

НЕКОТОРЫЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НЕФТЕЙ НА ПРИМЕРЕ ЗАЛЕЖЕЙ ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НЕФТЕГАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ

ИВАНОВ К. С., РОНКИН Ю. Л., ФЕДОРОВ Ю. Н.

В настоящее время геохимические методы нашли очень широкое применение при решении самых различных задач как геологии вообще, так и нефтегазовой геологии – в частности, причем в геологии нефтяных залежей подавляющее большинство исследований и публикаций посвящено органической геохимии рассеянного органического вещества и, разумеется, самих нефтей. Количество работ по неорганической геохимии нефтей очень мало и на порядок отстает от числа исследований в области химии углеводородов, а число публикаций по микроэлементам в нефтях вообще очень ограничено и касается в основном элементов группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), а также элементов металлических рудных (по А. Н. Заварицкому) в составе Cu, Zn, Sn, Hg, Ag, Au и др. Совершенно недостаточно изучены в нефтях элементы группы платины, радиоактивные элементы и совсем слабо исследованы редкоземельные элементы, представляющие, как нам кажется, наибольший интерес с позиций заложенных здесь потенциальных возможностей в области геохимической и генетической интерпретации полученных данных.

Проблема появления микроэлементов в нефтях до сих пор однозначно не решена. В соответствии с точкой зрения, сформулированной А. П. Виноградовым в 1936 году, микроэлементы присутствуют в нефти с момента её образования и поступают в неё из рассеянного органического вещества. Соответственно, микроэлементы нефтяных залежей должны быть сингенетичны элементам РОВ нефтематеринских толщ. По мнению Л. А. Гуляевой и С. А. Пуановой (1973), это доказывается сходством тенденций в распределении концентраций микроэлементов в нефтях и живых организмах. Однако в работе В. А. Чахмахчева и др. [7] отмечается, что часть элементов при некоторых геохимических условиях может поступать в нефть из вмещающей среды.

В соответствии с представлениями А. А. Маракушева и др. [4], характер распределения в нефтях металлов платиновой группы может указывать на сходство их геохимическо-металлогенической специализации с гипербазитами платформенных областей. Это, в свою очередь, позволяет указанным исследователям предполагать определенную связь между нефтями и процессом дегазации глубинных зон Земли. Как видно в этих построениях, проблема микроэлементов в нефтях связана с эндогенной активностью планеты, обусловленной дефлюидизацией её глубоких зон и ядра.

Из приведенного краткого обзора представлений о генезисе микроэлементов в нефтях уже можно понять, что более актуальной задачей в нефтяной геологии сейчас практически невозможно сформулировать. В случае появления убежденности в геохимической связи микроэлементов с процессами глубинной флюидодинамики это может существенным образом изменить наши представления о методах поиска скоплений углеводородов. В случае же подтверждения парагенеза микроэлементов нефтей с рассеянным органическим веществом конкретных глинистых толщ может появиться очень убедительный факт в пользу сформулированных ещё И. М. Губкиным и др. представлений об органическом синтезе углеводородов, а четкая корреляция между стратифицированными нефтематеринскими слоями и соответствующими им залежами нефтяных залежей может заметно уточнить методические аспекты прогноза и поиска скоплений нефти, а также повлиять на эффективность геологоразведочных работ.

Кроме указанных выше соображений постановка исследований микроэлементного состава нефтей может иметь и сугубо прикладной смысл. При заметных содержаниях некоторых химических элементов в нефтях, как это имеет место с V, Ni, реже с другими металлами и в случае удачных результатов поиска технологических решений для их выделения [5] информация о концентрациях металлов в нефтях может оказать неоценимую помощь при обсуждении предпроектных и проектных соображений при создании предприятий указанного свойства.

С течением времени всё более актуальными становятся экологические составляющие любых производств. Нефтехимия и нефтепереработка в этом смысле не могут являться исключением.

