

ИНФОРМАТИВНОСТЬ МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТЯНОЙ ГЕОЛОГИИ

В статье рассмотрено значение изучения микроэлементов в нефтях и битумах для решения задач нефтяной геологии. Выполнен обзор методов исследования микроэлементного состава нефти. Представлен анализ информативности различных микроэлементов при изучении процессов нефтеобразования, приведены обоснования глубинной природы микроэлементов в нефтях, раскрыт механизм формирования геохимических аномалий в доманиконидных породах Волго-Урала.

Ключевые слова: нефть, микроэлементы, микроэлементный состав нефти и битумов, металлы, флюид, магма, происхождение нефти.

К малым элементам в геологии относят элементы, содержание которых в том или ином веществе не превышает 0,1 %. Различия в свойствах, формах нахождения микроэлементов позволяют использовать их геохимию в качестве существенной информации о процессах происшедших (и происходящих) в земной коре и мантии и, в частности, приводивших как к образованию расплавов различного профиля, так и к формированию месторождений полезных ископаемых. Геохимические аспекты поведения малых элементов достаточно хорошо изучены в области петрологии, но практически не разработаны в области нефтяной геологии.

Вместе с тем, изучение распределения микроэлементов в нефти и ее производных может привести к решению ряда важных проблем. Во-первых, характер соотношения микроэлементов в нефти позволяет получить информацию о генезисе углеводородов, поэтому данные по их распределению могут во многом определять стратегию поисков и разведки нефтяных месторождений. Получение надежных данных позволит составить необходимые как для теоретиков, так и практиков геохимические паспорта типовых месторождений, сформированных в различных геодинамических обстановках. Во-вторых, известно, что в нефти и битумах содержания некоторых редких металлов могут достигать высоких концентраций. В некоторых странах уже осуществляется извлечение ряда элементов из высоковязких нефтей в промышленном масштабе. Наконец, немаловажное значение для экологии имеет и содержание в углеводородах токсичных элементов, попадающих в атмосферу при сжигании мазута в ТЭЦ, попутных газов в факелах на месторождениях и нефтеперерабатывающих заводах, а также накапливающихся в автомобильном топливе.

Несмотря на то, что история изучения микроэлементного состава нефти насчитывает уже не один десяток лет, основными факторами, сдерживающими развитие универсальных методов точного анализа металлов в нефти, являются низкие уровни содержания микроэлементов, отсутствие до недавнего времени высокопроизводительных и чувствительных приборов, а также значительные сложности при подготовке проб к анализу.

Традиционно при изучении геохимических особенностей нефти использовались различные методы: спектральный анализ зольных остатков, рентгено-флюоресцентный, нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный,

атомно-эмиссионный. Каждый из перечисленных методов имел свои недостатки, обусловленные низкой чувствительностью ($\sim n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-5}$ %) и ограниченными возможностями диагностики целого ряда металлов.

Первые данные по содержанию микроэлементов в нефти СССР были получены Катченковым, И.С. Гольдбергом, Л.А. Гуляевой, С.А. Пуановой, М.М. Колгановой, Н.К. Надировым с сотрудниками и др. с использованием спектрального анализа зольных остатков. Здесь сразу следует сказать, что, как показали последующие работы анализ зольных остатков, полученных как методом «сухого» так и «жидкого» озоления, приводит к значительному занижению содержания микроэлементов в связи со значительными потерями их в открытых системах окисления. Эти потери наблюдаются во всех группах элементов, особенно летучих.

Тем не менее, в свое время были получены данные о специализации нефти различных провинций СССР по содержанию ряда макрокомпонентов, к числу которых, в основном, относились: V, Ni, Fe, Ti, Cu, Zn (Гольдберг, 1989; Гольдберг, 1990; Пуанова, 1998 и др.). На основе сравнения металлоносности нефтематеринских свит, битумоидов из них и нафтидов были сделаны выводы об их генетическом родстве. В общем виде следовало заключение о том, что источниками микроэлементов в нефти являются, прежде всего, биогенное ОВ и в меньшей степени пластовые вода и вмещающие осадочные породы.

При этом особую информативность при изучении процессов нефтеобразования, по мнению ряда исследователей, имеют «биогенные» элементы (V, Ni, Fe, Co, Cr, Zn, Pb), сопоставление концентраций которых в нефти и живом веществе выявляет наиболее тесное подобие, что и подтверждает органическое происхождение углеводородов в залежах (Пуанова, 1998). Выведен ряд информативных коэффициентов. Так, V/Ni отношение в нефти, продуцируемой сапропелевым ОВ всегда больше единицы, а примесь гумусовой составляющей увеличивает содержание железа и понижает V/Ni отношение или же оно меняет знак на противоположный. Такая закономерность объясняется эволюцией органического мира на Земле с соответствующим снижением V/Ni отношения от нефти из древних комплексов к молодым. Однако, полученные нами в последующем геохимические данные для нефти различных регионов показали, что этот коэффициент не является универсальным. Так, среднее отношение V/Ni в нефти из

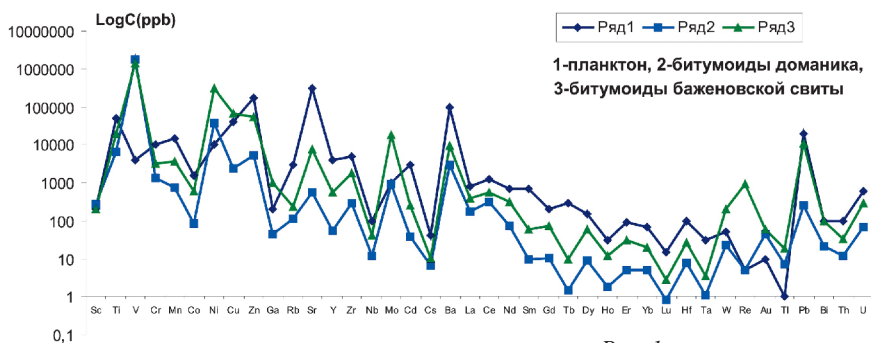


Рис. 1.

