

## **ХАРАКТЕР КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПЛАСТОВЫХ ВОД, НЕФТЕЙ И КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ КОРЫ**

С.А. Пунанова<sup>1</sup>, М.В. Родкин<sup>2</sup>

1 – Институт проблем нефти и газа РАН, e-mail: punanova@mail.ru

2 – Институт теории прогноза землетрясений и математической геофизики РАН,  
e-mail: rodkin@mitp.ru

Изучение закономерностей распределения микроэлементов (МЭ) в нефтях осадочных бассейнов и окружающих геохимических системах представляет значительный теоретический и практический интерес и помогает понять природу появления химических элементов в этих естественных образованиях (их источник, характер обмена, миграции, накопления и осаждения).

В настоящем исследовании затронута актуальная проблема взаимодействия химических элементов в сложной природной системе, объединяющей резервуары континентальной коры и основных типов горных пород, органическое вещество, пластовые воды нефтяных месторождений и нефть.

Предварительно визуально был изучен характер распределения большого комплекса МЭ в нефтях и пластовых водах основных нефтегазоносных бассейнов России и стран СНГ. Для оценки тесноты связей между различными природными объектами использовался фактический материал о МЭ составе вод разновозрастных толщ нефтегазоносных бассейнов. Это более тысячи анализов пластовых вод нефтяных месторождений, расположенных в различных тектонических областях и охватывающих широкий стратиграфический диапазон [1–3]. В выборку вошли данные по содержанию Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, Ti, Ba, Mn, Sr, V, Cr, B, Ni, Zn, Cu, Ga, Co, Pb, Sn, As, Br, Mo, I и Ag. Наибольшее число определений в водах падает на I, Br, B, Sr и Ba. Сравнивая распределение средних содержаний элементов в глинистых породах [4] и пластовых водах из отложений палеозойского, мезозойского и кайнозойского возраста, можно отметить, что концентрации элементов ожидаемо уменьшаются от макроэлементов – Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, содержание которых исчисляется целыми и десятками процентов, к МЭ, концентрации которых составляют тысячные и десятитысячные доли процента (Ag, I, Mo, Br). Разброс концентраций элементов в пластовых водах и глинах свидетельствует об их значительном несоответствии, т.е. распределение элементов в водах не контролируется их

распределением в глинистых породах. При этом, однако, можно отметить ряд элементов, содержание которых по средним данным близко в породах и водах. Это Ca, Mg, Na, Sr, B, Zn и Ag. Содержание Br и I в пластовых водах резко превышает концентрацию элементов в породах. Остальные элементы в водах обнаружены в значительно более низких концентрациях.

Ранее нами было показано (при сопоставлении состава и концентраций МЭ в нефти, воде, глинистых осадочных породах и живом веществе), что конфигурации «полей» концентраций элементов в нефтях и организмах в общих чертах подобны, и первое располагается ниже или в пределах второго (за исключением ванадия) [1]. При этом изменение конфигурации «полей» концентраций элементов в живых организмах и нефтях резко отличается от хода кривых средних содержаний МЭ в глинистых породах (а значит, и в среднем – от состава верхней коры). Сходство конфигураций «полей» концентраций элементов в живых организмах и нефтях позволяет допустить, что концентрации большинства МЭ нефтей наследуют изменения концентраций МЭ в органическом веществе (ОВ). Для ряда МЭ существует достаточно тесная связь между концентрацией их в ОВ, нефтях и пластовых водах. Большой интерес представляют элементы, накопление которых в водах наиболее близко к накоплению этих элементов в организмах и нефтях. Это I, Ni, B, V, Ti, Fe, Al. Обращают на себя внимание также Co, Pb, Mo и Sn. Несмотря на то, что их содержание существенно ниже в водах, чем в нефтях, особенности изменения их концентраций в водах и нефтях практически подобны.