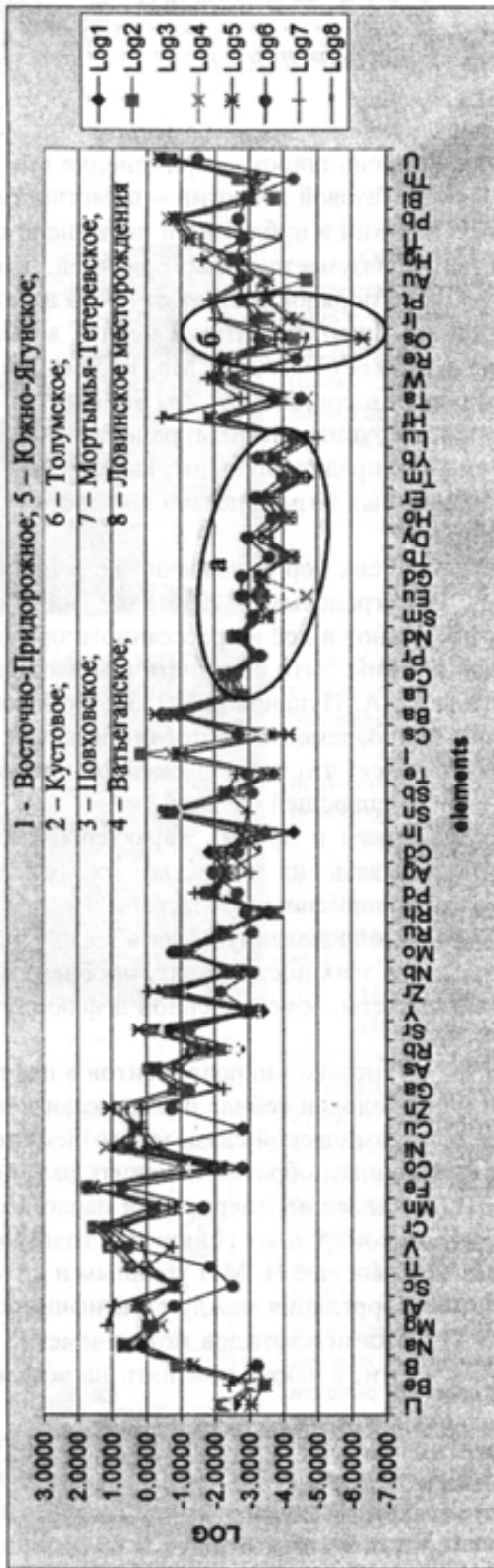


Рис. 1. Диаграмма распределения логарифма концентраций по хондриту микроэлементов в нефтях Западной Сибири:

a - лантаноиды; б - платиноиды

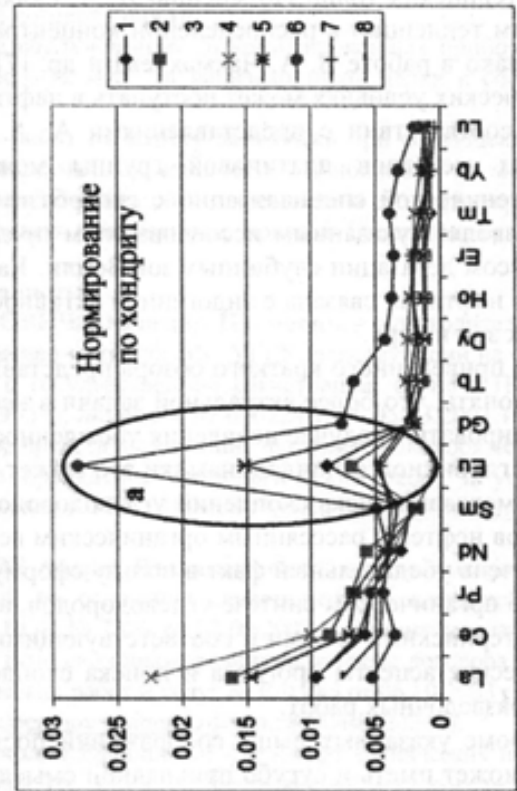


Рис. 2. Диаграмма содержания лантаноидов в нефтях Западной Сибири:

a - европиевая аномалия

Своевременность изучения свойств нефтей в сугубо экологическом аспекте ещё обусловлена и содержанием в них иногда в заметных количествах таких токсичных элементов, как мышьяк, кадмий, таллий, свинец, ртуть, уран и др.

