

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ В НАФТИДАХ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ

С.А. Пунанова
ИПНГ РАН, e-mail: punanova@mail.ru

Введение

В геохимических исследованиях придается особое значение содержанию в нефтях ванадия, никеля и металлопорфириновых комплексов (МПК) – никелевым порфиринам (Nip) и ванадилпорфиринам (Vp) (Л.А. Гуляева, С.М. Катченков, И.С. Гольдберг, В.А. Чахмахчев, С.А. Пунанова, Ф.Р. Бабаев, F. Gallaraga et al. и др.). Это первые выявленные, основные и хорошо изученные элементы нефти, составляющие иногда до 60% ее золы. Нефти отдельных нефтегазоносных областей и/или нефти отдельных нефтегазоносных комплексов по содержанию V, Ni и соотношениям этих элементов создают устойчивые геохимические типы – металлогенические провинции. Отношение V/Ni так же, как и абсолютные концентрации этих элементов используются как корреляционный параметр при сопоставлении нефть – нефть, нефть – органическое вещество (ОВ) пород и как генетический индикатор, поскольку они характеризуют окислительно-восстановительную среду нефтеобразования, фациально-генетический тип исходного ОВ, отражают влияние процессов онтогенеза УВ и наиболее тесно связаны с физико-химической характеристикой нефтей.

Высокая степень корреляции между содержанием в нефтях V, S, смол и асфальтенов показана на рис. 1 (см. приложение). При построении графика нами были использованы данные по отдельным нефтегазоносным районам с учетом возраста вмещающих отложений [1–3].

Связь содержаний ванадия и никеля с типом органического вещества

На основании анализа распределения ванадия и никеля в нефтях и ОВ пород многих регионов выявляется связь содержания этих элементов и их отношений (V/Ni) с типом ОВ. Битумоиды, извлекаемые из пород с сапропелевым типом ОВ, содержат V и Ni существенно больше и при явном преобладании V над Ni ($V/Ni > 1$), чем битумоиды из отложений с примесью гумусовой органики. Последние обогащены Fe и имеют пониженные концентрации V и Ni с преобладанием Ni над V ($V/Ni < 1$) [4] и др. Палеозойские отложения Волго-Уральской, Тимано-Печорской и некоторых областей Прикаспия представлены преимущественно морскими образованиями с сапропелевым типом ОВ так же, как и баженовская свита Западной Сибири. Битумоиды и нефти этих

отложений обогащены V и Ni, а $V/Ni > 1$. Мезозойские и кайнозойские отложения Предкавказья, Средней Азии, Западной Сибири и некоторых других регионов содержат ОБ как чисто гумусового типа, так и сапропелевого, но с существенной примесью гумусовой компоненты. Нефти и битумоиды характеризуются пониженными содержаниями V и Ni, а $V/Ni < 1$. Приведенные данные свидетельствуют о том, что изменение величины V/Ni в нефтях и битумоидах нефтемещающих пород происходит согласованно, то есть с уменьшением отношения в битумоидах оно уменьшается и в нефтях, и наоборот.

Такая согласованная картина изменения отношения V к Ni в нефтях и битумоидах объясняется соответствием состава МЭ нефтей господствующему типу ОБ соответствующих нефтематеринских отложений (табл. 1).

Таблица 1

Отношение ванадия к никелю в нефтях и хлороформенных битумоидах и тип рассеянного органического вещества [5]

НГБ	Возраст вмещающих отложений	Тип ОБ	V/Ni в нефтях	V/Ni в битумоидах
Западно-Сибирский	J ₃ -K ₁	сапропелевый	2,60	3,90
Западно-Сибирский Южно-Мангышлакский	J ₁₋₂ J ₂	гумусовый сапропелево- гумусовый	0,73 0,05-0,17	0,04 0,20
Тимано-Печорский	P ₁ C ₂ D ₁₋₂	сапропелевый сапропелевый сапропелевый	1,52 1,0 1,43-2,01	1,0 1,8 1,7