Удобным и простым способом количественной оценки близости МЭ состава различных геохимических резервуаров является расчет коэффициента корреляции логарифмов концентрации широкого комплекса МЭ. При этом переход от величин концентрации к их логарифмам позволяет более взвешенно учитывать информацию по различным МЭ, концентрации которых различаются на порядки величин. Ниже рассмотрены результаты таких сопоставлений для вод разновозрастных и различных по своему составу осадочных толщ с учетом (в ряде случаев) продуктивности нефтяных скважин.

Ввиду неполноты данных по микроэлементному составу вод палеозойских толщ и значительного числа пропусков определений состава вод из кайнозойских отложений, были использованы при расчетах только средние данные, в основном базирующиеся на микроэлементных составах вод из мезозойских горизонтов. По этим данным

рассчитывались коэффициенты корреляции между микроэлементным составом пластовых вод нефтяных месторождений и микроэлементными составами различных геохимических объектов.

В табл. 1 приведены коэффициенты корреляции между логарифмами концентраций различных МЭ и указано число элементов, использованных при расчете. Из данной таблицы следует, что наиболее тесная связь наблюдается между микроэлементными составами подземных вод и живого вещества ( $r = 0,81$ ). Несколько меньше по величине и близки между собой коэффициенты корреляционной связи микроэлементного состава подземных вод с МЭ составом нефтей верхней, а также нижней континентальной коры. Соответствующие коэффициенты корреляции варьируют в узких пределах – от 0,64 до 0,66. Несколько меньше связь со средним МЭ составом глинистых отложений, и существенно меньше связь с МЭ составом углей. Эти данные согласуются с ранее сделанными выводами о тесной взаимосвязи состава МЭ пластовых вод нефтяных месторождений, живого вещества и нефтей на основе лишь визуального сопоставления «полей» концентраций [1]. Отметим, что влияние ОВ как поставщика МЭ в пластовые и поровые воды проявляется вне непосредственной связи с нефтяными месторождениями.

*Таблица 1*

**Значения коэффициентов корреляции логарифмов средних концентраций МЭ пластовых вод нефтяных месторождений и различных геохимических объектов**

Сравниваемые объекты	Верхняя кора	Нижняя кора	Биота	Нефть	Глинистые породы	Угли
Пластовые воды	0,66 (19)*	0,64 (19)	0,81 (23)	0,65 (16)	0,58 (17)	0,46 (17)

Примечание. \*В скобках дано количество элементов, по которым произведено сравнение.

Аналогичным образом сопоставлены результаты эмиссионного спектрального анализа 180 проб сульфатных сухих рассолов Припятского прогиба [5] (табл. 2), отобранных из продуктивных и непродуктивных скважин (так называемые пустые, при отсутствии нефтей и нефтепроявлений). Расчеты проводились по Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Cr, B, Y, Yb, Zn и Zr. Полученные при этом результаты близки к представленным в табл. 1 за тем исключением, что корреляционная связь микроэлементного состава вод с микроэлементным составом углей и глинистых пород оказалась в этом случае выше и приблизилась к тесноте связи со средним составом верхней и нижней континентальной коры и нефти. Вполне естественным и ожидаемым

результатом, подкрепляющим обоснованность используемого подхода, является более тесная связь микроэлементного состава вод и нефтей в продуктивных скважинах.

Таблица 2

**Значения коэффициентов корреляции логарифмов средних концентраций МЭ пластовых вод нефтяных месторождений в связи с продуктивностью скважин**

Сравниваемые объекты	Верхняя кора	Нижняя кора	Биота	Нефть	Глинистые породы	Угли
Пластовые воды из пустых скважин	0,55 (14)*	0,47 (14)	0,73 (12)	0,51 (13)	0,58 (15)	0,54 (15)
Пластовые воды из продуктивных скважин	0,55 (14)	0,51 (14)	0,74 (12)	0,56 (13)	0,60 (15)	0,55 (15)

Примечание. \*В скобках дано количество элементов, по которым произведено сравнение.