отложений рифея и венда Восточной Сибири составило 0,41, в нефти из коллекторов девона и карбона Южно-Татарского свода – 3,13, в нефти из палеозойских отложений Западной Сибири – 1,12 (в нефти из меловых отложений это отношение составляет 6,1-8,9).

В этой же работе предложено рассматривать отношения : V/Fe, V/Cu, Ni/Cu, V/Pb в качестве показателя вторичных процессов изменения нефти при катагенезе, биодеградациии и миграции. Однако, на примере вариаций содержания свинца в нефти Приобского месторождения показано, что в 102 пробах асфальтенов из меловых песчаников содержание элемента изменяется от 194 до 8744 мг/т. При таком разбросе значений оперировать V/Pb отношением не приходится.

К сожалению, в ранее опубликованных работах можно встретить утверждения о том, что одни нефти отличаются от других присутствием или отсутствием скажем ртути, мышьяка, селена, сурьмы, гафния, урана. Более того, нефти «могут» разделяться на цериевые и лантановые. Подобная ситуация в области геохимии нефти сложилась, как было сказано, в результате ряда как объективных причин, связанных с техническими возможностями, так и с господствующими представлениями о происхождении нефти.

Теперь следует остановиться на самих микроэлементах и их информативности для генетических построений. Обычно микроэлементы разделяют на группы с близкими геохимическими свойствами, что предопределяет то или иное их поведение в геологических процессах. По соотношению валентность – ионный радиус элементы примеси можно разделить на транзитные (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), крупноионные (Cs, Rb, Ba, Sr, Pb), высокозарядные (Ti, Sc, Zr, Nb, Ta, REE, Hf, Y, Th, U), благородные (PGE, Au, Ag). Высоколетучие халькофильные элементы (Ge, Ga, As, Se, Cd, Sb, Te, Re, Hg, Tl, Bi) также составляют обособленную группу.

Как легко заметить, в многочисленных публикациях (Гольдберг, 1989; Гольдберг, 1990; Пуанова, 1998 и др.) при исследовании геохимических особенностей нефти, органического вещества и битумоидов из пород рассматриваются, прежде всего, уровни накопления и соотношения между транзитными элементами, которые являются макрокомпонентами нефти. Данные элементы еще называют биофильными, поскольку они достаточно легко усваиваются из вмещающей среды живыми организмами. Сравнение микроэле-

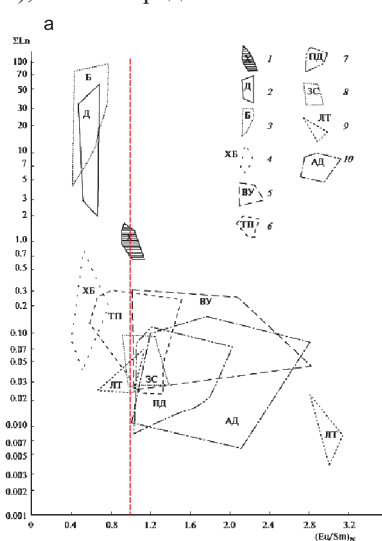
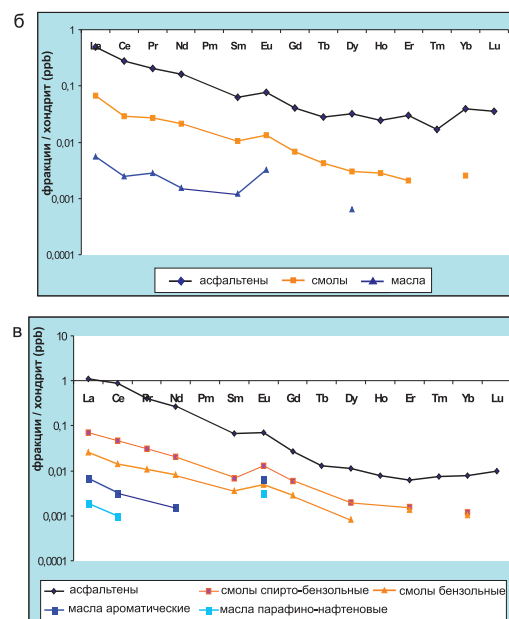


Рис. 2.

ментного состава нефти с аналогичным составом органического вещества, особенно в плане уровня накопления, по нашему мнению не совсем корректно. Так называемых кларков металлов для ОВ практически не существует. На рисунке 1 приведены уровни накопления ряда микроэлементов в планктоне по (Савенко, 1988; Eisler, 1981), а также наши средние данные по битумоидам из доманиковых отложений Южно-Татарского свода и баженикам Сургутского свода. Как видно из рисунка, содержание некоторых элементов в биогенном веществе различается на полтора порядка. Это обусловлено, прежде всего, геохимическими особенностями среды седиментации. Как показано в работе (Демина и др., 2007) вокруг выходов гидротермальных источников на дне океана в районе Восточно-Тихоокеанского поднятия формируются донные сообщества биоты, селективно аккумулирующие микроэлементы из воды. Авторами изучено поведение ряда микроэлементов в процессе их биоаккумуляции. Установлено, что содержание Fe, Zn, Cu в организмах зоны влияния флюидов по отношению к содержанию элементов вне зоны гидротермальной деятельности повышено на два и более порядка, Mn, As, Pb, Ni – в 20-100 раз, Ag, Cr, Co – в 2-6 раз. Близкие процессы бурного развития микроорганизмов и селективного насыщения их микроэлементами предполагаются и при формировании в геологических разрезах осадочных бассейнов толщ, обогащенных ОВ и относимых к нефтематеринским (аналогам металлоносных метаморфизованных черносланцевых формаций).