По данным Т.В. Белоконь [6], существует аналогичная зависимость концентраций V_p и Ni_p в ОБ нефтепроизводящих толщ от различных факторов (Т.В. Белоконь было изучено несколько сотен образцов ОБ пород более 10 НГБ мира), главным из которых является тип ОБ. В гумусово-сапропелевом ОБ по сравнению с сапропелевым, в целом, снижается концентрация как V_p , так и Ni_p , а отношение $V_p/Ni_p < 1$. В сапропелевом ОБ наблюдается обратная зависимость. Условия седиментогенеза также влияют на концентрацию МПК в породах. Максимальные содержания МПК зафиксированы для морских относительно глубоководных условий осадконакопления, при этом $V_p/Ni_p > 1$. При переходе от морских глубоководных к мелководным и прибрежно-морским условиям содержание порфиринов снижается и начинают преобладать Ni_p . Сопоставление содержания МПК в битумоидах с геохимическими фациями и обстановками диагенеза

позволило отметить, что они характерны для восстановительных условий. В слабо-восстановительных и окислительных обстановках, как правило, содержание порфиринов гораздо ниже. Аналогичные суждения по поводу влияния условий диагенеза на формирование МПК и характера их соотношений была аргументирована в ряде статей зарубежных авторов. Интересные результаты были получены американскими исследователями при изучении факторов, контролирующих обогащение битумоидов пород V и Ni [7, 8]. По их данным, в битуминозных экстрактах из различных типов осадочных пород разного геологического возраста и разных регионов концентрации V и Ni изменяются в очень широком диапазоне – от 0,2 до 4760 г/т и от 7 до 1240 г/т соответственно. Обогащение V и Ni (с концентрациями выше 100 г/т) отмечается в битумоидах, связанных с керогеном I и II типов (фито- и зоопланктон и микроорганизмы морского генезиса – II тип; водоросли озерных фаций – I тип). В битумоидах, связанных с керогеном III типа (высшая наземная растительность континентальных фаций), концентрации V и Ni < 100 г/т. Считается общепризнанным, что процесс накопления Vp и Nip комплексов протекает интенсивно в восстановительной среде в обстановке сероводородного заражения. Именно такие условия преобразования характерны для ОВ доманиковых фаций. В горючих сланцах морского генезиса, для которых исходным послужил водорослевый планктоногенный материал, отмечается самое высокое содержание порфиринов [9 и др.].

Связь содержаний ванадия и никеля с окислительно-восстановительными процессами

Пропорциональность V и Ni в нефтях может быть связана не только с типом исходного для нефтеобразования ОВ, но и с окислительно-восстановительными процессами, протекающими в осадке в диагенетическую стадию литификации. Так, по данным [7, 8], обогащенность нефтей V и его преобладание над Ni или наоборот объясняется различиями обстановки осадконакопления нефтематеринских пород. Приводимые авторами Eh-Ph диаграммы позволяют выявить факторы, контролирующие отношения металлов в нефтях и их связь с содержанием серы. Для объяснения характера изменения содержания V и Ni в нефтях M.D. Lewan [7] предложил три режима (рис. 2, а, б). Режим I характеризуется условиями, при которых Ni⁺² реакционноспособен, однако V в этой обстановке не удобен для связывания из-за своего пятивалентного состояния. Нефти, генерированные ОВ нефтематеринских пород, отлагавшихся в условиях этого режима, будут иметь величину отношения V/(V+Ni) меньше 0,1 и низкое содержание S

(ниже 1%). Режим II отвечает условиям, при которых Ni^{+2} , т.е. никелевые катионы, и катионы V связаны частично с метастабильными сульфидными ионами. В таком режиме осадконакопления материнской толщи могут быть образованы нефти с низким содержанием S и значениями $V/(V+Ni)$ от 0,1 до 0,90. Режим III представляет условия, при которых ванадил и трехвалентные катионы V реакционноспособны, но Ni^{+2} уже частично связан при сульфидном комплексообразовании. В таких условиях ОВ нефтематеринских толщ может быть источником нефтей с высоким содержанием S и высоким отношением $V/(V+Ni) > 0,5$.

Близкие суждения по поводу концентрации V в нефтях и ОВ пород высказал И.В. Гончаров [10], считая, что основным фактором накопления V в нефтях является не столько исходный тип ОВ (гумусовое или сапропелевое, морское или континентальное), сколько условия его преобразования на стадии седиментогенеза и диагенеза: восстановительная обстановка способствует сохранению V. Так, было показано, что асфальтены и смолы нефтей из окисленного ОВ практически не содержат четырехвалентный ванадий, тогда как в асфальтенах нефтей из восстановленного ОВ было обнаружено его высокое содержание.