Корреляционные зависимости микроэлементного состава вод из продуктивных и пустых скважин с учетом литологии водоносных горизонтов по данным [5], представлены в табл. 3. Полученные результаты аналогичны предыдущим результатам (см. табл. 2). Систематических изменений характера связи для терригенных и карбонатных пород не обнаружено. Так же, как и в табл. 2, корреляционные связи микроэлементных составов вод с типичным микроэлементным составом нефтей оказались выше для продуктивных скважин.

Таблица 3

**Значения коэффициентов корреляции логарифмов средних концентраций МЭ пластовых вод нефтяных месторождений в связи с продуктивностью скважин и литологией коллектора**

Сравниваемые объекты	Верхняя кора	Нижняя кора	Биота	Нефть	Глинистые породы	Угли
Карбонатные отложения						
Пластовые воды из пустых скважин	0,54 (14)*	0,48 (14)	0,73 (12)	0,51 (13)	0,56 (15)	0,55 (15)
Пластовые воды из продуктивных скважин	0,58 (14)	0,52 (14)	0,75 (12)	0,54 (13)	0,62 (15)	0,60 (15)
Терригенные отложения						
Пластовые воды из пустых скважин	0,52 (14)	0,45 (14)	0,71 (12)	0,48 (13)	0,58 (15)	0,58 (15)
Пластовые воды из продуктивных скважин	0,45 (14)	0,45 (14)	0,71 (12)	0,61 (13)	0,48 (15)	0,46 (15)

Примечание. \*В скобках дано количество элементов, по которым произведено сравнение.

Представленные результаты довольно единообразны. Все они указывают на тесную связь микроэлементного состава подземных вод со средним микроэлементным составом живого вещества. Несколько ниже, но тоже статистически вполне значима связь микроэлементного состава подземных вод со средним составом верхней и нижней континентальной коры и со средним МЭ составом нефтей. Фиксируются близкие, но чаще более низкие коэффициенты связи микроэлементного состава вод со средним составом глинистых пород и углей. Подчеркнем, что связь микроэлементного состава вод со средним составом пород верхней континентальной коры во всех рассмотренных случаях оказалась несколько выше, чем с нижней корой. Теснота связи между микроэлементными составами вод и нефтей ожидаемо оказалась выше для продуктивных толщ, что очевидно отражает наличие обмена между нефтями и водами в процессе формирования месторождений.

Нефть и пластовые воды находятся в природной среде в постоянном взаимодействии, начиная с процессов нефтегенерации и заканчивая непосредственным контактом подошвенных вод с уже сформировавшейся нефтяной залежью. Наличествуют, по меньшей мере, два аспекта практического использования этих результатов геохимических исследований – поисковый, обусловленный прямым обменом МЭ, и генетический, связанный с сопряженностью процессов накопления МЭ в нефтях и пластовых водах в процессе нефтеобразования.

#### **Поисковый аспект**

Существует много исследований, подтверждающих возможность использования микроэлементного состава вод в качестве геохимического признака, указывающего на наличие или отсутствие залежей УВ.

В нефтегазоносных бассейнах в зависимости от геологической истории могут существовать различия в наборе и соотношениях МЭ как в нефтях, так и в водах. Поэтому с целью выявления группы МЭ, изменение концентраций которых в водах указывает на наличие нефтяной залежи, в каждом конкретном бассейне следует изучать состав МЭ в нефтях и водах, как контактирующих с нефтяной залежью, так и удаленных от нее. Результат воздействия нефтей выражается в формировании вблизи залежей зоны восстановления пород и водных ореолов рассеивания МЭ нефтей. По данным [6], максимальная дифференциация состава вод наблюдается вблизи нефтегазоконденсатных залежей, минимальная – вблизи газовых.

Ранее нами было показано, что наиболее существенные изменения концентраций V, Fe и Zn в нефтях и водах происходят в зоне водонефтяного контакта (ВНК) [7]. По мере приближения к зоне контакта с подошвенными водами нефть Западно-Тэбукского месторождения Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна существенно обогащается V, но теряет Zn, концентрации Ni и Co практически не меняются, за счет чего величины отношений МЭ трансформируются: отношение V/Ni в нефтях возрастает, а Zn/Co – убывает (рис. 1).