Подобная закономерность хорошо прослеживается на примере доманикового горизонта (Готтих, Писоцкий, 2006). При изучении процессов формирования отложений в качестве доказательства внешнего источника микроэлементов использовались данные по распределению урана, обладающего высокой подвижностью и одним из первых покидающего любые расплавы при их кристаллизационной дифференциации. Исследования показали, что при общей высокой ураноносности преимущественно карбонатных пород горизонта наблюдаются колебания в содержании элемента от 2 до 35 и более г/т, что значительно превышает кларк как для карбонатных, так и глинисто-



карбонатных пород, формировавшихся в условиях нормального морского бассейна седиментации. Наряду с ураном, породы доманикового горизонта обогащены относительно кларка для верхней консолидированной коры ванадием, никелем, кобальтом, медью, цинком, мышьяком, селеном, иттрием, молибденом, серебром, кадмием, рением, скандием. Причем максимальные содержания элементов приурочены к хемогенным, плитчатым, слоистым и слоисто-флюидалным органогенным породам с характерной афанито-тонкозернистой структурой, что свидетельствует о совместном накоплении известкового материала и металлов. Сравнение аналитических данных, полученных для исходных пород и хлороформенных экстрактов из одних и тех же проб, показало сходство их геохимических особенностей. В частности, в битумоидную часть в значительных количествах перешли V, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Re, Hg, Pb т.е. те элементы, которые определяют и металлогеническую специализацию доманикитов. Обогащенность экстрактов из пород доманика объясняется тем, что большая часть элементов в карбонатных литотипах находилась в виде металлоорганических соединений, легко извлекаемых растворителями в процессе экстракции. Определяющая роль органического вещества в накоплении микроэлементов вытекает и из анализа самих бактериальных матов. Большинство элементов в них превышает уровень содержания в породах в 3-5 раз, а Ag, Cd, Sb, U – в 10-15 раз. Определяющая роль урана в формировании естественной радиоактивности доманиковых пород позволила использовать для выделения возможных путей поступления глубинных систем площадные карты вариаций гамма-поля верхнедевонских отложений как в региональном плане, так и в пределах локальных объектов (месторождений), построенные с использованием диаграмм радиоактивного каротажа скважин. Выявлена значительная дифференцированность наблюдаемого параметра, достигающая 20-25 г. Причем положение областей высоких значений не хаотично, имеет четко выраженную направленность и пространственную согласованность с кривизной рельефа поверхности кристаллического основания. Надо полагать, что разрывы, ограничивающие блоки фундамента, выражались в развитии устойчиво ориентированных зон трещиноватости. Приуроченность к ним повышенных значений радиоактивности пород свидетельствует о сопряженности во времени и пространстве седиментационных, эндогенных и миграционных процессов. Несмотря на широкий разнос материала места инъекций выделяются максимальным накоплением урана, а присутствие во флюиде, наряду с ураном, широкой гаммы других элементов приводило к формированию нетипичной для осадочного чехла минерализации углерод-кремнистых карбонатных пород.

Анализ изотопных данных показал, что источником микроэлементов, поступавших в седиментационный бассейн верхнедевонского времени были флюиды основных магм, инъецирующих в накопившиеся отложения в периоды тектоно-магматической активизации территории. Известно, например, что в гипербазитах накапливаются Ni, Cr, Co, Fe, Mn, а в базитах V, Cu, Zn, Ag. Хотя в рассматриваемом контексте более важное, на наш взгляд значение, приобретает характер фракционирования элементов в системе расплав – кристалл – флюид. Так, в (Готтих и др., 2004) было показано, что при кристаллизационной диф-

ференциации ультраосновных-щелочных расплавов во флюидную восстановленную фазу переходит больше ванадия, чем его содержится в породе. В аналогичной ситуации в связи с кристаллизацией толеитовых базальтовых расплавов во флюидной фазе концентрируется никель.

Отдавая должное исследователям геохимии нефти, все же следует признать слабую обоснованность выводов, как по генетическим аспектам нефтеобразования, так и выводов, связанных с процессами дифференциации и разрушения нефтяных систем основанных, преимущественно на данных по транзитным элементам зольных остатков.

Существенным шагом вперед в изучении микроэлементного состава нефти явилось использование инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), обладающего рядом существенных преимуществ. Во-первых, он позволяет анализировать не только зольные остатки, но и асфальтены и, что особенно важно, без их предварительной химической обработки. Недостаток данного метода – относительно низкая чувствительность, позволяющая хорошо диагностировать макрокомпоненты нефти (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba), а также, в зависимости от содержания, As, Se, Sb, Hg, Re, Zr, Mo, Ag, Au, Pb, La, Ce, Th, U. Кроме того, по техническим причинам ИНАА сложно использовать для широкого изучения жидких углеводородов (нефти и их фракции). В этом случае требуется специальная подготовка проб, в частности, герметичная упаковка их в специальные ампулы из сверхчистого кварца, что значительно усложняет анализ и снижает его производительность. В целом же ИНАА позволил существенно расширить круг определяемых элементов, повысил достоверность анализа и позволил сделать значительный шаг в познании геохимии нефти.

Первые комплексные анализы твердых и жидких фракций нефти, выполненные нейтронно-активационным анализом, показали, во-первых, характер распределения и концентрирования ряда элементов по фракциям, а во-вторых, выявили некоторые закономерности изменения геохимического состава нефти по геологическому разрезу, не укладывающиеся в принятые схемы (Габинет и др., 1991). Именно эта работа потребовала упаковки, как фракций нефти, так и эталонов в ампулы из сверхчистого кварца с последующей их герметизацией при «резервировании» объема ампулы для радиогенных газов. Впоследствии, близкая по сути, работа была проведена при изучении металлогенической специализации фракций нефти Татарии (Готтих и др., 2005) и некоторых других регионов. Выяснились закономерности, которые ранее не могли быть получены при анализе зольных остатков нефти. Так, например, оказалось, что содержание мышьяка, селена, золота, серебра в смолах, существенно превосходит соответствующие содержания этих элементов в асфальтенах. Сурьма относительно равномерно распределена между смолами и асфальтенами, теллур концентрируется преимущественно в смолах, а ртуть входит в состав, как смол, так и масел. Кроме того, были отмечены и особенности в перераспределении элементов между смолами бензольными и спирто-бензольными, а позднее и между метано-нафтеновыми и ароматическими фракциями. Основными же концентраторами микроэлементов являются асфальтены.