Содержание ванадия и никеля в нефтях – генетический коррелятив

Анализ фактического материала по распределению содержаний V и Ni и их отношениям в нефтях из отложений крупных стратиграфических подразделений – палеозоя, мезозоя и кайнозоя показывает устойчивую тенденцию к уменьшению их концентраций, а также к снижению отношения V к Ni в нефтях от палеозойских отложений к кайнозойским. Впервые в 1945 г. при изучении нефтей месторождений Урало-Поволжья Л.А. Гуляевой [11] было отмечено, что отношение V/Ni в нефтях является генетическим корреляционным признаком. Было обнаружено, что для нефтей многих регионов, связанных с палеозойскими залежами, величина отношения V/Ni составляет от 2 до 5, для нефтей из мезозойских отложений эта величина близка к единице, а для нефтей из третичных отложений значительно ниже единицы. Однако при увеличении числа наблюдений универсальность этого показателя не подтвердилась, хотя и отмечалось, что в каждой нефтегазоносной области нефти, связанные с одновозрастными нефтегазоносными комплексами, имеют близкие отношения V/Ni , значительно отличаясь от нефтей из других литолого-фациальных комплексов иного возраста. Подчеркивалась стабильность соотношений V/Ni для нефтей из девонских,

каменноугольных и пермских отложений центральной части Урало-Поволжья. Установленная закономерность прослеживается не только по нефтям месторождений бывшего СНГ, но и по нефтям месторождений США. В табл. 2, составленной нами по данным H.L. Hyden [12], показано содержание и отношение этих двух металлов в нефтях различного возраста североамериканского континента.

Таблица 2

Концентрация (в % на золу) и соотношение V и Ni в золе нефтей из разновозрастных отложений месторождений США

Регион	Pz			Mz			Kz		
	V	Ni	V/Ni	V	Ni	V/Ni	V	Ni	V/Ni
Мидконтинент	8,46/31*	6,93/31	1,2	2,72 /3	2,64/3	1,0			
Скалистые Горы	28,3/30	10,6/30	2,6	7,28/21	8,15/21	0,9	0,11/8	1,26/8	0,08
Зап. Побережье	–	–	–	–	–	–	7,0/9	16,8/9	0,4

Примечание: * указано число исследованных образцов; прочерк в таблице – отсутствие данных.

Достаточно наглядно характер изменения содержаний V и Ni в нефтях иллюстрирует рис. 3, где, несмотря на некоторые исключения (см. ниже), нефти палеозойских, мезозойских и кайнозойских отложений четко дифференцированы по содержанию V, Ni и их соотношению.

Однако причина изменения содержаний V и Ni в нефтях более сложна, чем кажется на первый взгляд, и зависит не только от первичных процессов нефтегазообразования, но также и от вторичных процессов изменения нефтяков в залежах или на пути к ним: процессов миграции, катагенеза и гипергенеза [3]. При этих процессах происходит перераспределение асфальтово-смолистых компонентов нефтей и связанных с ними МЭ – потеря при миграции и катагенетических преобразованиях и остаточное накопление при гипергенезе и биодеградаци. В связи с тем, что V связан с более тяжелыми компонентами нефтей, чем Ni, изменяются их отношения. Кроме того, при биодегградации не исключена возможность вторичного накопления V в нефтях, что приводит к резко повышенному отношению V/Ni (более подробно закономерности перераспределения ванадия и никеля, а также всего комплекса микроэлементов в нефтях и битумоидах отражены в наших публикациях [3, 4, 13]). Именно этими вторичными преобразованиями нефтяков объясняются те исключения из общего правила, которые мы наблюдаем в распределении V и Ni в нефтях некоторых регионов. Например, в ряде случаев в нефтях палеозойских отложений с заведомо сапропелевым типом ОБ нефтематеринских пород наблюдаются пониженные концентрации V и Ni, а их отношение характеризуется

значительной неустойчивостью. Так, в нефтях Прибалтики, Припятской впадины и Восточной Сибири отношение V/Ni меняется в пределах 0,2–1,5. Содержание V и Ni , в общем, понижено и нестабильно. Причиной неустойчивости распределения этих элементов в рассмотренных нефтях могут являться вторичные процессы изменения нефтей в залежах, в частности, процессы миграции. При этом происходят потери МЭ, связанные с сорбцией породами смолисто-асфальтеновых компонентов. Кроме того, как правило, потери V при миграции всегда выше, чем потери Ni . Это и ведет к снижению величины отношения V/Ni . Аналогичным образом, т.е. в сторону падения концентраций, изменяется состав МЭ и в процессе катагенеза.