### Западно-Тэбукское месторождение

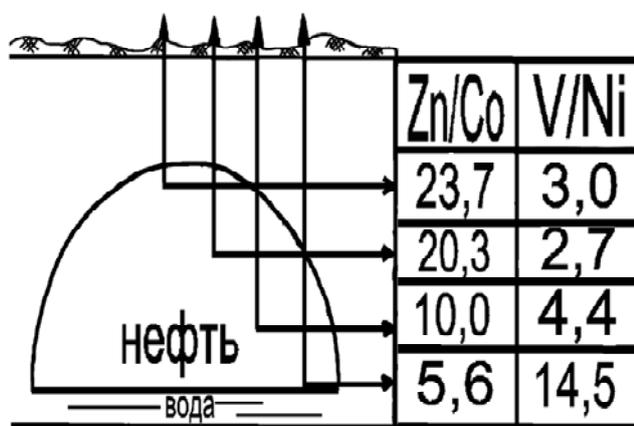


Рис. 1. Пример типичных изменений микроэлементного состава нефтей в области водонефтяного контакта

Аналогичные тенденции были получены и при изучении нефтей Северного Сахалина [8]. Анализ содержания металлов в нефтях месторождений Пильтун-Астохское и Одобту-море и сопоставление условий их залегания позволили установить, что наблюдаемое одновременное повышение концентраций V и Fe характерно для нефтей, контактирующих с пластовыми низкоминерализованными водами. Так, по мере приближения к зоне ВНК содержание V возросло от 4 до 16 г/т, Fe – от 3,5 до 15 г/т, тогда как концентрация Ni осталась практически без изменения, за счет чего отношение V/Ni увеличилось (от 2 до 8).

В лабораторных экспериментах [7] также зафиксировано обогащение нефтей некоторыми металлами при контакте с водами. При моделировании процессов взаимодействия нефтей с водами низкой минерализации, имитирующими подошвенные пластовые воды, наблюдалось уменьшение концентрации в воде V и Fe за счет их

перехода в нефть, т. е. V и Fe заметно сорбировались нефтями. Величина поглощенного V составила 0,35–1,5 мг/100 г нефти, что свидетельствовало об увеличении концентрации V по сравнению с исходной нефтью в 1,3–12 раз. Присутствие серы или сероводорода приводило к еще большему росту концентрации V в нефтях. Содержание никеля в нефтях в тех же условиях оставалось неизменным, за счет чего отношение V/Ni обычно возрастало. Описанные выше явления свидетельствуют о процессах, приводящих к накоплению в нефтях МЭ за счет обмена между нефтью и пластовыми водами. Факт закономерного изменения концентраций и соотношений некоторых металлов в нефтях, связанный с положением точки отбора пробы относительно ВНК, можно использовать, при изучении динамики перемещения границы ВНК в ходе разработки нефтяных месторождений.

### **Генетический аспект**

Значительный научный интерес представляет вопрос происхождения вод нефтяных месторождений. Специфической особенностью таких вод, особенно в молодых активных структурах, часто оказывается их аномально опресненный характер, нетипичный для вод глубокозалегающих горизонтов. Отсюда возникают гипотезы связи пластовых вод нефтяных месторождений с молодыми мобилизованными водами, продуктами реакций дегидратации. В других случаях несомненна связь вод месторождений УВ с артезианскими или с приповерхностными горизонтами и элизионными водами [9–11].

При решении вопроса об источниках поступления МЭ в воду нельзя не учитывать, что возможности накопления этих элементов в воде определяются их химическими свойствами – растворимостью солей, условиями образования и выпадения гидратов, отношением к рН и Eh, а также стойкостью металлосодержащих органических соединений, минерализацией и типом вод.

