

ГЕОХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ СЫРЫХ НЕФТЕЙ ШАИМСКОГО И РЯДА ДРУГИХ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ РАЙОНОВ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2014 г. Ю. Л. Ронкин

В последние годы сведения о содержании редких и рассеянных элементов в сырых нефтях (СН) все шире используются при решении различных задач поиска и разработки нефтяных и газоконденсатных месторождений, установлении специфики нафтаметаллогенических провинций, анализе особенностей миграции углеводородов (И.С. Гольдберг, С.А. Пунанова, Д.Н. Нукунов, З.Г. Агафонова, К.И. Степанов, С.А. Вешев и др.). Исходя из современных данных о характере распределения указанных компонентов в СН и их составляющих, многие авторы вновь обращаются к проблеме происхождения месторождений нефти (Р.П. Готтих, Б.И. Писоцкий, Д.К. Нургалиев, Д.З. Журавлев, С.Ф. Винокуров, А.Н. Дмитриевский, М.А. Лурье, К.С. Иванов, Ф.К. Шмидт, А.А. и С.А. Маракушевы, Н.А. Панеях, Ю.Н. Федоров, М.Я. Шпирт, С.А. Пунанова и др.). Между тем возможности изучения микроэлементного состава СН и их производных в любом случае определяются достоверностью аналитики, с помощью которой производится определение концентрации микроэлементов в углеводородном сырье.

Как известно, нефть, занимающая ведущее место в мировом топливно-энергетическом хозяйстве, представляет собой весьма сложную субстанцию, состоящую из значительного количества компонентов ($>10^3$), из которых большая часть является жидкими углеводородами (обычно 80–90 мас. %) и гетероаромными органическими соединениями (4–5 мас. %), преимущественно сернистыми (~250 наименований), азотистыми (более 30), кислородсодержащими (~85), а также металлоорганическими соединениями. Остальные компоненты – это растворенные углеводородные газы (C_1 – C_4 , от десятых долей до 4 мас. %), вода (от следов до 10 мас. %), минеральные соли (главным образом хлориды, 10^{-1} – 10^4 мг/л и более), растворы солей органических кислот и прочие механические примеси. В соответствии с современными представлениями, в нефти более 60 редких и рассеянных элементов, суммарный объем которых составляет до 0.05%. Среди микроэлементов в СН выявлены как неметаллы, так и металлы, присутствующие в виде солей органических кислот и хелатных комплексов, в которых атом металла расположен в центре порфиринового цикла или в пустотах конденсирован-

ных ароматических фрагментов, а основная масса – в форме сложных полидентатных комплексов. Состав многих из таких комплексов может быть еще более сложным за счет ионного обмена с металлами, присутствующими в контаминирующих растворах или вмещающих горных породах. Сравнительно большее количество металлов содержится в тяжелых фракциях нефти и асфальтено-смолистых веществах.

В настоящее время единой универсальной методики определения редких и рассеянных элементов в СН и отдельных ее компонентах практически не существует, поскольку, с одной стороны, нефть является сложной субстанцией, а с другой – каждому методу присущи свои достоинства и недостатки. Выбор конкретной методологии анализа должен зависеть от типа исходной матрицы (сырая нефть, асфальтены, битуминоиды, фракции нефти и др.) и решаемой задачи, от времени анализа, точности, количества и перечня определяемых элементов. Тем не менее в общем можно выделить несколько основных стратегий, различающихся способами пробоподготовки и методами анализа.

Среди методов, предполагающих соллюбилизацию СН и ее компонентов, можно отметить озолнение с использованием печей высокого давления (**high pressure asher**) с кварцевыми емкостями, а также применение смеси кислот и окислителей в сочетании со специализированными закрытыми автоклавами, микроволновой техникой и использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). **Основной проблемой при соллюбилизации** исходного материала являются потери при разложении, что может быть скорректировано использованием масс-спектрометрического метода изотопного разбавления.

Принципиально иной является техника, предусматривающая прямое (без предварительного разложения проб) введение СН и ее компонентов в ICP-MS-анализатор посредством растворения либо в органическом растворителе (толуоле, ксилоле, керосине) или с помощью эмульгирования в водных растворах. Прямое введение СН в ICP-MS-анализатор может быть также успешно реализовано при использовании специальных интерфейсов, основанных на электротермическом испарении (ETV) и лазерной абляции (LA).