С другой стороны, встречаются нефти мезозойских и кайнозойских отложений (Южно-Таджикская впадина, Бузачинский свод Западного Казахстана), которые характеризуются очень высокими концентрациями МЭ, особенно V и Ni , и высоким отношением V/Ni . Скорее всего, это связано с процессами биodeградации, улeтучиванием легких фракций, вторичным (возможно, бактериальным) окислением нафтидов и новообразованием ванадиевых соединений, в том числе и металлопорфиринов.

Б. Тиссо и Д. Вельте [14] с использованием многочисленных источников представили содержание V и Ni в 175 нефтях различных регионов мира (рис. 4). На графике фиксируются регионы нефтей с высоким содержанием V и отношением $V/Ni > 1$ (ванадиевая металлогения) и с низким содержанием V и преобладанием Ni над V – $V/Ni < 1$ (никелевая металлогения). Нефти первого типа высокосернистые, тяжелые с высоким содержанием асфальто-смолистых компонентов. Этот тип характерен для палеозойских нефтей Волго-Уральской области, нижнемеловых нефтей Альберты, Канады (формация Меннвилл), меловых нефтей Мексики, меловых и третичных нефтей Ближнего Востока, третичных нефтей Венесуэлы. Сюда, по нашему мнению, попадают нефти главной зоны нефтеобразования, а также частично нефти зон гипергенеза [3]. Второй тип представлен низкосернистыми нефтями дельтовых песчано-глинистых отложений. Это: палеозойские нефти Северной Африки, меловые нефти Альберты (группа Колорадо и Пост-Колорадо), меловые и третичные нефти Западной Африки, третичные нефти Австралии и Индонезии. По нашей классификации [3] – это нефти ранней генерации. Как видно из рис. 4 и как отмечалось нами ранее, не всегда палеозойские нефти богаты V и Ni , а мезо-кайнозойские – ими обеднены.

Кроме того, существуют вероятно причины трансформации соотношений ванадия и никеля в нефтидах более глобального характера. Нами ранее была высказана гипотеза о том, что причиной направленного снижения величины содержания V и Ni в нефтях и изменения в связи с этим их соотношений могла послужить эволюция органического мира на Земле [5]. Ее следствием явилось завоевание суши высшими растениями и образование почв. При распространении по континентам высших растений, почвы, все более обогащаясь гумусом, становились аккумулятором мигрирующих МЭ и постепенно приобретали роль барьера, препятствующего поступлению последних в бассейны седиментации. Кроме того, в составе первичных морских организмов и водорослей преобладают V и Ni по сравнению с наземными высшими формами живого вещества. С другой стороны, происходившее параллельно отмирание геосинклинального режима на планете существенно сокращало площадь выхода на поверхность основных и ультраосновных пород, являющихся основным поставщиком V и Ni в зону их экзогенной миграции.

Заключение

Таким образом, систематизация и анализ широкомасштабных комплексных исследований, проведенных по изучению распределения V и Ni в нефтидах, различных по возрасту и тектоническому статусу НГБ, позволяют констатировать, что содержание этих двух металлов (как непосредственно в нефтях, так и в составе металлопорфиринов) и их соотношение:

- свидетельствуют о фациально-генетическом типе исходного для нефтеобразования ОБ;
- определяются параметрами Eh и pH обстановки осадконакопления;
- являются коррелятивом процессов онтогенеза УВ и тем самым показателем процессов преобразований нефтидов ввиду их трансформации за счет миграции, катагенетических процессов и биодеградации;
- отражают результат эволюции органического мира на Земле.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Фундаментальные проблемы геологии, геохимии и гидрогеологии нефтегазоносных осадочных бассейнов. Обоснование значимых факторов эффективного прогноза крупных скоплений УВ в неструктурных условиях», №АААА-А16-116022510269-5).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабаев Ф.Р., Пунанова С.А.* Геохимические аспекты микроэлементного состава нефтей. М.: Недра, 2014. 181 с.
2. *Пунанова С.А.* Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М.: Недра, 1974. 244 с.
3. *Пунанова С.А.* Микроэлементы нафтидов в процессе онтогенеза углеводородов в связи с нефтегазоносностью: Дис. ... докт. геол.-минерал. наук. М., 2017. 288 с.
4. *Пунанова С.А.* Геохимические особенности распределения микроэлементов в нафтидах и металлоносность осадочных бассейнов // Геохимия. 1998. № 9. С. 959–972.
5. *Пунанова С.А., Катченков С.М.* Изменение соотношения ванадия и никеля в нефтях фанерозоя в связи с эволюцией органического мира // Эволюция нефтеобразования в истории Земли: Тез. докл. М.: МГУ, 1984. С. 34.
6. *Белоконь Т.В.* Распределение металлопорфиринов в нефтях различных нефтегазоносных регионов // Геохимия. 1987. № 6. С. 877–889.
7. *Lewan M.D.* Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1984. Vol. 48. P. 2231–2238.
8. *Lewan M.D., Maynard J.B.* Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in bitumen of organic sedimental rocks // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1982. Vol. 46. № 12. P. 2547–2560.
9. *Galarraga F., Reategui K., Martínez A., Martínez M., Llamas J.F., Márquez G.* V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterization of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins // *Journ. of Petroleum Science and Engineering.* 2008. Vol. 61. № 4. P. 9–14.
10. *Гончаров В.И.* Геохимия нефтей Западной Сибири. М.: Недра, 1987. 181 с.
11. *Гуляева Л.А.* Опыт корреляции нефтей и битумов Урало-Поволжья по микроэлементам // Докл. АН СССР. 1945. Т. 48. № 1. С. 44–47.
12. *Hyden H.L.* Uranium and other metals in crude oils // *Geolog. Survey Bull.* 1961. № 1100. P. 30–137.
13. *Пунанова С.А.* О полигенной природе источника микроэлементов нефтей // Геохимия. 2004. № 8. С. 893–907.
14. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

