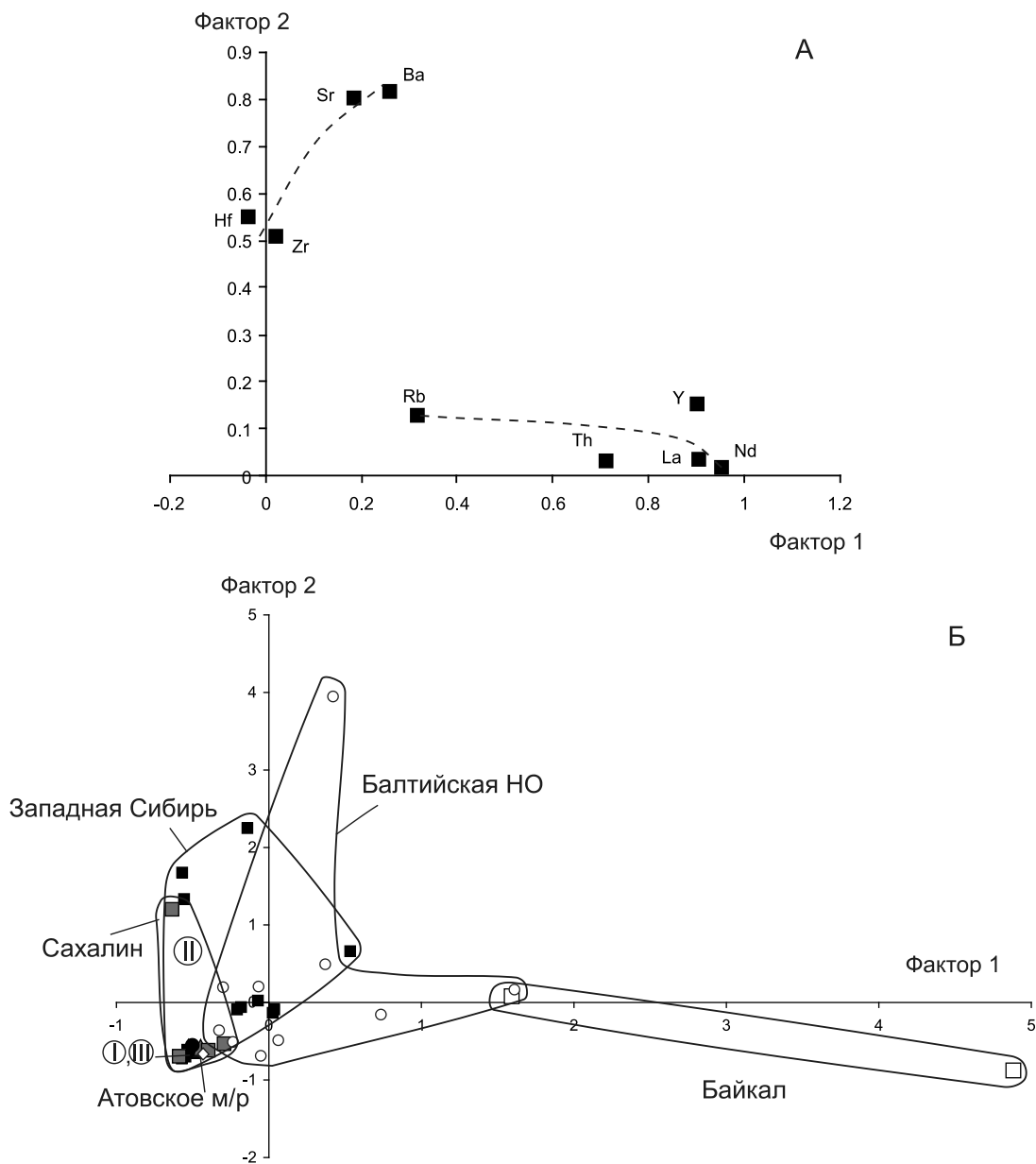


Рис. 7. Диаграмма факторных нагрузок (А) и факторного анализа образцов (Б) нефтей Сахалина, Сибири, оз. Байкал и Балтийской НО по содержаниям девяти литофильных элементов (ЛЭ).

