УДК 552.578

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ НАФТИДОВ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ БАССЕЙНОВ

С. А. Пуланова

Представлено академиком РАН А.Н. Дмитриевским 28.02.2019 г.

Поступило 22.03.2019 г.

Изучены параметры концентрационного распределения микроэлементов в нефтях месторождений нефтегазоносных бассейнов мира, их физико-химические свойства, а также геолого-геохимические особенности нефтеобразования в этих бассейнах. Показано, что онтогенез углеводородов, связанный с глубокими тектоническими преобразованиями (геодинамическим фактором), контролирует не только размещение нафтидов в осадочном чехле, но и разнообразие их металлогенической специализации. Дана классификация нефтей различных зон онтогенеза по степени их обогащённости микроэлементами и принадлежности к ванадиевому или никелевому металлогеническому типу. Представлены нефти, характеризующиеся первичными богатыми концентрациями микроэлементов главной зоны нефтеобразования, и нефти с изначально низкими концентрациями микроэлементов в зонах ранней генерации. Процессы трансформации состава нефтей в зонах гипергенеза приводят к их обогащению, тогда как нефти зоны катагенеза обеднены микроэлементами.

Ключевые слова: онтогенез, микроэлементы, органическое вещество, нефть, нефтегазоносные бассейны.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524885540-544>

Всё разнообразие геологических процессов, происходивших при захоронении исходного для нефтеобразования органического вещества (ОВ) и дальнейшее преобразование углеводородов (УВ), отражены в особенностях химического состава нафтидов, в частности в содержании и соотношениях микроэлементов (МЭ).

Цель данного исследования — проведение типизации скоплений нафтидов в нефтегазоносных бассейнах (НГБ) различного геоструктурного типа по их МЭ-специализации и выработка геохимических критериев их распознавания. Генетическая диагностика нафтидов различных зон образования (онтогенеза) представляет научную и практически значимую задачу.

Онтогенез УВ, охватывающий процессы генерации, аккумуляции, консервации и разрушения скоплений нефти и газа, является функцией тектонической иерархии НГБ. Выделяются три наиболее контрастных типа онтогенеза нефти и газа, свойственных гомогенным платформенным, гомогенным складчатым и гетерогенным платформенным и складчатым НГБ [1]. Анализ литературного и экспериментального материала по геологии и геохимии нафтидов НГБ различного тектонического строения [2–6] позволил охарактеризовать генетические модели нефтей в связи со стадиями онтогенеза по степени их обогащённости МЭ и их металлогению (табл. 1).

Институт проблем нефти и газа Российской Академии наук, Москва
E-mail: pujanova@mail.ru

Незрелые нефти ранней генерации никелевой металлогении обеднены МЭ и сформированы в незрелых нефтематеринских породах. Распределение Ni во фракциях нефтей подтверждает его первичность, связь с азотистыми лигандами и объясняет никелевую специализацию незрелых флюидов [7]. При переходе от флюидов, генерированных ОВ морского генезиса, к нефтям из континентального ОВ (рис. 1) в них уменьшаются содержания V и Ni. Нефти сконцентрированы в поле отношений V/Ni ниже единицы.

Нефти главной зоны нефтеобразования (ГЗН), первично обогащённые МЭ ванадиевой металлогении, генерированы сапропелевым ОВ морского генезиса (доманикиты, бажениты, свита Ла-Луна и др.).

Нефти катагенной преобразованности обеднены МЭ и характеризуются никелевой и/или железистой металлогенией. Направленность изменений нефтей на больших глубинах состоит в облегчении, потере гетероатомных асфальтово-смолистых компонентов, что соответствует падению комплексобразующей способности и обуславливает перераспределение МЭ. В нафтидах накапливаются МЭ, связанные преимущественно с УВ-частью, и снижается концентрация МЭ, ассоциированных с тяжёлыми компонентами. Пример такого перераспределения МЭ и УВ состава нефтей был нами детально зафиксирован при изучении нефтей Предуральского прогиба [8]. Экспериментальное моделирование прогрева ОВ при 150 и 400°C подтвердило тенденции изменения МЭ-показателей при катагенетических процессах. Термолиз ОВ сапропелевого типа харак-