Независимо от способа пробоподготовки и стратегии ввода исследуемой пробы общей проблемой при анализе СН и их компонентов с помощью ICP-MS-методов является учет интерференций, поскольку искомые концентрации редких и рассеянных элементов в данном случае весьма невелики (часть на миллиард, ppb).

Другой, не менее существенной, проблемой точного определения содержания микроэлементов в СН и ее компонентах является крайне ограниченное количество природных стандартных образцов. В большинстве работ для целей контроля анализа СН методом ICP-MS используются растворы элементоорганических или комплексных соединений металлов в органических растворителях, что подтверждается широким распространением стандарта микроэлементного состава нефтепродуктов CONOSTAN (фирма "Сопосо", США), выпускающегося в номенклатуре 32 одноэлементных и несколько многоэлементных стандартных образцов (растворы диалкилбензолсульфонатов металлов в чистом углеводородном масле), однако данный подход не снимает основных проблем, связанных с аттестацией достоверности производственного анализа.

В данной работе рассмотрены содержание и соотношение редких и рассеянных элементов в СН Шаимского и ряда других нефтегазоносных районов Западной Сибири, полученные кислотным разложением с дальнейшим использованием тандемного масс-спектрометра высокого разрешения ELEMENT2.

Сырая нефть из коры выветривания доюрского фундамента (скв. Даниловская 2296 и др.) имеет величину $\sum(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{V})$ от 56 до 71 мкг/г (при этом V преобладает над Ni и Fe). Сумма редкоземельных элементов (PЗЭ) варьирует от 0.0013 до 0.018 мкг/г. Столь же существенен разброс значений La_N/Yb_N (от 4.0 до 40.2). Наблюдается положительная европиевая аномалия (от 12.3 до 82.0). Величина Gd_N/Yb_N изменяется от 1.3 до 2.6.

Сырая нефть из пласта Ю₁₂, залегающего в нижней части шеркалинской свиты (скв. Западно-Котухтинская 150), имеет сопоставимую с СН из коры выветривания сумму Fe, Ni и V (86 мкг/г), тогда как значения V/Cu и Zn/Co в ней иные (0.19 и ~58.0 соответственно). В отличие от СН из коры выветривания здесь Fe преобладает над Ni и V. Сумма PЗЭ в СН пласта Ю₁₂ составляет порядка 0.055 мкг/г. Дифференциация легких и тяжелых PЗЭ относительно невелика ($\text{La}_N/\text{Yb}_N = 6.5$), величина Eu-аномалии достигает значения ~41, а деплетирования TPЗЭ не наблюдается.

Медианная величина $\sum(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{V})$ для СН из тюменской свиты (скважины Ловинская-9150, -9191, Западно-Ловинская-8418, Яхлинская-2805, Лазаревская-3215 и др.) составляет 23.1 мкг/г. Медианное содержание Fe и V здесь сопоставимо (10.5

и 8.4 мкг/г соответственно) и несколько выше, чем значение $\text{Ni}_{\text{медиана}}$. Значения V/Cu_{медиана} (88.8) и Zn/Co_{медиана} (26.0) существенно отличаются от тех, что присущи СН из коры выветривания (420–520 и 1–20 соответственно). Медианное значение суммы PЗЭ для СН данного резервуара составляет 0.005 мкг/г, величина La_N/Yb_N заметно ниже, чем в СН из коры выветривания и пласта Ю₁₂, деплетирования TPЗЭ, как правило, не наблюдается или выражено слабо (Gd_N/Yb_N = 1.64 ± 0.66), величина Eu/Eu*_{медиана} составляет 28.0.

Сырая нефть из вогулкинской толщи (скважины Мортымья-Тетеревская-639, Западно-Толумская-1811, Южно-Толумская-1831, Толумская-1699 и др.) имеет величину $\sum(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{V})$ 8.1 мкг/г. Содержание Fe и V в ней не превышает 10 мкг/г, тогда как $\text{Ni}_{\text{медиана}} < 1$ мкг/г. Значения V/Cu_{медиана} и Zn/Co_{медиана} равны 7.9 и ~67.0 соответственно. Сумма PЗЭ составляет 0.0091 мкг/г. Параметр La_N/Yb_N относительно невелик (~5.5). Величина Eu/Eu* изменяется от 3 до 32.