Исходя из цитируемых работ, инструментальным нейтронно-активационным анализом кроме асфальтов, дру-

гие классы углеродистых веществ не изучались. Как известно, в литературе до сих пор используется классификация Успенского-Радченко (1963), основанная на химических и физических особенностях углеродистых веществ, согласно которой все битумы являются продуктами тех или иных преобразований нефти и ОВ: нафтиды и нафтоиды. Эти утверждения перешли и в область геохимии нефти. Так, в (Полякова, 1996 и др.) приводятся данные по сопоставлению микроэлементного состава нефти, асфальта и асфальтита. Показано, что в битумах содержания металлов меньше, чем в породе, но больше, чем в нефти. Увеличение концентрации металлов в асфальтах по сравнению с нефтью примерно в три раза является, по утверждению авторов, следствием потери высокомолекулярных металлоносных соединений битумоидов на путях миграции нефти, с которыми уходит и некоторое количество МЭ. В результате подобного процесса сами нефти существенно обедняются металлами.

Отсутствие данных по микроэлементному составу битумов, полученных методом ИНАА, связаны с тем, что большинство рассеянных в породах осадочных бассейнов углеродистых веществ типа асфальтита-антраксолита содержат высокие концентрации урана, что технически затрудняло определение других микроэлементов. Измерения, выполненные с использованием как «быстрых» так и «медленных» нейтронов, с вариацией потоков в канале и применением кадмиевых экранов в каком-то виде позволили выяснить содержание некоторых микроэлементов в битумах различных классов (Готтих и др., 1996). Было установлено, что по уровню концентрирования широкого спектра элементов битумы значительно отличаются от асфальтенов нефти и не могут являться продуктами преобразования последних, поскольку разница в накоплении литофильных и халькофильных элементов достигала между крайними членами ряда; нефть – антраксолит, 4-5 порядков. То есть, известная классификация нафтидов Успенского-Радченко (1963), составленная на базе химических и физических методов исследований, требует существенного дополнения. К сожалению, по настоящее время ни у нас в стране, ни за рубежом приемлемой генетической классификации углеродистых веществ, образующихся в результате разнообразных природных процессов, не существует.

Новый период в изучении геохимии нафтидов начался с появлением высокочувствительных и экспрессных методов анализа и, прежде всего, масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ICP-MS). Метод характеризуется возможностью одновременного определения до 50-70 элементов, в зависимости от класса аналитического прибора. При подготовке проб к анализу используется мокрое озоление в закрытых сосудах (при повышенном давлении и температуре 200-300 °С), что практически предотвращает потери элементов, кроме, пожалуй, осмия и ртути. В качестве реакционных сосудов используют запаиваемые толстостенные стеклянные трубки (трубки Кариуса) или стальные автоклавы, футерованные тефлоном или с тефлоновыми вкладышами. Использование автоклавов предпочтительнее, так как выщелачивание некоторых элементов из стекла может привести к загрязнению ими пробы.

Анализ жидкой нефти и ее фракций нами проводился с 1999 года по методике мокрого озоления с использова-

нием микроволновой печи Multiwave производства фирмы Anton Paar. Разработка метода подготовки проб и проведение анализов осуществлялось Д.З. Журавлевым в ИМГРЭ. Печь снабжена датчиками контроля давления и температуры внутри каждого автоклава. Данные датчиков обрабатываются встроенным в корпус печи компьютером и выводятся в графическом виде на экран монитора, что позволяет наблюдать основные параметры процесса разложения проб. Компьютер осуществляет контроль изменения во времени температуры и давления в автоклавах и при необходимости корректирует мощность электромагнитного поля печи в пределах, предварительно заданных оператором. В результате серии экспериментов было установлено, что наиболее надежным способом полного озоления нефти является окисление ее кислотами, проводимое в две стадии.

Параллельно с нами, исследования сырой нефти проводилось и в других лабораториях с опубликованием результатов, в частности, по нефти Балтийской НГО и Западно-Сибирской НГП (Вешев и др., 2000; Иванов и др., 2005). Кроме приведенных полученных данных, никаких принципиальных выводов об источнике элементов в нефти и возможности их использования для тех или иных построений в работах пока сделано не было.

Основываясь на многолетнем опыте изучения геохимии нефти, мы с одной стороны, исследовали микроэлементный состав сырой нефти, а с другой, с использованием имеющегося оборудования, повторили анализ ее фракций с целью выяснения характера распределения и концентрирования элементов-примесей в выделенных химически компонентах проб. Результаты исследований показали, что в маслах нефти различных регионов содержится до 6-18% ванадия, 4-35% галлия, 3-8% хрома и до 10% бария. Концентрация таких элементов как титан, цинк, никель, цирконий, стронций составляет не более 1-2%, остальные микроэлементы определяются на пределе чувствительности метода. Основными концентраторами литофильных элементов являются асфальтены. В них содержится 80-90% REE, Y, Ba, Cs, Sr; 70-90% V. Значительная же часть Cr, Mn, Cu, Ni, Co, Zn, Re, Pb (20-80%) и Au, Ag, Se, Sb (20-50%) накапливаются в спирто-бензольных смолах. Полученные результаты привели к выводу о том, что для изучения микроэлементной характеристики нефти и проведения сравнительного анализа металлогенической специализации флюидов различных регионов вполне оправдано исследование смолисто-асфальтеновых компонентов. Последние в достаточной мере отражают геохимические особенности нефти и позволяют избежать ошибок, получаемых как при изучении зольных остатков, так и сырой нефти, количество микроэлементов в которой определяется, прежде всего, ее составом («разбавление» проб низкокипящими фракциями и маслами с минимальными содержаниями МЭ может составлять до 90%). Низкие содержания элементов в сырой нефти, находящиеся на пределе чувствительности приборов, могут приводить к значительным ошибкам, а переменные содержания легких фракций затрудняют, по нашему мнению, сравнение результатов, полученных для разных регионов. Однако, используя методику изучения смолисто-асфальтеновых компонентов, мы заведомо занижаем в нефти суммарное количество селена, ртути, мышьяка, теллура, о чем говорилось выше.