Таблица 1. Генетические модели нефтей по степени обогащённости МЭ в связи с процессами онтогенеза УВ

Онтогенез нефтей (зоны)	$\Sigma(V+Ni)$, ванадилпорфирин Vp, никельпорфирин Nip, г/т	Концентрационные ряды, металлогения	Физико-химические свойства	Тип нефти по обогащённости МЭ	Глубины залегания, км	Стадии катагенеза (по Н.Б. Вассоевичу)	Примеры нефтегазоносных регионов, НГБ и их тектоническая характеристика
Процессы нефтеобразования							
Зона незрелых нефтей	$\Sigma \leq 10$ $V_p = 1,7$ $Ni_p = 3,5$	Ni > Fe > V Ni > V > Fe Никелевая	$\rho = 0,850$ $S = 0,5$ $C+A = 12$	Обеднённый (первично)	до 2	ПК ₁ –МК ₁	Бассейны конседиментационного и постседиментационного образования, континентальных окраин
		Ni, Fe, Cu, Pb, Zn, Br, Co, V, As, Au, Ce					Западно–Сибирский (сеноман), Сахалин, Западная Камчатка, Калифорния, Азербайджан, Западная Туркмения, прибрежный НГБ Бофорт-Маккензи, нефти озёрных фаций Китая
Главная зона нефтеобразования	$\Sigma 70–150$ $V_p = 220$ $Ni_p = 48$	V > Ni > Fe Ванадиевая	$\rho = 0,888$ $S = 2,66$ $C+A = 16$	Обогащённый (первично)	2–3	МК ₁ –МК ₃ ¹	Бассейны древних и молодых плит, континентальных окраин
		V, Ni, Fe, Re, U, Mo, Zn, Pb, Cu, Cr, Co, Au, As, Sb					Волго-Уральский, Западно-Сибирский (верхняя юра), Тимано-Печорский, Калифорнийские НГБ (свита Монте-рей)
Зона зрелых нефтей	$\Sigma < 10$ $V_p = 0,4$ $Ni_p = 0,9$	Ni > Fe > V Fe > Ni > V Никелевая Железистая	$\rho = 0,800$ $S = 0,5$ $C+A = 5,0$	Обеднённый	> 3	МК ₃ –АК ₁	Бассейны латерально-гетерогенные (пограничные и межскладчатые впадины), окраинные впадины в теле древних и молодых плит, граничащих с областями альпийской складчатости
		Ni, Fe, Pb, Zn, V, Cu, Hg, Ce					Нижнее Поволжье (Бузулукская впадина), Днепровско-Припятская впадина, Туранская и Скифская платформы (Бухаро-Хивинская, Южно-Мангышлакская, Прикумско-Сухокумская НГО)
Вторичные процессы преобразования нефтей							
Зона гипергенных нефтей	$\Sigma > 150$ $V_p = 550$ $Ni_p = 70$	V > Ni > Fe Fe > V > Ni Ванадиевая Железистая	$\rho = 0,953$ $S = 4,21$ $C+A = 29$	Обогащённый (вторично)	до 2	ПК ₁ –МК ₃	Бассейны древних и молодых плит, тектонически подвижные области земной коры, рифтовые зоны, авлакогены
		V, Ni, Fe, Re, Cd, Mo, U, Co, Cr, La, Ce, As, Sb, Au, Zn					Татарский свод, Мелекесская впадина, Ульяновская область, Ухто-Ижемский вал, Лено-Тунгусский НГБ, Бузачинский свод, Западно-Канадский, Восточно-и Западно-Венесуэльский НГБ, Афгано-Таджикская впадина

Примечание. Средние данные: ρ – плотность нефти в г/см³; S – содержание серы, %; C+A – сумма смол и асфальтенов, %.