Изложенные причины заставили авторов начать изучение микроэлементов в нефтях некоторых залежей Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Следует отметить, что инициатива проведения этих исследований принадлежит Уральскому государственному горному университету, а практическая реализация работ такой направленности стала возможной только в тесной кооперации с Институтом геологии и геохимии УрО РАН.

Отметим, что ранее проблемой геохимии микроэлементов нафтидов занимались исследователи ВНИГРИ, ВНИИЯГГ и других институтов, используя рентгенофлуоресцентный, нейтронно-активационный и атомно-абсорбционный методы. Однако работы были практически прекращены в связи с целым рядом сложностей, прежде всего, с трудностью анализа сырых нефтей на имеющемся оборудовании, сравнительно узким кругом определяемых элементов и относительно низкой чувствительностью методов. Возможность применения в этих целях метода масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS) снимает все вопросы по чувствительности аппаратуры и набору изучаемых элементов.

Очень важной процедурой при проведении таких исследований является пробоподготовка. В нашем случае она осуществляется по авторским методикам с дальнейшим масс-спектрометрическим окончанием на tandemных анализаторах высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS/HR).

Результаты анализов некоторых проб нефтей приведены в таблице (как нам кажется, такая таблица публикуется впервые) и на рис. 1. На рис. 2 приведена диаграмма нормированных по хондриту содержаний редкоземельных элементов (лантаноидов).

Результаты ICP-MS анализа (в г/т) для нефти Шанмского района

	1	2	3	4	5	6	7	8
Li	0,00268	0,00550	0,00448	0,00753	0,00089	-	-	-
Be	0,00068	0,00090	0,00080	0,00036	0,00036	0,00037	0,00386	0,00311
B	0,05321	0,13300	0,06020	0,06500	0,04371	0,00058	0,00073	0,00066
Na	1,38894	4,59339	200,837	3,76869	4,36775	-	-	-
Mg	0,47086	0,91731	0,56882	0,39074	0,71989	0,72588	13,85471	12,40089
Al	1,12454	1,37350	1,01343	1,09291	1,84287	0,15236	9,52140	8,27537
Sc	0,11998	0,11444	0,10873	0,17218	0,14430	0,00296	0,15687	0,13227
Ti	2,89765	2,74938	2,35654	3,56146	1,78890	0,01347	0,97335	0,87796
V	10,4498	11,6318	8,8610	9,3321	6,4884	3,35400	0,17643	1,31451
Cr	28,4995	32,7446	28,6782	17,2258	25,5459	14,54278	5,29674	10,8183
Mn	0,11641	0,59776	0,11036	0,16766	0,63659	0,02083	0,15319	0,12857
Fe	52,1724	48,9204	35,9154	38,3182	35,9450	5,0330	49,0878	43,7330
Co	0,01246	0,00702	0,07782	0,09166	0,00702	0,00153	0,00851	0,00473
Ni	10,1142	4,57676	17,06456	14,7218	3,12589	0,91805	0,41504	1,03197
Cu	1,77310	2,06376	1,67553	1,83192	1,93616	0,001460	1,36885	1,35712
Zn	4,98010	5,84579	6,30084	4,85887	11,71738	0,18462	1,36437	1,48157
Ga	0,15353	0,15572	0,13375	0,04740	0,12771	0,05859	0,00541	0,00827
As	0,68190	0,83962	0,78702	0,58810	0,66959	0,52042	0,17214	0,09681
Rb	0,00194	0,00696	0,00255	0,01205	0,01118	0,02364	0,05573	0,02794
Sr	0,21142	0,65098	0,46156	0,58319	1,69799	0,05428	0,09392	0,47156
Y	0,00041	0,00104	0,00069	0,00087	0,00079	0,00089	0,00107	0,00040
Zr	0,12356	0,20415	0,10810	0,10668	0,12442	0,00658	0,85220	0,44027
Nb	0,00210	0,00408	0,00313	0,00203	0,00338	0,00078	0,00159	0,00122
Mo	0,09874	0,05995	0,05183	0,05682	0,05256	0,16910	0,13347	0,11709
Ru	0,00329	0,00580	0,00226	0,00411	0,00509	0,00080	0,00718	0,00569
Rh	0,00027	0,00016	0,00009	0,00051	0,00033	0,00123	0,00024	0,00022
Pd	0,01056	0,01635	0,00820	0,00952	0,01052	0,00216	0,03744	0,01932
Ag	0,00416	0,00296	0,00339	0,00321	0,00506	0,01079	0,00092	0,00421
Cd	0,01396	0,00720	0,00891	0,00821	0,00967	0,00205	0,00452	0,00049
In	0,00005	0,00043	0,00062	0,00044	0,00051	0,00034	0,00139	0,00217