Обобщенный анализ полученных данных по пяти регионам показал обогащенность всех исследованных проб, по отношению к кларку для верхней коры, летучими халькофильными элементами (Hg, As, Sb, Se, Te, Cd, Ag, Au), выборочно – ванадием, медью, рением, никелем, близки к коровым концентрации хрома, цинка, свинца, висмута (Готтих и др., 2008). Количественный анализ микроэлементного состава смолисто-асфальтеновых компонентов нефти по регионам позволил определить близкую геохимическую специализацию нефти Волго-Уральской и Тимано-Печорской провинций, выразившуюся в накоплении Cr, Co, Ni, V, Cu, Ga, Nb, Cd, U. Кроме того, первые характеризуются высокими концентрациями Mo и Re, а вторые – Ba, W, Fe. По соотношению между летучими элементами, несмотря на значительный разброс в их содержании, можно было выделить As-Sb-Au-Ag-Hg специализацию нефти Днепровско-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 микроэлементов нефть Восточной Сибири. В целом, количество этих элементов повсеместно превышает кларк для базальтов, в которых они концентрируются. Обращает на себя внимание «всплески» в уровне накопления отдельных МЭ в нефти по сравнению со средними величинами, достигающие иногда целого порядка, что согласуется по геологическим данным с близостью отобранных проб к зонам тектонических нарушений или областям развития трещиноватости в породах геологических разрезов.

Отличие от транзитных и высоколетучих халькофильных элементов, на содержании и отношениях между которыми ранее базировались все построения, более информативными являются высокочарядные элементы, среди которых на первом месте стоят лантаниды. Редкоземельные элементы являются индикаторными при изучении магматических, метасоматических, метаморфических, рудообразующих и других процессов. Начато использование их и в области нефтяной геологии, в частности для выяснения источника сноса вещества при формировании терригенных осадочных комплексов и выяснения хемогенных условий седиментации.

Лантаниды характеризуются постепенностью и непрерывностью изменения физических и химических свойств, а также включают элементы с различной валентностью в контрастных природных обстановках и фиксируют основные процессы магматической и флюидной дифференциации. При построении графиков распределения редкоземельных элементов в геохимии принято нормировать их на содержание элементов в углистых хондритах (С1) и представлять в логарифмическом масштабе.

Первые результаты по определению содержания редкоземельных элементов в асфальтенах и смолах нефти ДДВ получены почти 20 лет тому назад с помощью нейтронно-активационного анализа (Готтих и др., 1990). Основным результатом данной работы было обнаружение положительной аномалии по европию в хондритнормализованных спектрах лантанидов, что несвойственно верхнекоровым породным комплексам. Более поздняя работа, выполненная уже по пробам нефти ЮТС, подтвердила выявленную особенность (Винокуров, 2000). Кроме наличия положительной аномалии по европию в хондритнормализованных спек-

трах распределения лантаноидов в асфальтенах нефти выявлен дифференцированный отрицательный тип кривых и независимость его вида от глубины локализации углеводородных скоплений, химизма пластовых вод, подстилающих и вмещающих отложений. Дифференциация спектров определяется, в общем виде, La_N/Yb_N отношением, которое во фракции нефти ЮТС изменялось от 3 до 28 (ср. 11) при вариациях в содержании РЗЭ от 95 до 800 мг/т.

Справедливости ради следует отметить первую работу по изучению редкоземельных элементов в асфальтенах нефти Западной Сибири (Лопатин, 1992), вышедшую в 1992 году. Но некорректное представление результатов (нормирование на PAAS – постархейский сланец Австралии) привело авторов к принципиально ошибочным выводам. Нормирование приведенных в статье данных к хондритам выявило наличие в асфальтенах нефти Западной Сибири положительной аномалии по европию. Существенно более поздние работы, но уже с использованием метода ICP-MS, подтвердили начальные данные по нефти Западной Сибири и уже позволили количественно оценить величину аномалии (Eu/Eu^*) (Иванов и др., 2005).

Аналогичные результаты были получены и по нефти шельфа о. Сахалин, байкальской нефти, двум пробам нефти Восточной Сибири (Федоров и др., 2007).

В (Ясныгина и др., 2006) обобщены материалы о содержании и особенностях распределения редкоземельных элементов в нефти из 50 месторождений различных нефтегазоносных провинций, в породах и битумоидах из ОБ доманика и баженовской свиты, полученные с использованием ICP MS на приборе Elan 6100. Совокупность полученных данных показала, что количество лантанидов в асфальтенах нефти колеблется в весьма широких пределах, изменяясь от 200 до 3800 ppb (ср. 1700 ppb), в смолах – от 10-20 до 200-230 ppb (ср. 100 ppb), в маслах – 0,5-5,8 ppb (ср. 3,0). Как следует из рисунка 2, доманикиты девона и баженикиты юры, а также битуминозное вещество из них имеют отчетливо выраженную отрицательную европиевую аномалию (по знаку Eu_N/Sm_N отношения), величина которой составляет в среднем 0,6, что типично для осадочных пород, морских вод, а также в целом для всей верхней части земной коры. Поля, характерные для нефти, существенно перекрывают друг друга, а основная доля частных их значений располагается в пределах контура положительных европиевых аномалий. 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.

Для понимания механизма формирования положительной аномалии по европию следует обратиться к экспериментальным данным. Согласно (Готтих и др., 2009), возникновение её может быть связано с отделением флюидов из остывающих магм. Такое разделение обусловлено понижением фугитивности кислорода, которое смещает равновесие между 2^x и 3^x – валентным 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 флюи-

дов в нефтеобразовании может объяснить формирование в нефти особого типа хондритнормализованных кривых распределения РЗЭ. 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 в близповерхностных условиях или, напротив, на больших глубинах (>30 км), где Df/I максимальны (Df/I – коэффициент распределения элементов между флюидом и расплавом), 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 помимо роста Df/I 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 флюидным давлением. Наличие же в некоторых пробах нефти отрицательных аномалий по европию может быть обусловлено участием в формировании углеводородных скоплений флюидов, имеющих смешанную природу. Данная природа может быть обусловлена очагами контаминации 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.