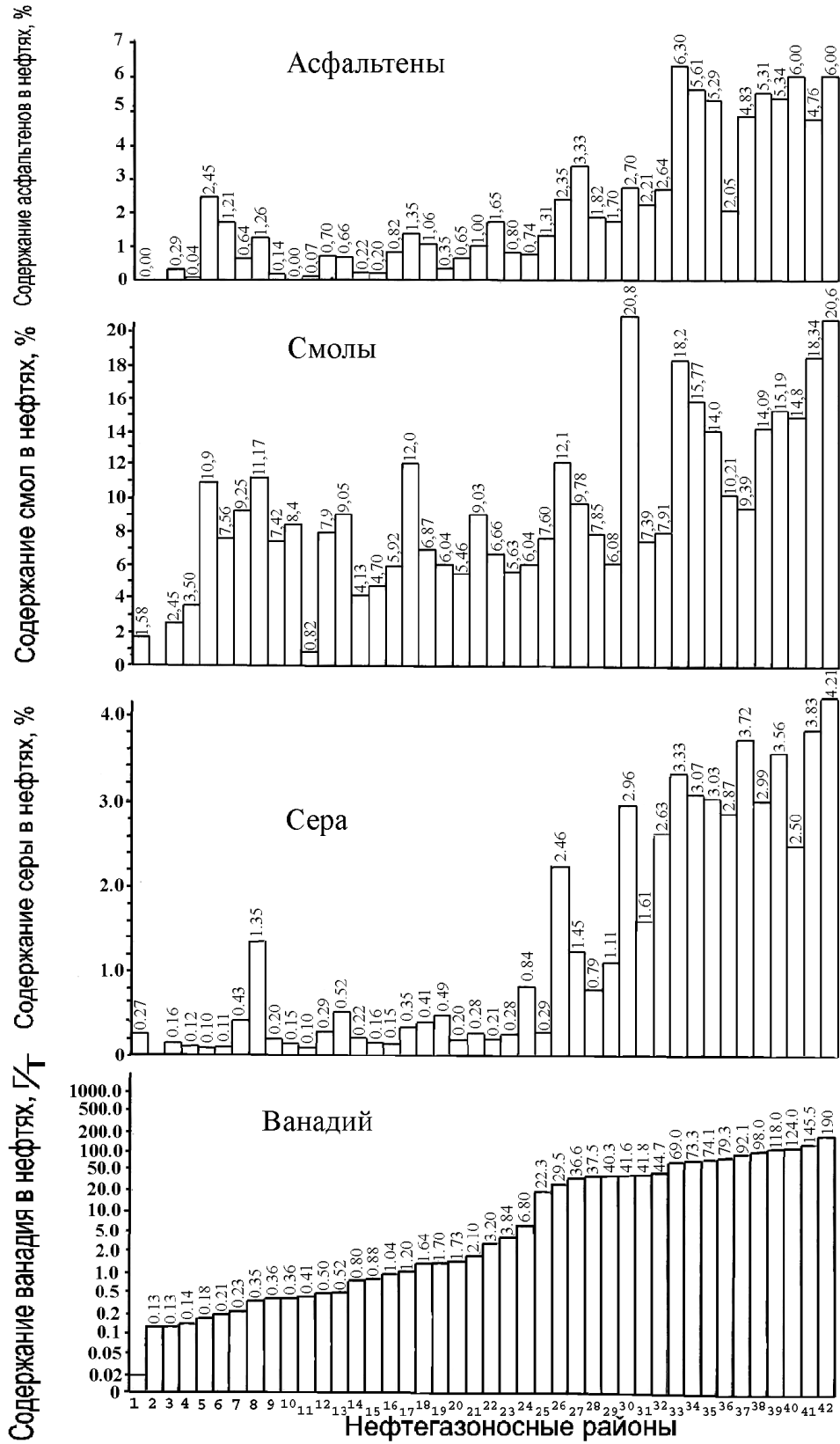
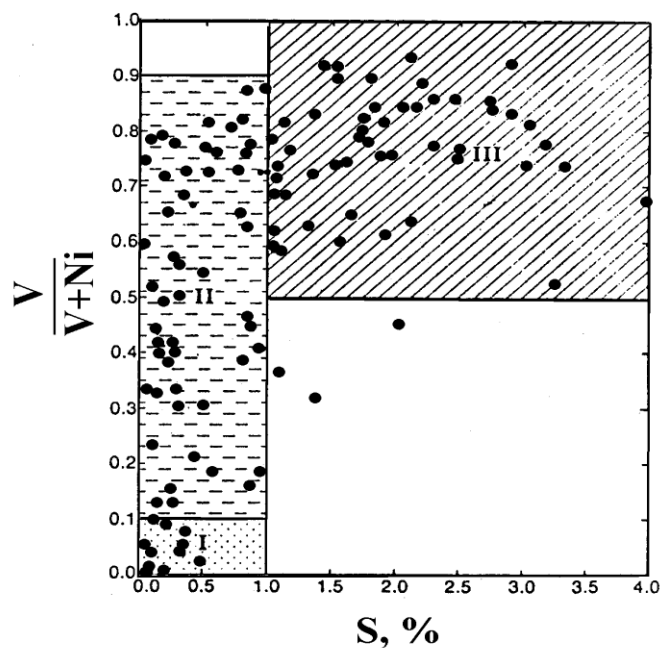


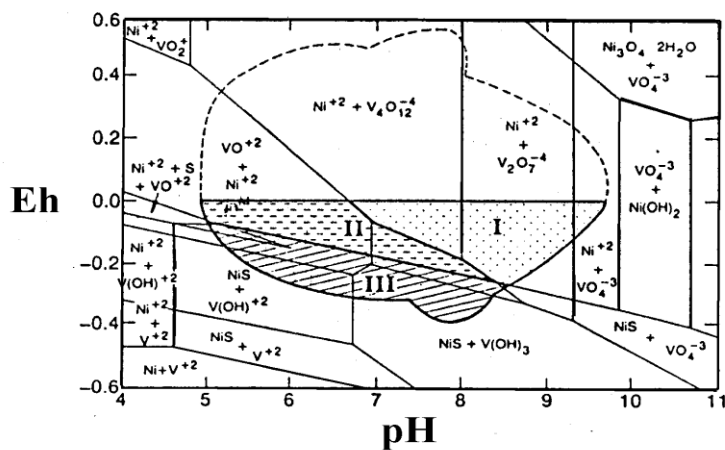
Рис. 1. Зависимость между средними содержаниями в нефтях ванадия – огива, серы, смол и асфальтенов – субогивы