	1	2	3	4	5	6	7	8
Sn	0,24998	0,14538	0,14610	0,27392	0,22622	0,16199	0,00108	0,38764
Sb	0,00391	0,00498	0,00354	0,00204	0,00440	0,00079	0,00444	0,00286
Te	0,00020	0,00033	0,00031	0,00019	0,00028	0,00110	0,00224	0,00019
I	0,17378	1,37407	0,27695	0,18988	0,09614	-	-	-
Cs	0,00028	0,00039	0,00042	0,00013	0,00007	0,00199	0,00196	0,00195
Ba	0,32165	0,28396	0,14268	0,18009	0,53189	0,09914	0,19176	0,07979
La	0,00237	0,00395	0,00366	0,00548	0,00358	0,00130	0,00234	0,00186
Ce	0,00373	0,00552	0,00484	0,00645	0,00456	0,00227	0,00403	0,00298
Pr	0,00052	0,00066	0,00048	0,00058	0,00064	0,00043	0,00051	0,00044
Nd	0,00145	0,00271	0,00215	0,00181	0,00207	0,00192	0,00191	0,00184
Sm	0,00035	0,00028	0,00047	0,00029	0,00029	0,00076	0,00060	0,00052
Eu	0,00051	0,00040	0,00005	0,00002	0,00088	0,00163	0,00027	0,00029
Gd	0,00049	0,00045	0,00053	0,00048	0,00040	0,00156	0,00046	0,00053
Tb	0,00005	0,00005	0,00007	0,00010	0,00006	0,00025	0,00009	0,00007
Dy	0,00029	0,00033	0,00039	0,00064	0,00029	0,00108	0,00048	0,00041
Ho	0,00006	0,00006	0,00007	0,00013	0,00007	0,00021	0,00012	0,00012
Er	0,00019	0,00019	0,00022	0,00034	0,00022	0,00059	0,00036	0,00033
Tm	0,00002	0,00003	0,00003	0,00005	0,00003	0,00010	0,00004	0,00003
Yb	0,00013	0,00019	0,00013	0,00025	0,00017	0,00053	0,00012	0,00015
Lu	0,00002	0,00003	0,00002	0,00003	0,00003	0,00005	0,00001	0,00002
Hf	0,01208	0,01260	0,01215	0,01418	0,01237	0,00458	0,33835	0,27481
Ta	0,00019	0,00006	0,00007	0,00002	0,00015	0,00003	0,00165	-
W	0,00870	0,00477	0,00622	0,00406	0,00769	0,00256	0,01589	0,00995
Re	0,00564	0,00272	0,00400	0,00276	0,00456	0,00004	0,00567	0,00004
Os	0,00006	0,00005	0,00018	0,0000005	0,0000005	0,00048	0,00017	0,00002
Ir	0,00037	0,00027	0,00016	0,00004	0,00007	0,00058	0,00958	0,00622
Pt	0,00094	0,00119	0,00081	0,00027	0,00032	0,00162	0,01379	0,00988
Au	0,00039	0,00002	0,00049	0,00041	0,00029	0,00175	0,00139	0,00084
Hg	0,00185	0,00278	0,01267	0,00549	0,00215	0,00245	0,02356	0,00374
Tl	0,04597	0,03323	0,04428	0,07018	0,05134	0,00152	0,00125	0,00011
Pb	0,14013	0,10362	0,14296	0,23386	0,15592	0,00200	0,10909	0,16142
Bi	0,00080	0,00018	0,00056	0,00145	0,00099	0,00118	0,00101	0,00127
Th	0,00068	0,00194	0,00068	0,00059	0,00072	0,00005	0,00058	0,00028
U	0,34090	0,20017	0,80753	0,43587	0,43525	0,03124	0,15064	0,42804