Следует остановиться на одном важном методическом аспекте. Используя для определения лантанидов в нефти смолисто-асфальтеновые компоненты, мы достаточно полно отражаем уровень содержания элементов в ней, но занижаем величину европий-самариевого отношения. Подобное занижение связано с особенностями распределения лантаноидов по фракционному составу нефти. Установлено возрастание значений Eu_N/Sm_N отношения и абсолютной величины 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 своём состоит из масел, величина положительной европиевой аномалии в хондритнормализованных спектрах распределения лантаноидов в нефти должна быть выше величины, определяемой в смолисто-асфальтеновых компонентах, что показано в (Федоров и др., 2007). Пониженное сродство европия к кислороду допускает возможность образования в резко восстановительной среде прочных соединений европия непосредственно с углеродом, а не через азот и кислород, что и обуславливает его преимущественное накопление, относительно других лантанидов, в легких фракциях нефти, параллельно с Hg, As, Se и др.

Следующую, достаточно информативную группу микроэлементов в нефти, составляют платиноиды, подразделяющиеся, в свою очередь, на иридиевую (Os, Ir, Ru) и палладиевую (Rh, Pt, Pd) подгруппы (в зависимости от поведения в глубинных процессах). Определение этих элементов, особенно в нефти, всегда было связанной со зна-

чительными аналитическими сложностями. Насколько нам известно, около 20 лет тому назад, о наличии иридия в нефти упомянул в своем докладе в ИФЗ РАН Дж. Кенни, посчитав данный факт весомым аргументом в пользу абиогенности нефти. Обусловлен вывод тем, что платиноиды присущи исключительно мафит-ультрамафитовым разновидностям магматических пород с которыми, преимущественно, и связаны их месторождения. Кларк PGE для кислых, и средних дериватов дифференциации магматических расплавов, а тем более для осадочных пород отсутствует. По аналогии с лантанидами, в петрологии применяют собственные диаграммы для указанных элементов, используя процедуру нормирования на хондрит или же на рассчитанные содержания элементов в примитивной мантии.

Первые данные о спектре элементов платиновой группы в смолисто-асфальтеновых компонентах нефти были представлены в (Пушкарев и др., 1992). Наложение некоторых масс при проведении анализа потребовало введения серии поправок при расчете содержаний, что, впрочем, не помешало, в общем виде, охарактеризовать уровни накопления платиноидов в нефти восьми провинций. Было выяснено, что, во-первых, все нефти, в отличие от ряда эндогенных руд, характеризуются преобладанием палладия над платиной, что, судя по всему, определяется его большей подвижностью во флюидных системах. Во-вторых, специализация нефти по платинометальности определяется соотношениями между родием, рутением и иридием, при этом нефти провинций достаточно хорошо разделились по средним значениям Ru/Ir отношения. В работе был сделан предварительный вывод о том, что разделение нефти по платинометальности определяется спецификой платформенных гипербазитов, присутствующих в основании или верхних зонах осадочных разрезов многих НПП и формирующихся, соответственно, в различных геодинамических обстановках.

Изучение соотношений между платиноидами в нефти является очень перспективным направлением по ряду обстоятельств. Практически во всех нефтегазоносных провинциях в той или иной мере имеют место, часто неоднократно, проявления базит-гипербазитового магматизма. Важно найти генетическую связь между процессами нефтеобразования и специализацией мантийных резервуаров того или иного региона на данную группу элементов. Пожелание основано не только на неких представлениях, но и на полученных нами данных по четырем пробам битумов, после разложения, которых платиноиды были выделены из проб на специально созданной для этих целей установке и с использованием процедуры изотопного разбавления точно измерены их концентрации. Хондритнормализованный спектр платиноидов в битумах оказался идентичен аналогичному спектру платиноидов из руд Канады, используемых в качестве международного стандарта. То есть, часть компонентов в веществе нефти оказались мантийными.

В петрологии для сопоставления магматитов, выплавляющихся в различных геодинамических обстановках, используются так называемые спайдер – диаграммы, отражающие соотношения между несовместимыми элементами, то есть элементами не входящими с кристаллическую структуры мантийных минералов и удаляющихся из мантии в результате актов плавления. При этом анализи-

руется спектр Rb, Ba, Th, U, Nb, Ta, La, Ce, Pr, Sr, Nd, Zr, Hf, Sm, Eu, Ti, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu нормализованный на содержание данных элементов в примитивной мантии. Но, для эффективного использования данной диаграммы необходимы сведения о коэффициентах фракционирования элементов в системе расплав – кристалл – флюид, которых в настоящее время недостаточно.

И, наконец, поскольку в нефтидах присутствуют лантаниды, крупноионные литофилы (Rb, Sr), актиноиды (Th, U) и платиноиды с целью идентификации источников вещества, принимающего участие как в формировании нефтематеринских толщ, так и нефтеобразующих флюидов можно использовать изотопные систематики неодама, стронция, свинца, осмия. Первые попытки измерения отношений между изотопами стронция и свинца в нефти в нашей стране были предприняты в 1992 году (Пушкарев и др., 1992). Выводы носили предварительный, в большей степени, заявочный характер и сводились к предположению о том, что в нефтидах присутствует глубинная составляющая, которая могла иметь либо субдукционную природу, либо могла быть экстрагирована из кристаллических пород верхней и нижней коры при температурах, существенно превышающих температуры нефтеобразования согласно биогенной концепции. Следующая, но уже более конкретная работа по изучению изотопного состава битумов из кембрийских отложений Сибирской платформы района развития кимберлитового магматизма и битумам нефтяных месторождений этого региона впервые в стране была проведена с использованием изотопной систематики неодама (Готтих и др., 1996). Было показано, что как твердые битумы, так и мальта, рассеянные в осадочных породах, прорванных кимберлитами, имеют мантийные соотношения изотопов неодама, сходные с аналогичными соотношениями в кимберлитах. Эти данные доказывали перспективность использования изотопной геохимии тяжелых элементов для диагностики источника вещества во флюидных, в том числе восстановленных, системах. Вопрос об источнике вещества в битумах нефтегазоконденсатных месторождений остался, при этом, открыт. Последующие исследования изотопного состава неодама и стронция, выполненные по нефтидам других регионов несколько приблизили к пониманию некоторых геохимических аспектов в области нефтяной геологии (Готтих и др., 2000). По крайней мере, было показано, что генетически нефть месторождения Белый Тигр не имеет никакого отношения к органическому веществу примыкающих осадочных толщ и вмещающим гранодиоритам, что широко обсуждалось (и обсуждается) в научной литературе.