Сырая нефть из баженовской свиты (скважины Западно-Сахалинская-114 и Северо-Кочевская-519-Р) характеризуется исключительно высоким значением суммы Fe, Ni и V (422 и 236 мкг/г соответственно). Содержание V составляет здесь 356 и 178 мкг/г; в целом V преобладает над Ni и Fe. Сумма PЗЭ имеет примерно тот же порядок, что и в приведенных выше случаях; дифференциация PЗЭ либо выраженная (19.5), либо умеренная (7.0). Величина Eu/Eu* варьирует от 5.3 до 18.5.

Сырая нефть из ачимовской пачки (скв. Ровинская-215) также имеет довольно высокое содержание биофильных элементов – сумма Fe, Ni и V в ней равна 152.3 мкг/г. Ванадий здесь, так же как и в баженовской нефти, преобладает над Ni и Fe. При сумме PЗЭ 0.027 мкг/г отношение La_N/Yb_N достигает 12, а Eu-аномалия крайне невелика (1.13). Еще одной особенностью СН из ачимовской пачки является некоторое деплетирование TPЗЭ ($\text{Gd}_N/\text{Yb}_N = 2.12$).

Пласт БВ₆ (готерив) опробован по скважинам Кечимовской группы (6793, 6802, 8010 и 8014). Для СН данного уровня характерно высокое медианное содержание Fe, Ni и V (~338 мкг/г), при этом значения V_{медиана} и Ni_{медиана} примерно равны (117.4 и 115.2 мкг/г), а концентрация Fe на два порядка ниже. Сумма PЗЭ варьирует от 0.0020 до 0.10 мкг/г. Степень дифференциации PЗЭ изменяется от 1.33 до 87.20. Минимальное значение Eu/Eu* отличается от максимального также примерно на два порядка.

Сырая нефть из пластов группы АВ (скважины Кечимовская-7534д, -7119) характеризуется V-специализацией. Сумма V, Fe и Ni составляет от 128 до 223 мкг/г. Значения V/Cu изменяются от 700 до 2680. Сумма PЗЭ варьирует от 0.018 до 0.031 мкг/г. Для СН рассматриваемого уровня присущи весьма значительные изменения величины La_N/Yb_N (мини-

мальное – 22, максимальное – 120). Отличительной особенностью СН пластов группы АВ является чрезвычайно высокая величина $Eu/Eu^*_{\text{медiana}}$ (~328).

Приведенные выше данные в определенной мере совпадают с данными работы [1], но по ряду параметров существенным образом от них отличаются. Так, считается, что вне зависимости от того, в каком регионе взяты для исследования пробы нефтей, они обогащены “по отношению к верхнекоревым образованиям” Hg, As, Sb, Se, Te, Cd, Ag, Au, а концентрации **V, Cu, Re и Ni могут быть как выше, так и ниже** тех, что свойственны породам верхней коры. Содержание же **Cr, Zn, Pb и Bi в них сопоставимо с последними**. В то же время для разных нефтегазоносных провинций концентрации редких и рассеянных элементов в СН в существенной мере варьируют. Например, сходная металлогеническая специализация свойственна нефтям Волго-Уральской и Тимано-Печорской провинций (для них наблюдается обогащение такими элементами, как Cr, Co, Ni, V, Si, Ga, Nb, Cd и U). В нефтях Волго-Уральской провинции наблюдается значительное содержание Mo и Re, а тимано-печорские нефти обогащены Ba, W и Fe. Нефти Днепровско-Донецкой провинции содержат повышенные концентрации Zr, Ti, Hf, Sc и Th. **Нефти Восточной Сибири** отличаются от нефтей перечисленных выше провинций более низким содержанием большинства перечисленных элементов. Однако и для них присущи довольно высокие концентрации Zn, Cr, Zr и Cd, а также Pb, Mn, Ni, Y, Cs, Ba и W.

Анализируя распределение фигуративных точек СН на диаграмме **Ti–Pb–Zr (рис. 1а)**, можно увидеть, что сырые нефти из коры выветривания, пластов Ю₁₂, ЮВ₁, ЮС₀, тюменского и вогулкинского резервуаров, а также пластов групп БС, БВ и АВ обогащены Ti и Pb, тогда как, по данным [1], смолисто-асфальтеновые компоненты нефтей Западной Сибири обладают повышенным содержанием Pb.