Условные обозначения к рис. 1

Нефтегазоносные районы и возраст продуктивных отложений: 1 – Иркутская обл., V-R; 2 – Камчатка, Kz; 3 – Западное Предкавказье, Mz; 4 – Фергана, Mz; 5 – Мангышлак, Mz; 6 – Прикумский район, Mz; 7 – Припятская впадина, Pz; 8 – Юго-Западный Узбекистан, Mz; 9 – Азербайджан, Kz; 10 – Челябинский грабен, Mz; 11 – Минусинская впадина, Pz; 12 – Западная Туркмения, Kz; 13 – Днепровско-Донецкая впадина, Pz; 14 – Сахалин, Kz; 15 – восточный склон Воронежского свода, D; 16 – Дагестан, Kz; 17 – Фергана, Kz; 18 – Рязано-Саратовская впадина, D; 19 – Эмба, Mz; 20 – Дагестан, Mz; 21 – Западное Предкавказье, Kz; 22 – Терская область, Kz; 23 – восточный склон Воронежского свода, C; 24 – северный склон Пермско-Башкирского свода, C; 25 – Рязано-Саратовская впадина, C; 26 – восточный склон Русской платформы, D; 27 – Татарский свод, D; 28 – Западная Сибирь, Mz; 29 – Жигулевско-Оренбургский свод, D; 30 – северный склон Пермско-Башкирского свода, P; 31 – Жигулевско-Оренбургский свод, C; 32 – Жигулевско-Оренбургский свод, P; 33 – Верхнекамская впадина, C; 34 – Пермско-Башкирский свод, C; 35 – восточный склон Русской платформы, C; 36 – Предуральский прогиб, P; 37 – Серноводско-Абдулинская впадина, P; 38 – Пермско-Башкирский свод, C; 39 – Татарский свод, C; 40 – Бирская седловина, D; 41 – Бирская седловина, C; 42 – Таджикская депрессия, Kz.



a)



б)

Рис. 2. Взаимосвязь между ванадием и никелем в нефтях как функция окислительно-восстановительных условий осадконакопления [7]: а) – соотношение ванадия и никеля в нефтях как функция концентрации в них серы; б) – диаграммы Eh–рН для ванадия и никеля и зоны стабильности этих элементов; I, II, III – режимы стабильного существования элементов, выведенные из диаграмм Eh–рН

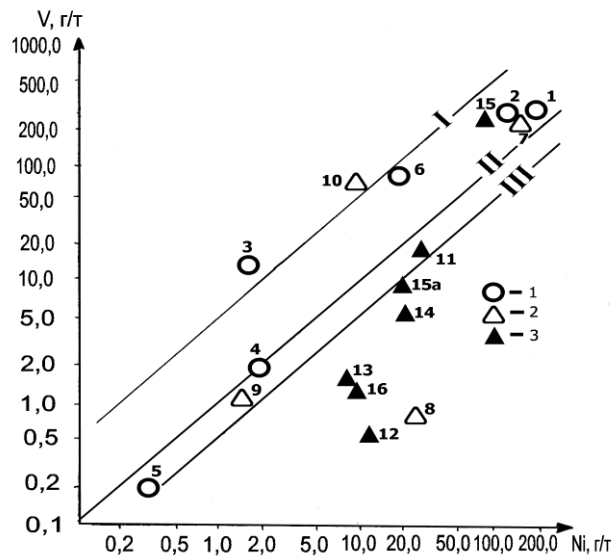


Рис. 3. Соотношение ванадия и никеля в нефтях из отложений палеозойского (1), мезозойского (2) и кайнозойского (3) возрастов [13]

Условные обозначения

Линии отношений V/Ni: I – 5,0; II – 1,0; III – 0,5. Регионы: 1 – Тимано-Печорский; 2 – Волго-Уральский (центральная часть); 3 – Нижнее Поволжье; 4 – Днепровско-Припятский; 5 – Прибалтика; 6 – бассейн Скалистых Гор (США); 7 – Бузачинский свод; 8 – Южный Мангышлак; 9 – Бухаро-Хивинский; 10 – Западная Сибирь; 11 – Предкавказье; 12 – Апшеронский; 13 – Туркмения; 14 – Фергана; 15 – Южный Таджикистан (бухарские слои); 15a – Южный Таджикистан (алайские слои); 16 – Сахалин