Усл. обозн. см. рис. 1, 2. Использованы данные [3, 15, 17, 18].

Фактор 1: $Nd^{0.95}La^{0.90}Y^{0.90}Th^{0.71}Rb^{0.31}Ba^{0.26}Sr^{0.18}Zr^{0.02}Hf^{-0.04}$

Фактор 2: $Ba^{0.82}Sr^{0.80}Hf^{0.55}Zr^{0.51}Y^{0.15}Rb^{0.13}La^{0.04}Th^{0.03}Nd^{0.02}$

Компактное поле нефтей Сахалина на факторной диаграмме перекрывает часть поля нефтей Западной Сибири (рис. 7 Б). Резко выделяется поле нефтей оз. Байкал. Расположение точек байкальской нефти на рис. 7 Б обусловлено высоким содержанием в ней РЗЭ. В остальных образцах выборки концентрации РЗЭ более низкие и варьируют слабо. Нефти Западной Сибири и Балтийской нефтеносной области отличаются от нефтей месторождений Сахалина более высоким суммарным содержанием элементов, входящих во второй фактор (Ba, Sr, Zr и Hf). Точки нефтей месторождений Сахалина концентрируются вместе с основной группой точек Западной Сибири и нефти Атовского месторождения в области, соответствующей низким содержаниям всех рассматриваемых литофильных элементов. Нефти месторождений группы II Сахалина показывают в целом более высокие концентрации Ba и Sr, а также Zr и Hf, по сравнению с нефтями групп I и III (табл. 1).

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ САХАЛИНА

Формирование осадочных бассейнов и нефтегазообразование на Сахалине происходило в тектонически активных обстановках субдукции, рифтогенеза и сдвиговых процессов, вызывавших деструкцию земной коры, в том числе под влиянием магматизма, связанного с астеносферными диапирами [10, 16]. Поэтому различия в микроэлементном составе нефтей месторождений Сахалина не могут быть объяснены однозначно с помощью какой-либо одной причины, они связаны с воздействием нескольких факторов.

Ванадий и никель в основном входят в состав порфиринов нефти, реже – непорфириновых комплексных соединений и анионов органических кислот [21]. Соотношения V, Fe и Ni в порфиринах характеризуют преимущественно органическое вещество, принимавшее участие в ее образовании: сапропелевый тип органического вещества имеет высокие содержания V и Ni при высоком V/Ni, а гумусовый тип – сравнительно низкие V и Ni при высоком содержании Fe и низком V/Ni (<1) [4]. Согласно этим представлениям, группа I нефтей месторождений Сахалина имеет морское происхождение органической (биогенной) составляющей (сапропелевый тип), группа III – континентальное (гумусовый тип), а группа II – смешанное.

В начале среднего миоцена в северо-восточной части п-ова Шмидта осадконакопление происходило в глубоководных условиях, а в других районах северо-востока и востока Сахалина, в том числе на территории, где находятся месторождения групп II и III – в условиях литорали, верхней sublиторали и

равнинных. Подобные различия в обстановках осадконакопления прослеживаются с 23.5 до 10 млн лет назад [16].

На рис. 4 показана кривая возрастных изменений значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морской воде [26]. Фигуративные точки нефти из скв. Пела Лейч группы I, имеющей морское происхождение, лежат на этой кривой, с учетом погрешности, в области, соответствующей возрастному интервалу 18.0–10.5 млн лет. Он сопоставим с интервалом возраста, по крайней мере, двух предполагаемых нефтематеринских свит на восточном шельфе о. Сахалин с преимущественно сапропелевым типом органического вещества – окобыкайской и пильской, – по данным [6] относящихся к среднему-верхнему миоцену.

Концентрации V и значения V/Ni повышаются при уменьшении окислительно-восстановительного потенциала (Eh) в системе [25]. Высокие концентрации V в нефтях группы I могут отражать их образование в условиях пониженного Eh, например, на меньшей глубине.