Таблица 2. Пределы изменения средних величин МЭ показателей катагенеза ОВ пород и нефтей

Нафтиды, тип ОВ	Регионы и возраст отложений	V+Ni, г/т	V/Fe	V/Cu	V/Pb	Ni/Cu
ОВ сапропелевое	Тимано-Печорский НГБ, D _{3dm}	$\frac{2400}{160}$	$\frac{21}{0,67}$	$\frac{200}{70,0}$	$\frac{130}{4,7}$	$\frac{800}{100}$
ОВ гумусовое	Западно-Сибирский НГБ, J _{1-2tm}	$\frac{37}{26}$	не выявлено	$\frac{7,0}{4,0}$	не выявлено	$\frac{3,0}{0,9}$
Нефть исходное ОВ сапропелевое	Тиман, Предуралье, D, C, P, Предкавказье, J ₂	$\frac{7-64}{0,2-7}$	$\frac{2,0-6,3}{0,02-2,0}$	$\frac{70-200}{0,07-70}$	$\frac{30-200}{0,9-30}$	$\frac{100-800}{0,2-100}$

Примечание. * в числителе данные по нафтидам ГЗН, в знаменателе — её нижней границы и перехода в зону катагенеза.

теризуется уменьшением концентраций в битумоидах V и Ni и увеличением Fe, Pb, Au, Cu и Zn. Наиболее контрастно эту направленность отражает уменьшение соотношений V/Pb, V/Fe, V/Au, Ni/Cu, Ni/Fe. В табл. 2 приведены численные данные МЭ-соотношений, характеризующие эволюционную верхнюю и нижнюю границы ГЗН.

Нефти зоны гипергенеза вторично обогащены МЭ за счёт химических, бактериальных и окислительных процессов; тяжёлые, высокосмолистые. Нефти и природные битумы, имеющие рудные концентрации V, U, Re, Mo, Ni, Co и др., являются промышленно металлоносными и представляют большой интерес как комплексное сырьё [9].

Сравнительный анализ незрелых и биodeградируемых нефтей позволил выявить наиболее информативные УВ- и МЭ-критерии их различия. Таковыми являются концентрации V и Ni в нефтях и их соотношения (рис. 2), а также величины УВ-отношений по стерамам $20S/(20S + 20R)$, $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$, Σ бензотиофенов/ Σ дибензотиофенов по ароматико-сернистым соединениям (рис. 3) [4, 10–11].

Нефти ГЗН и нефти ранней генерации в большей мере несут на себе влияние верхней осадочной коры, содержат больше элементов, характерных для исходного органического материала: V, Ni, Mo, Co и др. Нефти повышенной катагенной преобразованности значительно подвержены процессам термальной переработки при геодинамических напряжениях. Характеризуются МЭ, ассоциированными с более лёгкими УВ-компонентами. Аномальное дополнительное обогащение нефти зоны гипергенеза V, Ni, Mo, Re, Cd, Hg и др. может объясняться их эндогенным привносом при воздействии интрузий и гидротерм на скопления асфальтовых битумов преимущественно в пределах складчатых областей и поступлением Hg, Cd, Sb в нефть с газовыми эманациями в зонах глубинных разломов [12, 13].

Рис. 1. Соотношение ванадия и никеля в нефтях, генерированных ОВ пород различных литофаций. Нефти фаций: морских: I — глубоководных, II — мелководных; континентальных: III — озёрных, IV — угленосных с высоким содержанием резинита, V — угленосных с высоким содержанием лейптинита. Регионы: 1 — Калифорния; 2 — Беларусь; 3 — Сахалин; 4 — Япония; 5 — Азербайджан; 6 — Грузия; 7 — Предкавказье; 8 — Китай; 9 — Западная Сибирь (сеноман); 10 — Новая Зеландия.

Выявлены особенности металлогении НГБ различных тектонических позиций. Нефти классифицируются на два крупных генетических типа: первично обогащённые и обеднённые МЭ. Процессы трансформации состава нефтей в зонах гипергенеза приводят к вторичному их обогащению МЭ, а в зонах катагенеза — к обеднению. Установлены градации концентраций МЭ, характеризующие стадию данного процесса и генетическую природу УВ системы (первичная или вторичная).