Сопряженность процессов накопления и трансформации МЭ в нефтях и подземных водах различных нефтегазоносных бассейнов, как указывают многочисленные исследования, существует на всех этапах диагенеза и литогенеза. Наибольшее развитие этих процессов наблюдается в области так называемой главной зоны нефтеобразования. Экспериментальные разработки позволили сделать выводы о том [12], что вода в глинистых породах в зоне умеренного катагенеза при температурах выше 55–65 °С не может оставаться в связанном состоянии и переходит в свободную фазу. В результате этого процесса происходит увеличение концентрации подземных вод, а глины,

находящиеся в этой зоне, становятся более пористыми и проницаемыми [13]. Вода, перешедшая в свободную фазу, низкоминерализованная, потому имеет агрессивные свойства, в результате чего в раствор переходят не только легко растворимые соли, находящиеся в порах в твердом состоянии, но начинают растворяться и даже некоторые трудно растворимые в воде минералы. Именно эта зона в ряде нефтегазоносных бассейнов, по данным В.М. Матусевича [6], является зоной максимального обогащения подземных вод МЭ и органическим веществом. В табл. 4 показано распределение МЭ и ОВ в водах с учетом температурного режима отдельных районов и глубин залегания [6].

Таблица 4

**Изменение концентраций МЭ (в мкг/л) и органических кислот (г/л) в водах на разных глубинах в различных районах Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна [6]**

Глубины (м)	RCCO <sup>-</sup>	V	Ni	Co	S	RCCO <sup>-</sup>	V	Ni	Co	S	
	Приуральский					Сургутский					
1000	0,01	0,1	11,0	-	0,5	0,02	1,9	5,0	1,4	1,15	
1000-1500	2,7	44,8	-	6,0	1,6	0,25	Не опр.			0,7	
1500-2000	3,1	57,0	46,4	22,2	3,1	0,25	7,6	15,7	11,8	2,2	
2000-2500	Не опр.	15,0	26,5	Не опр.		2,3	35,2	38,7	34,0	5,3	
>2500	То же	Не опр.		То же		0,84	2,4	36,7	8,0	2,5	
Нижневартовский					Северный						
1000	0,03	2,0	2,5	1,6	0,4	0,05	0,1	Не опр.		1,6	
1000-1500	0,05	3,0	7,0	8,5	0,5	0,05	2,6	То же		2,7	
1500-2000	0,05	107	165	13,2	2,3	0,3	8,0	2,0	1,1	Не опр.	
2000-2500	0,74	5,5	45,0	16,0	3,3	0,32	8,0	2,5	1,6	3,6	
>2500	0,43	0,1	45,0	Не опр.		2,2	1,6	14,2	30,0	2,3	7,5

Примечание. В таблице приведены средние из наиболее часто встречающихся значений концентраций МЭ в водах.

Скачок концентраций МЭ в водах фиксируется на различных глубинах (от 1000 до 2500 м) в зависимости от геотермических условий того или иного бассейна. Так, в Приуральском и Нижневартовском нефтегазоносных районах этот скачок происходит на глубине 1500–2000 м, в Сургутском – 2500 м. Аналогичные процессы увеличения

трансформаций содержаний МЭ происходят также в исходном для нефтей ОВ под воздействием катагенетических факторов по мере погружения осадочной толщи.

При моделировании природных процессов [14] путем дополнительного прогрева образцов ОВ различной стадии преобразованности было показано, что максимальные различия между исходным и прогретым ОВ как по абсолютному содержанию, так и по микроэлементным соотношениям проявляются при нагреве образцов на стадии катагенеза РОВ МК<sub>2</sub>-МК<sub>3</sub>. На данном уровне термического преобразования органическое вещество, очевидно, способно к наиболее активному перераспределению МЭ как внутри растворимой части ОВ, так и в окружающих его природных системах.