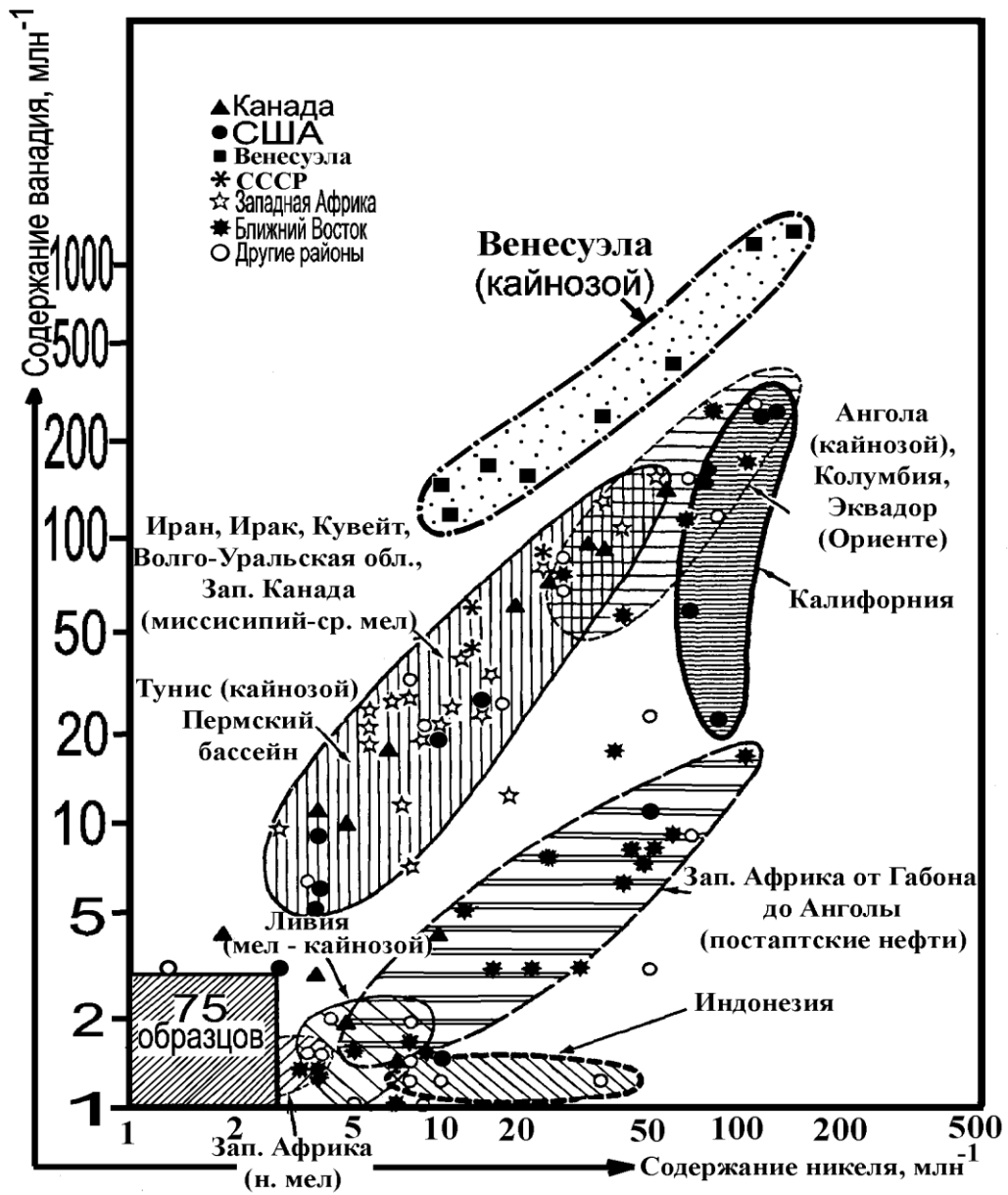


Рис. 4. Содержание ванадия и никеля в 175 нефтях различного происхождения [14]