Источник финансирования. Работа написана в рамках выполнения государственного задания по теме “Развитие научно-методических основ поисков крупных скоплений УВ в неструктурных ловушках комбинированного типа в пределах платформенных нефтегазоносных бассейнов”.

Рис. 2. Типы нефтей по соотношениям МЭ. Регионы: зона незрелых нефтей: 1 – Калифорния; 2 – Беларусь; 3 – Сахалин; 4 – Япония; 5 – Азербайджан; 6 – Грузия; 7 – Предкавказье; 8 – Китай; 9 – Западная Сибирь (сеноман); 10 – Новая Зеландия; зона биodeградированных нафтидов: битумы: 11 – Западная Канада; 12 – Венесуэла Ориноко; 13 – Волго-Урал; 14 – Лено-Тунгусский НГБ; нефти: 15 – Западная Канада; 16 – бассейн Скалистых Гор; 17 – Венесуэла Ориноко; 18 – Тимано-Печора; 19 – Волго-Урал (D-C); 20 – Волго-Урал (P); 21 – Лено-Тунгусский НГБ; 22 – Мангышлак; 23 – Туркмения (Афгано-Таджикская депрессия); 24 – Венесуэла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравченко К.Н. Бассейновая основа общей теории нафтидогенеза. М.: НИИ Природа, 2004. 66 с.
2. Пуланова С.А. Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М.: Недра, 1974. 216 с.
3. Пуланова С.А. // Геохимия. 1998. № 9. С. 959–972.
4. Пуланова С.А., Виноградова Т.Л. // Геохимия. 2016. № 9. С. 852–859.
5. Li D., Li R., Xue T. et al. // Minerals. 2018, V. 8. P. 2–17.
6. Escobara M., Márquez G., Azuajed V., et al. // Fuel. 2012. №. 7. P. 186–196.
7. Galarraga F., Reategui K., Martínez A., et al. // Journ. of Petroleum Science and Engin. 2008. 61. № 4. P. 9–14.
8. Лосицкая И.Ф., Пуланова С.А., Тихомиров В.И. и др. // Нефтегазовая геология и геофизика. 1982. № 2. С. 14–16.
9. Пуланова С.А. // Геохимия. 2014. Т. 52. № 1. С. 64–75.

Рис. 3. Сравнительная характеристика биodeградированных (ряд 1) и незрелых (ряд 2) нефтей. Используются усредненные величины отношений УВ в % и содержаний V и Ni, г/т.

10. Duyck C., Miekeley N., Fonseca T.C.O., et al. // Journ. of the Brazil. Chem. Society. 2008. V. 19 № 5. P. 978–986.
11. Пуланова С.А., Виноградова Т.Л. // ДАН. 2014. Т. 456. № 6. С. 691–698.

12. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. // ДАН. 2008. Т. 422. № 1. С. 88–92. 13. Гольдберг И.С. // Геология нефти и газа. 1990. № 3. С. 2–7.

TRACE ELEMENTS OF NAFTIDES OF OIL- AND GAS-BEARING BASIN

S. A. Punanova

Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS A.N. Dmitrievskii February 28, 2019

Received March 22, 2019

The parameters of the concentration distribution of trace elements in the oil fields of oil and gas basins of the world, their physic-chemical properties, as well as the geological and geochemical features of oil formation in these basins were studied. It is shown that the ontogenesis of hydrocarbons associated with deep tectonic transformations (geodynamic factor) controls not only the placement of naphthids in the sedimentary cover, but also the diversity of their metallogenic specialization. The classification of oils of various ontogenesis zones is given in accordance to the degree of their enrichment of mineral elements and their belonging to the vanadium or nickel metallogenic type. The oil, characterized by primary rich concentrations of trace elements of the main zone of oil formation, and oil with initially low concentrations of trace elements in the zones of early generation are presented. The processes of transformation of the composition of oils in the areas of hypergenesis lead to their enrichment, whereas the oil of the catagenesis zone is depleted in trace elements.

Keywords: ontogenesis, trace elements, organic matter, oil, oil and gas basins.