Содержания металлов могут меняться при миграции нефти и ее взаимодействии с минеральными водами и вмещающими породами [4, 7, 14, 25], особенно при наличии глубинных разломов в зонах нефтегазонакопления, что в целом характерно для месторождений Сахалина [16]. Никель ведет себя как более подвижный элемент, а ванадий – как менее подвижный [7]. В нефтях Калининградского вала содержание Ni увеличивалось при возрастании плотности и содержания смол и асфальтенов в нефти вместе с возрастанием концентраций щелочноземельных металлов (Sr, Ba, Ca) [14]. В нефтях месторождений Сахалина зависимостей между концентрациями Ni и щелочноземельных металлов не выявлено. В нефтях месторождений группы II в среднем и особенно в образце нефти из месторождения Чайво-море при повышенном V/Ni по сравнению с нефтями группы III определены более высокие концентрации литофильных элементов Zr, Hf, Ba, а также Pb. Возможно, это указывает на поступление Ba, Zr, Hf, Pb в нефть в виде примеси при взаимодействии ее с водой и вмещающими породами. При интерпретации металлов в нефти как эндогенной составляющей, образец смолисто-асфальтенового вещества из месторождений Сахалина по соотношениям Ti, Zr и Y попадает в область составов островодужных толеитов и известково-щелочных базальтов [9].

Развитие процессов биodeградации нефти выражается в снижении отношения Zn/Co в сочетании с высоким V/Ni [4]. Среди сахалинских нефтей самое низкое Zn/Co (1.82) при наиболее высоком V/Ni опре-

делено в нефти из скв. Удачная Кайганско-Васюканского месторождения (группа I). В нефти из скв. Пела Лейч содержание Zn/Co достигает значения 12.8. При биодеградации в нефти возрастает содержание смол и асфальтенов за счет удаления алканов и других составных частей легких фракций. Такой процесс наблюдался в нефтях оз. Байкал [11]. Низкое значение второго фактора для байкальской нефти и высокое – первого на рис. 6 А, Б может объясняться тем, что Си может встречаться в более легких фракциях нефти (200–250 °С, [12]), чем Ni и Co (300 °С и выше).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По концентрациям и соотношениям микроэлементов, полученным методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), нефти месторождений шельфа о. Сахалин подразделяются на три группы. Кайганско-Васюканское месторождение (группа I) находится на крайнем северо-востоке шельфа острова, месторождения группы II – на восточном шельфе о. Сахалин южнее Кайганско-Васюканского, группы III – на том же участке восточного шельфа немного южнее месторождений группы II и в Татарском проливе.

Нефти группы I, обогащенные металлами, отличаются высоким содержанием ванадия и высокими V/Ni и V/Fe, группы II – имеют повышенное содержание PЗЭ и некоторых других литофильных элементов, средние V/Ni и V/Fe, группы III – низкие концентрации металлов и низкие V/Ni, V/Fe. Выполнены сопоставления микроэлементных характеристик сахалинских нефтей с нефтями разных провинций мира, в которых выражены тренды возрастания и снижения V/Ni одновременно с возрастанием Ni и, соответственно, проявлены широкие вариации в соотношениях V/Ni – Ni. Особенностью сахалинских нефтей является наличие только трендов возрастания V/Ni с возрастанием V и Ni. При сопоставлении содержаний металлов в нефтях шельфа о. Сахалина и Сибири выявлено сходство нефтей из сахалинских месторождений группы III с нефтями из месторождений Западной Сибири. В нефти из скв. Удачная Кайганско-Васюканского месторождения группы I обнаружены геохимические признаки биодеградации.

Значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образцах нефти о. Сахалин варьируют от 0.70838 до 0.70911 и повышаются от группы II к группе III. Изотопный состав Sr нефти скв. Пела Лейч, образовавшейся из органического вещества морского происхождения на Кайганско-Васюканском месторождении (группа I), соответствует значениям $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морской воде 18.0–10.5 млн лет назад.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бегек О.Ю., Бородин А.В., Долингер В.А., Прядко О.Ю., Кирьяков В.С. Исследование возможности идентификации источника нефтяных загрязнений с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т. 65, № 12. С. 16–19.
2. Брюханова Н.Н. Определение микроэлементов в байкальской нефти методами АЭА и ИСП-МС // Перспективы нефтегазоносности Байкала и Западного Забайкалья: Материалы. науч.-практ. совещ. Улан-Удэ, 14–16 октября 2003 г. Улан-Удэ: ВНИЦ СО РАН, 2003. С. 37–40.
3. Вешев С.А., Степанов К.И., Васильева Т.Н. Определение широкого круга элементов-примесей в нефтяных объектах // Геохимия. 2000. № 10. С. 1132–1136.
4. Виноградова Т.Л., Пунанова С.А. Геохимические закономерности изменения состава нефтей при гипергенезе // Геология нефти и газа. 2012. № 3. С. 44–53.
5. Винокуров С.Ф., Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Особенности распределения лантаноидов в смолисто-асфальтеновых фракциях – один из геохимических критериев источников микроэлементов в нефти // Геохимия. 2010. № 4. С. 377–389.
6. Гладенков Ю.Б., Баженова О.К., Гречин В.И., Маргулис Л.С., Сальников Б.А. Кайнозой Сахалина и его нефтегазоносность. М.: ГЕОС, 2002. 225 с.
7. Гольдберг И.С., Каплан З.Г., Пономарев В.С. Закономерности накопления ванадия в нефтях и природных битумах // Сов. геология. 1986. № 6. С. 100–111.
8. Готтих Р.П., Винокуров С.Ф., Писоцкий Б.И. Редкоземельные элементы как геохимические критерии эндогенных источников микроэлементов в нефти // ДАН. 2009. Т. 425. С. 223–227.
9. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Элементы-примеси как индикаторы геодинамических обстановок нефтенакопления // ДАН. 2010. Т. 433, № 4. С. 507–511.
10. Гранник В.М., Литвинова А.В., Рудницкая Е.С., Ким А.Х. Кайнозойские осадочные бассейны Охотоморского региона: особенности строения и формирования // Тихоокеан. геология. 2013. Т. 32, № 2. С. 20–28.
11. Конторович А.Э., Каширцев В.А., Москвин В.И., Бурштейн Л.М., Земская Т.И., Костырева Е.А., Калмычков Г.В., Хлыстов О.М. Нефтегазоносность отложений озера Байкал // Геология и геофизика. 2007. Т. 48, № 12. С. 1346–1356.
12. Поконова Ю.В., Гайле А.А., Спиркин В.Г., Чертков Я.Б., Фахрутдинов Р.З., Сафиева Р.З., Тахистов В.В., Батуева И.Ю. Химия нефти. Л.: Химия, 1984. 360 с.
13. Соин А.В., Марютина Т.А., Арбузова Т.В., Спиваков Б.Я. Пробоподготовка при определении металлов в нефти и нефтепродуктах методом МС-ИСП // Журнал аналит. химии. 2010. Т. 65, № 6. С. 585–590.
14. Степанов К.И., Вешев С.А. Влияние латеральной миграции углеводородов на изменение микроэлементного состава нефтей Калининградского вала // Геология нефти и газа. 2000. № 1. С. 44–49.
15. Федоров Ю.Н., Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Ронкин Ю.Л. Неорганическая геохимия нефти Западной Сибири (первые результаты изучения методом ICP-MS) // ДАН. 2007. Т. 414. С. 385–388.
16. Харахинов В.В. Нефтегазовая геология Сахалинского региона. М.: Науч. мир, 2010. 276 с.