Наиболее значимые результаты были получены при изучении осадочных комплексов, битумоидов из доманикового горизонта и нефти в пределах ЮТС и его склонов (Готтих и др., 2006; 2005). Во-первых, в битумоидах из ОБ пород доманика была идентифицирована мантийная компонента ($\epsilon_{Nd} = 8,1$), что подтвердило вышеприведенные аргументы в пользу влияния магматогенных газовых эманацій в формировании отложений подобного типа. Во-вторых, нефти из пермских отложений зоны сочленения ЮТС и Мелекесской впадины по стронций-неодимовым изотопным характеристикам отличаются как от нефти из каменноугольных коллекторов западного склона свода, так и от нефти из девонских отложений Ромашкинского мес-

торождения. Кроме того, изотопные отношения указанных элементов в нефти отличны от таковых отношений в битумоидах из нефтематеринских свит и от изотопных характеристик самих пород. Вопрос интерпретации результатов обсуждается в настоящее время, но полученные данные указывают на иной, чем вещество осадочных породных комплексов и заключенных в них ОБ источник вещества, участвующего в формировании скоплений нефти.

Кратко приведенные сведения об использовании изотопной геохимии тяжелых элементов показывает высокую перспективность их использования в нефтяной геологии. Вместе с тем, совершенно очевидно, что для корректной интерпретации комплекса геохимических исследований необходимо привлечение данных по соотношениям изотопов в Pb-Pb и Re-Os систематиках. Если в отношении первой возможен прогресс, то, к сожалению, масс-спектрометров для измерения изотопов осмия в нашей стране нет.

Анализ комплекса геохимических исследований нефти, пород и ОБ позволяет выделить в составе нефтидов глубинные компоненты, что предопределяет поиск и идентификацию внутрикоровых и мантийных аномалий, сопряженных в пространстве с областями локализации нефтяных скоплений в породах осадочного чехла

Выводы:

– нефти всех нефтегазоносных провинций обогащены по отношению к кларку для верхней коры элементами, присущими фумарольным газам вулканов: Hg, As, Sb, Se, Te, Cd, Ag, Au; выборочно: Re, Ni, Cr, Pb, Bi;

– во всех пробах нефти присутствуют элементы платиновой группы, что отличает нефти от верхнекоровых комплексов и пород осадочного чехла; в выделенных с изотопным разбавлением из нефти платиноидах, нормализованный на хондрит спектр сходен со спектром платиноносных руд гипербазитов;

– нефти провинций отличаются как по набору ряда элементов на диаграммах: четные-нечетные, так и по некоторым индикаторным отношениям: Ru/Ir, Ti/Y, Zr/Nb, Nb/Ta, Th/Yb;

– хондритнормализованные спектры лантанидов нефти, в большинстве своем, характеризуются ярко выраженной положительной аномалией по европию, что отличает их от аналогичных спектров органического вещества, пластовых (захороненных) вод, осадочных и кислых магматических и метаморфических пород фундамента. Угол наклона в нормализованных спектрах лантаноидов нефти $(La/Yb)_N$ определяется, судя по всему, как щелочностью источника, так и величиной флюидного давления;

– битумы, рассеянные в осадочных породах нефтегазоносных провинций по своим геохимическим особенностям не «вписываются» в разработанную классификацию нефтидов Успенского-Радченко и не могут, в значительной своей части, являться продуктами преобразований нефти. Разница в уровне накопления ряда элементов между битумами и нефтью достигает 4-5 порядков;

– различие в уровнях накопления ряда микроэлементов в планктоне и битумоидах из ОБ нефтематеринских пород (микронейфы) может достигать двух порядков. Кларка для данных образований не существует, а содержание микроэлементов в ОБ определяется геохимическими условиями бассейна седиментации. Уровень кон-

центрирования «биофильных» элементов в органических веществах, развивающихся в областях влияния глубинных флюидов, также существенно превышает уровень их накопления в ОБ на удалении от источников (от 5-10 раз до двух и более порядков);

– изотопные составы продуктов трансформации магматогенных флюидов (битумов) при инверсии редокс-потенциала, в ряде случаев соответствуют источникам расплавов, а не предполагаемым биогенным контаминантам, что позволяет использовать изотопию тяжелых элементов в области нефтяной геологии;

– в битумоидах из ОБ доманиковского горизонта ЮТС идентифицирована мантийная компонента, соответствующая резервуару DM. Модельный возраст источника отвечает возрасту проявления в регионе среднедевонского этапа магматизма;

– изотопные составы нефти не отвечают изотопным составам пород осадочного чехла и битумоидам ОБ. Возможным источником вещества для нефтеобразующих флюидов могут быть области ЕМ, образовавшиеся, в том числе, и в результате палеосубдукционных процессов.

Литература

Вешев С.А., Степанов К.И., Васильева Т.Н. Определение широкого круга элементов-примесей в нефтяных объектах. *Геохимия*. 2000. №10. 1132-1136.

Винокуров С.Ф., Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Комплексный анализ распределения лантаноидов в асфальтенах, водах и породах для выяснения условий образования нефтяных месторождений. *ДАН*. 2000. т.370. №1. 183-186.