Представленный материал свидетельствует о том, что в природной системе нефть–пластовые воды на всех этапах их взаимодействия происходят сопряженные перераспределения микроэлементов. Однако до сих пор не выявлены количественные и качественные характеристики этих трансформаций для нефтей и вод, что дало бы возможность с достаточной полнотой использовать микроэлементный состав как поисковый критерий. Отметим, однако, неполный и предварительный характер представленных выводов, так как они основаны на данных, полученных преимущественно для тектонически пассивных территорий. Результаты анализа для активных регионов, таких, как Сахалин, Южный Каспий, Калифорния, могут оказаться существенно иными.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Гуляева Л.А., Пунанова С.А.* Микроэлементы в осадочных породах, пластовых водах, организмах и нефтях // ДАН СССР. 1974. Т. 218, № 1. С. 196–198.
2. *Пунанова С.А.* К вопросу о взаимодействии микроэлементов в пластовых водах и нефтях // Проблемы водных ресурсов, геотермии и геоэкологии: Материалы Междунар. науч. конф. Минск: ИГиГ НАН Беларуси, 2005. Т. 2. С. 194–196.
3. *Пунанова С.А.* Сопряженность процессов накопления микроэлементов в нефтях и пластовых водах // Нефтегазовая гидрогеология на современном этапе (теоретические проблемы, региональные модели, практические вопросы) / Отв. ред. А.Н. Дмитриевский, А.А. Карцев, Л.А. Абукова. М.: ГЕОС, 2007. С. 140–147.
4. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 551–571.

5. *Акудович С.А.* Металлоносность высокоминерализованных подземных рассолов эйфельских, живетских и франских отложений Припятского прогиба // Проблемы водных ресурсов, геотермии и геоэкологии: Материалы Междунар. науч. конф. Минск: ИГиГ НАН Беларуси, 2005. Т. 2. С. 216–217.
6. *Матусевич В.М.* Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. М.: Недра, 1976. 144 с.
7. *Лосицкая И.Ф., Пунанова С.А., Семенова Р.А., Чахмахчев В.А.* Изменение микроэлементного состава нефтей в зоне гипергенеза // Геохимия. 1987. № 9. С. 1350–1359.
8. *Аникина Н.А., Соболева Е.Ф.* О закономерностях распределения металлов в нефтях шельфа Северного Сахалина // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 1996. № 12. С. 11–18.
9. *Родкин М.В., Пунанова С.А.* Оценка связи состава вод нефтяных месторождений с геохимическими резервуарами по микроэлементным данным // Современная гидрогеология нефти и газа: Материалы III Всерос. науч. конф. (с междунар. уч.), посвящ. 90-летию А.А. Карцева. М.: ГЕОС, 2015. С. 90–92.
10. *Абукова Л.А., Карцев А.А., Лашкевич В.С., Иванов В.Д.* Механохимия поровых вод глинистых отложений в аспекте генезиса нефти и газа // Генезис нефти и газа: Сб. ст. М.: ГЕОС, 2003. С. 5–7.
11. *Абукова Л.А., Абрамова О.П., Исаева Г.Ю., Горева А.В.* Рудогенерирующие возможности нефтегазоматеринских отложений // Геология, минерагения и перспективы развития минерально-сырьевых ресурсов республики казахстан: Материалы Междунар. науч.-практ. конф., посвященной 75-летию ин-та геолог. наук им. К.И. Сатаева. 2015. С. 419–423.
12. *Соколов Б.А.* Новые идеи в геологии нефти и газа: Избр. тр. М.: Изд-во МГУ, 2001. 480 с.
13. *Савкевич С.С.* О возможной связи вторичной пористости выщелачивания с главной фазой нефтеобразования // Изв. АН СССР. Серия геол. 1971. № 6. С. 70–75.
14. *Пунанова С.А., Лосицкая И.Ф., Семенова Р.А., Чахмахчев В.А.* Изменение микроэлементного состава битумоидов рассеянного органического вещества пород при их термолизе // Геохимия. 1988. № 9. С. 1360–1366.