17. Ясныгина Т.А., Малых Ю.М., Рассказов С.В., Примина С.П., Земская Т.И., Хлыстов О.М. Определение редких земель и других металлов в байкальской нефти методом ИСП-МС: сопоставление с нефтями Сибири и Дальнего Востока России // ДАН. 2006. Т. 410. С. 672–675.
18. Ясныгина Т.А., Малых Ю.М., Рассказов С.В. Определение металлов в нефти методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды: Материалы Всерос. конф. Иркутск: ИГ СО РАН, 2007. Т. 3. С. 258–261.
19. Adeyemo D.J., Umar I.M., Jonah S.A., Thomas S.A., Agbaji E.B., Akaho E.H.K. Trace elemental analysis of Nigerian crude oils by INAA using miniature neutron source reactor // Journ. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 261, N 1. P. 229–231.
20. Akinlua A., Torto N., Ajayi T.R., Oyekunle J.A.O. Trace metals characterization of Niger delta kerogens // Fuel. 2007. V. 86. P. 1358–1364.
21. Amorim F.A.C., Welz B., Costa A.C.S., Lepri F.G., Goreti M., Ferreira S.L.C. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques // Talanta. 2007. V. 72. P. 349–359.
22. Chai C., Ding Z., Fu J., Sheng G. Determination of trace elements in crude oils and organic materials extracted from oil-forming source rocks in China by INAA // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1991. V. 151. P. 177–184.
23. De Souza R.M., Saraceno A.L., da Silveira C.L., Aucelio R.Q. Determination of trace elements in crude oil by ICP-OES using ultrasound-assisted acid extraction // J. Analytic. Atomic Spectrometry. 2006. V. 21. P. 1345–1349.
24. Duyck C., Miekeley N., Porto da Silveira C., Szatmari P. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluente solutions // Spectrochim. Acta. 2002. V. 57B. P. 1979–1990.
25. Lewan M. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2231–2238.
26. McArthur J.M., Howarth R.J., Bailey T.R. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS Version 3: Best fit to the marine Sr-isotope curve for 0–509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age // Journ. Geol. 2001. V. 109. P. 155–170.
27. McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // Chem. Geol. 1995. V. 120. P. 223–253.
28. Pereira J.S.F., Moraes D.P., Antes F.G., Diehl L.O., Santos M.F.P., Guimarães R.C.L., Fonseca T.C.O., Dressler V.L., Flores É.M.M. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion // Microchem. Journ. 2010. V. 96. P. 4–11.
29. Sainbayar J., Monkhoobor D., Avid B. Determination of trace elements in the Tamsagbulag and Tagaan Els crude oils and their distillation fractions using by ICP-OES // Advances in Chemical Engineering and Science. 2012. V. 2. P. 113–117.

Рекомендована к печати Г.Л. Кирилловой

T.A. Yasnygina, S.V. Rasskazov, M.E. Markova, A.E. Zharov, Yu.M. Malykh, E.V. Saranina, N.N. Fefelov

Trace elements and Sr isotopes in the crude oils from the Sakhalin offshore deposit

Data on the concentrations of rare earth elements and other metals in the crude oils from the Sakhalin offshore deposit were obtained by mass spectrometry with inductively coupled plasma. The chemical sample preparation included the stages of acid digestion and ashing. By the total metal content, V, Ni and Fe ratios, and Sr isotopic composition, the oil samples are divided into three groups. Crude oils of the extreme north-eastern part of the island shelf, assigned to the first group have high V and other metal concentrations, high V/Ni and V/Fe values than the others. Crude oils of the second group located to the south are characterized by a higher REE contents and some lithophile elements, and mean V/Ni and V/Fe ratios. Crude oils of the third group from the Tatar Strait have low metal concentrations and low V/Ni and V/Fe ratios. Comparatively low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (0.70838–0.70858) were found in the oils of the second group and increased (0.70854–0.70911) in the third group. The Sr isotope composition of oils of the Kaigan-Vasyukan deposit (group I) originated from the marine organic matter (0.70867–0.70884) is correlated with the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values in the marine water in the time span, ranging from 18.0–10.5 Ma. From REE spectra, V and Ni ratios, and the results of the multielement factor analysis, crude oils of the third group and, in a lesser degree, the second group are similar to the West Siberian crude oils.

Key words: crude oil, metals, REE, Sr isotopes, mass spectrometry with inductively coupled plasma, Sakhalin Island .