Габинет О.М., Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Микроэлементный состав смолисто-асфальтеновых компонентов нефтей ДДВ. *Геология и геохимия горючих ископаемых*. Киев: Наук. Думка. 1991. №77.

Гольдберг И.С. Металлогеническая специализация нефтегазоносных провинций и условия формирования металлоносных месторождений нефтей и битумов. *Основы прогноза и поисков нетрадиционного углеводородного сырья*. Л.: 1989. 101-121.

Гольдберг И.С. Нафтометаллогенетические провинции мира и генезис рудных концентратов в тяжелых нефтях и битумах. *Геология нефти и газа*. 1990. №3. 2-7.

Готтих Р.П., Винокуров С.Ф., Писоцкий Б.И. Редкоземельные элементы как геохимические критерии эндогенных источников микроэлементов в нефти. *Докл. РАН*. 2009. Т. 425. №2. 222-227.

Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Битумогенез в нижних горизонтах осадочного чехла нефтегазоносных бассейнов. *Докл. РАН*. 1996. Т.348. №4. 520-523.

Готтих Р.П., Писоцкий Б.И.. К вопросу о формировании нефтематеринских толщ. *Георесурсы*. 4(21) 2006. 6-11.

Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. Распределение микроэлементов в системе кимберлит-битум и базальт-битум в диатремах Сибирской платформы. *Докл. РАН*. 2004. Т.392. №6. 795-799.

Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. Геохимические особенности пород, битумов и нефтей некоторых нефтегазоносных провинций: изотопные соотношения Nd и Sr. *Докл. РАН*. 2000. Т.375. №1. 85-88.

Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. Геохимические особенности нефти различных регионов и возможный источник металлов в ней. *Докл. РАН*. 2008. Т.422. №1. 88-92.

Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Нургалиев Д.К., Журавлев Д.З. Некоторые генетические аспекты формирования Ромашкинского месторождения. *Отечественная геология*. 2005. №3. 3-11.

Демина Л.Л., Галкин С.В., Леин А.Ю., Лисицын А.П. Первые данные по микроэлементному составу бентосных организмов гидротермального поля 9° 50' С.Ш. (Восточно-Тихоокеанское поднятие). *Докл. РАН*. 2007. Т.415. №4. 528-531.

Жариков В.А., Горбачев Н.С. Поведение редкоземельных элементов в флюидно-магматических системах. В кн. *Экспериментальная минералогия*. М.: Наука. 2004. Т.1. 21-37.

Иванов К.С., Ронкин Ю.Л., Федоров Ю.Н. Некоторые предварительные результаты исследований микроэлементов нефтей на

примере залежей Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. *Известия Уральского государственного горного университета*. Екатеринбург. 2005. 113-117.

Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Спиридонов А.И. Металлогенетические особенности жидких и твердых углеродистых веществ в отложениях ДДВ. *ДАН СССР*. 1990. Т.312. №6. 1445-1450.

Лопатин Н.В., Мойя М.А., Трофимов В.А. О геохимической ассоциации редкоземельных элементов с нефтематеринскими отложениями и нефтями Западной Сибири. *Геохимия*. 1992. №3. 361-363.

Маракушев А.А., Писоцкий Б.И., Панях Н.А., Готтих Р.П. Геохимическая специфика нефти и происхождение ее месторождений. *Докл. РАН*. 2004. Т.398. №6. 795-799.

Надилов Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф. и др. Новые нефти Казахстана и их использование: *Металлы в нефтях*. Алма-Ата: Наука. 1984. 448.

Пуланова С.А. О полигенной природе источника микроэлементов нефтей. *Геохимия*. 2004. №8. 893-907.

Пуланова С.А. Геохимические особенности распределения микроэлементов в нафтидах и металлоносность осадочных бассейнов СНГ. *Геохимия*. 1998. №9. 959-972.

Полякова И.Д. Металлы в нафтидогенезе. *Геология и геофизика*. 1996. 37. №3. 62-67.

Пушкарев Ю.Д., Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. Изотопные составы Pb, Sr и Nd в нефти и битумах как показатель присутствия в них глубинной составляющей. *Тез. докладов XIII симпозиума по геохимии изотопов*. 1992. Москва. 165-167.

Савенко В.С. Элементный химический состав океанского планктона. *Геохимия*. 1988. №8. 1084-1089.

Федоров Ю.Н., Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Ронкин Ю.Л. Неорганическая геохимия нефти Западной Сибири (первые результаты изучения методом ИСП-МС). *Докл. РАН*. 2007. Т.414. №3. 385-388.

Ясныгина Т.А., Малых Ю.М., Рассказов С.В. и др. Определение редких земель методом ИСП-МС: сопоставление с нефтями Сибири и Дальнего Востока России. *Докл. РАН*. 2006. Т.410. №5. 672-675.

Eisler R. Trace metal concentration in marine organism. N.Y. Pergamon Press. 1981. 687.

R.P. Gottikh, B.I. Pisotsky, I.N. Plotnikova. Informativity of trace elements in the oil geology.

The article shows the significance of studying the trace elements in oil and bitumen to solve the oil geology issues. Methods review for studying the trace element composition of oil is carried out. The analysis of various trace elements information content in the study of oil formation processes is represented, substantiation for the deep nature of trace elements in oils is given, and the mechanism of geochemical anomalies formation in the Domanik rocks of the Volga-Ural region is revealed.

Keywords: oil, trace elements, trace element composition of crude oil and bitumens, metals, fluid, magma, the origin of oil.

Богдан Иванович Писоцкий

Главный научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН.

119333, г. Москва, ул. Губкина, д. 3.

Тел.: (495) 911-47-98, (963) 963-89-39.

Римма Павловна Готтих

Главный научный сотрудник Всероссийского научно-исследовательского института геологических, геофизических и геохимических систем (ВНИИГеосистем).

117105, Москва, Варшавское ш., 8.

Тел.: (495) 952-34-859.