По данным [1], для СН не свойственно обогащение Pt, тогда как **Rd, напротив, преобладает**. Присущие нефтям различных нефтегазоносных провинций разные величины отношения **Ru/Ir являются** основной для их подразделения на несколько типов. Нефти Днепровско-Донецкой и Восточно-Сибирской провинций принадлежат к рутениевому и рутений-иридиевому типам. Нефти Волго-Уральской провинции имеют в основном иридиевую специализацию. Нефти Западной Сибири относятся, по данным названных выше авторов, к Ru–Rh-типу. Наши данные по ЭПГ-специфике СН показывают, что в вогулкинском и тюменском резервуарах присутствуют нефти как Ru–Rh-типа, так и собственно Ru-типа (см. рис. 1б).

Смолисто-асфальтеновые компоненты СН различных провинций обладают Cu–Ni-специализацией [1], что позволяет ряду авторов предпола-

гать сходство металлогенического облика нефтей с аналогичным обликом ультраосновных магматических образований, для которых присуща именно **Cu–Ni–Pd-специализация [2]**. На диаграмме **Cu–Ni–Cr для большинства проанализированных нами проб СН, так же как и для смолисто-асфальтеновых фракций (средние данные из работы [1]) различных нефтегазоносных провинций, наблюдается тяготение фигуративных точек к вершине Ni (см. рис. 1в), при этом СН значительной части продуктивных горизонтов содержат существенно меньше Cu. Сырые нефти баженовской свиты на данной диаграмме характеризуются высокими относительными концентрациями Ni, но практически лишены Cr.**

Весьма разнообразными являются СН Западной Сибири по соотношению в них Co, Cr и Cu (см. рис. 1г). Так, нефти из коры выветривания имеют как **Cr–Cu-специфику, так и содержат достаточно высокие концентрации Co. Отчасти это свойственно и наиболее молодым продуктивным горизонтам, хотя для пластов группы АВ присуща исключительно Co-специализация. Сырые нефти тюменского резервуара обладают (как и нефть из коры выветривания) в основном выраженной Cr–Cu-специализацией. Весьма различно соотношение Co, Cr и Cu в баженовской нефти.**

Анализ соотношения в битумах РЗЭ и Y позволяет, по данным [1], увидеть их существенное различие для разных провинций. Так, битумы Днепровско-Донецкого авлакогена имеют заметно более высокие относительные концентрации РЗЭ, тогда как битумы Восточной Сибири обогащены Y; считается, что указанные факты свидетельствуют в пользу предположения о большей щелочности флюидов, воздействовавших на породы Восточной Сибири. Распределение на диаграмме РЗЭ/10–Y–Sc (см. рис. 1д) фигуративных точек проанализированных нами СН демонстрирует тяготение большинства из них к вершине Sc. Таким образом, по этому параметру исследованные нами СН сходны с битумами и асфальтенами Волго-Уральской и Тимано-Печорской провинций.

На диаграмме **Ni/5–V/10–Ti (см. рис. 1е)** подавляющее большинство фигуративных точек СН тюменского резервуара сосредоточено в области примерно равных относительных концентраций всех трех микроэлементов. В то же время нефти вогулкинского резервуара характеризуются **Ni–V металлогенической специализацией**. Примерно такая же специализация свойственна для баженовских нефтей, а также стратиграфически более высоких продуктивных пластов.

На диаграмме **Co–Mn–Ni, так же как и на некоторых других графиках, наблюдается Ni-специализация всех исследованных нами СН, тогда как по данным [1], такая специализация характерна битумам Тимано-Печорской и Волго-Уральской областей.**