Примечание. Геохимический анализ проводился с помощью прибора Element 2; 1 – Восточно-Придорожное, скв. 402/2, пласт БВ-4, инт. 2512-2515; 2 – Кустовое, скв. 1182/26, пласт ЮС-1, инт. 2938,6-2943,6; 3 – Повховское, скв. 3775/165, пласт БВ-8, инт. 2684,6-2733; 4 – Ватьеганское, скв. 4881/106, пласт БВ-6, инт. 2607,8-2612; 5 – Южно-Ягунское, скв. 164р, пласт ЮС-1, инт. 2852,8-2858,6; 6 – Толумская площадь (ДНС-4, ДНГ-3); 7 – Мортмыя-Тетеревская площадь (скв. 395); 8 – Ловинская площадь (скв. 9195, ЦДНГ-7).

Как видно на рис. 1, для нефтей Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции характерен очень широкий набор микроэлементов. В значительных количествах присутствуют сидерофильные, халькофильные и литофильные элементы. Однако, как показывает диаграмма концентраций и анализ самой таблицы, наиболее убедительное группирование проб нефти может быть осуществлено по содержанию лантаноидов (литофилов) и концентрации металлов платиновой группы (сидерофилов). Это заключение не исключает выделения типов нефтей, допустим, по преобладающему содержанию магния или алюминия, ванадия, никеля, меди, цинка и т. д., но вариации в содержании лантаноидов и платиноидов являются очень важными как при обсуждении вопросов геохимической специализации нафтидов, так и при рассмотрении генетической стороны проблемы. Так, по мнению С. Ф. Винокурова, Р. П. Готтих и Б. И. Писоцкого [3], ряд редкоземельных элементов (РЗЭ) от лантана до лютеция в силу специфики физических и химических свойств представляет собой своего рода генетический код, в котором зафиксированы геологические события, предшествовавшие и сопровождавшие процессы формирования месторождений полезных ископаемых. В другой публикации А. А. Маракушева, Б. И. Писоцкого, Н. А. Панеяха и Р. П. Готтих [4] отмеча-

ется, что аналогичным свойством обладают и металлы платиновой группы, причем наиболее сильно это их свойство проявляется в отношении специфики тектонического строения и развития содержащих залежи нефти территорий.

Отметим, что геохимия платиноидов разработана сейчас в достаточной степени, в России это особенно касается уралид, составляющих большей частью фундамент Западно-Сибирского мегабассейна, поэтому авторами сейчас производятся только систематизация и анализ геохимических и геологических материалов по указанной проблеме, а в данной работе, посвященной предварительным результатам исследований, мы подробнее остановимся на особенностях распределения РЗЭ.