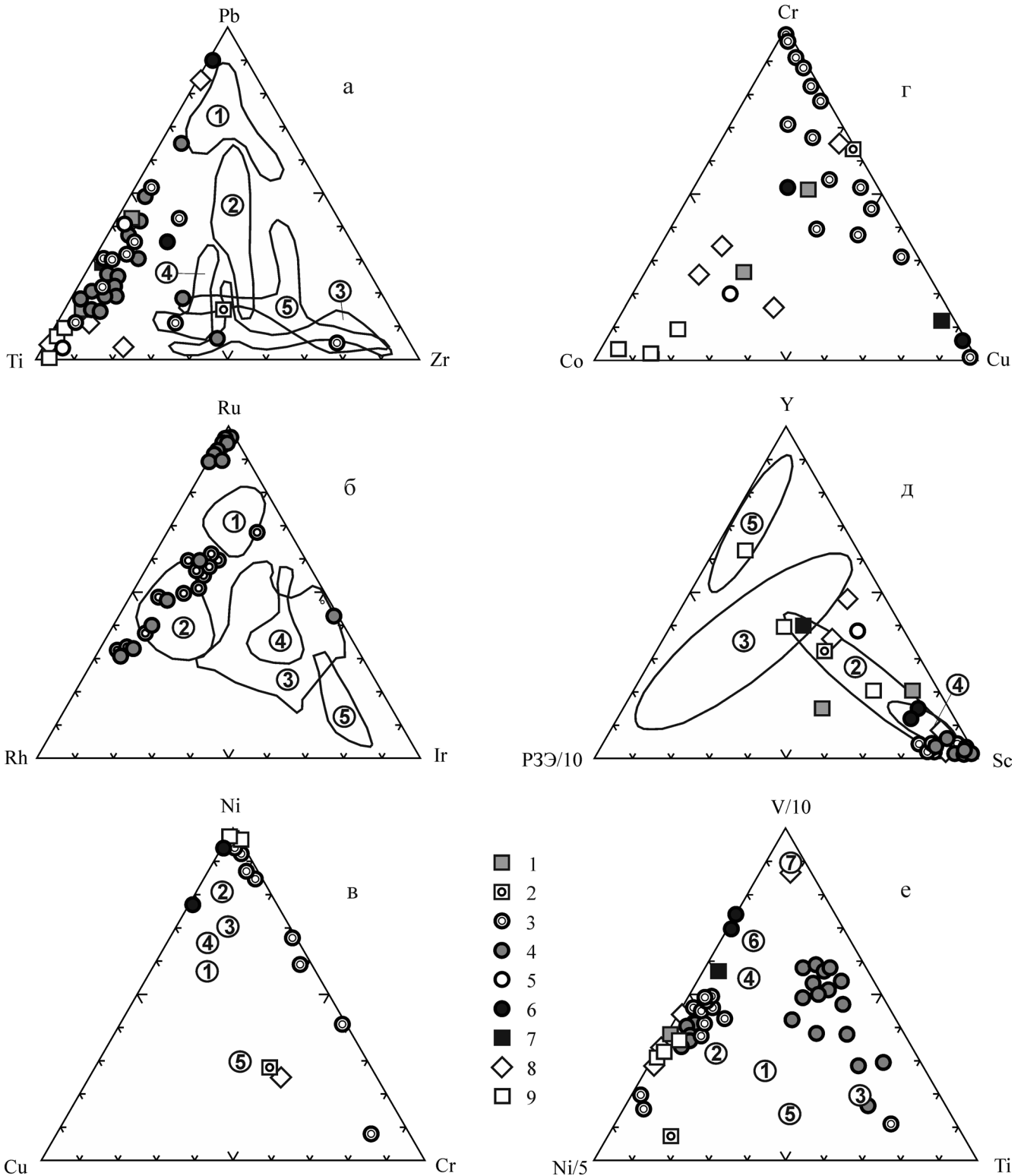


Рис. 1. Распределение фигуративных точек СН различных продуктивных горизонтов Западной Сибири на дискриминантных диаграммах.

1 – кора выветривания, 2 – пласт Ю₁₂, 3 – тюменский резервуар, 4 – вогулкинский резервуар, 5 – пласт Ю₁, 6 – пласт ЮС₀ (баженовская свита), 7 – пласт БС₁₈, 8 – пласты группы БВ, 9 – пласты группы АВ. Цифры в кружках – данные для смолисто-асфальтеновых фракций и битумов нефтегазоносных провинций, по [1]: 1 – Западно-Сибирская, 2 – Тимано-Печорская, 3 – Днестровско-Припятская, 4 – Волго-Уральская, 5 – Лено-Тунгусская, 6 – Сахалинская, 7 – битумоиды до-маникитов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке УрО РАН (проект № 12-У-5-1039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Геохимические признаки гео- и флюидодинамических обстановок нефтегазонакопления // Дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений (к 100-летию со дня рождения академика П.Н. Кропоткина). М.: ГЕОС, 2012. С. 125–152.
2. Маракушев А.А., Писоцкий Б.И., Панях Н.А. Геохимическая специфика нефти и происхождение ее месторождений // Докл. АН. 2004. Т. 398, № 6. С. 795–799.