Особенности содержания лантаноидов оцениваются по разным показателям. Одним из них является анализ характера кривой распределения нормированных содержаний. В нашем случае все кривые (см. рис. 2) имеют четко выраженный отрицательный тип, осложненный европиевой аномалией. Под отрицательным типом понимается закономерное превалирование в пробах легких РЗЭ, как это визуально наблюдается в нашем случае. Только нефть Толумского месторождения выпадает из этой зависимости в связи с несколько повышенными концентрациями гадолиния и тербия. Численно наличие того или иного типа распределения РЗЭ характеризуется отношением иттербия и церия. По проанализированным пробам оно соответственно равно 0,034; 0,034; 0,026; 0,038; 0,037; 0,23; 0,029 и 0,050. В ровном ряду цифр заметно отличается только одна, определенная по содержанию Yb и Ce в пробе Толумского месторождения.

Содержание европия на фоне нормированных концентраций других лантаноидов является очень важным показателем в геохимии литофильных элементов вообще и, видимо, неорганической геохимии углеводородов – в частности. Это связано с известным фактом обеднения европием верхней части земной коры и, соответственно, обогащением нижней [6]. По убедительным данным этих исследований, для объема всей коры европиевая аномалия не фиксируется, зато отдельно верхняя кора обладает четким европиевым минимумом, а нижняя – европиевым максимумом. Так как в некоторых исследованных асфальтенах Татарии С. Ф. Винокуровым, Р. П. Готтих и Б. И. Писоцким был зафиксирован европиевый максимум, при том, что вмещающие породы отмечались минимумом, ими был сделан вывод о связи формирования месторождений с гидротермальными глубинными флюидами [3]. В рамках этой же логики рассмотрим наши данные.

Из восьми пока изученных проб нефтей для шести характерен четкий европиевый максимум, для двух же проб пластов БВ₈ и БВ₆ Повховского и Ватьеганского месторождений зафиксирован европиевый минимум. Причем минимум весьма уверенный, правда, уступающий существенно максимумам по абсолютным значениям. Интерпретировать эти факты, в связи с ограниченным количеством проб, авторам достаточно сложно. Поэтому основные надежды связываются нами с дальнейшим накоплением фактов и методическим совершенствованием экспериментов с целью проведения изотопных исследований.

В завершение отметим, что нефти анализировались нами как целостные углеводородные системы, без обогащения в виде тяжелой фракции, что вероятно, сделано впервые и увеличивает достоверность результатов. В других задачах, как, например, изотопная систематика Rb-Sr и Sm-Nd систем, обогащение проб будет, наверное, вполне оправданным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бабаев Ф. Р. Микроэлементы нефтей. Баку: Общество «Знание» Азерб. ССР, 1979. 30 с.
2. Бумистенко Ю. Н., Готтих Р. П., Писоцкий Б. И., Спиридонов А. И. Роль восстановленного флюида в миграции металлов // Доклады Академии наук. 1988. Т. 300. № 3. С. 682-686.
3. Винокуров С. Ф., Готтих Р. П., Писоцкий Б. И. Комплексный анализ распределения лантаноидов в асфальтенах, водах и породах для выяснения условий образования нефтяных месторождений // Доклады РАН. 2000. Т. 370. № 1. С. 83-86.
4. Маракушев А. А., Писоцкий Б. И., Панях Н. А., Готтих Р. П. Геохимическая специфика нефти и происхождение её месторождений // Доклады РАН. 2004. Т. 398. № 6. С. 795-799.
5. Нукунов Д. Н., Пуланова С. А., Агафонова З. Г. Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения. М.: ГЕОС, 2001. 77 с.
6. Тейлор С. Р., МакЛеннан С. М. Континентальная кора: её состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
7. Чахмахчев В. А., Пуланова С. А., Лосицкая И. Ф. Геохимия микроэлементов в нефтегазопроисходительной геологии // Обзорная информация. Серия «Нефтегазовая геология и геофизика». Выпуск 11 (70). М.: ВНИИОЭНГ, 1984. 55 с.