

С.П. ЯКУЦЕНИ

ПРОЦЕССЫ ВТОРИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОТЕНЦИАЛЬНО ТОКСИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ УГЛЕВОДОРОДАМИ В ХОДЕ ИХ ОНТОГЕНЕЗА

Рассмотрены геохимические параметры формирования залежей УВ, с последующим их обогащением потенциально токсическими элементами (ПТЭ) в ходе онтогенеза. Обсуждаются механизмы накопления углеводородами металлов, в частности, особенности связывания металлов жесткими и мягкими кислотами и основаниями. Наибольших концентраций V, Ni, Zn, Co, Au и других металлов следует ожидать в нефти на основе металлокомплексов. Наиболее активное обогащение нефти микрокомпонентами, включая потенциально токсические элементы, идет на стадии генерации протонефти.

Ключевые слова: углеводороды; онтогенез; нефть; металлокомплексы.

Среди геохимических параметров обстановок формирования залежей УВ, с последующим их обогащением потенциально токсическими элементами (ПТЭ) в ходе онтогенеза, важно обратить внимание на химические механизмы накопления углеводородами металлов, в частности, на особенности связывания металлов с позиции принципа «жестких и мягких кислот и оснований». Принцип был сформулирован в 1963 г. Р. Пирсоном (Pearson R.G.) [11–13] и сводится к тому, что жесткие кислоты предпочитают связываться с жесткими основаниями, мягкие кислоты — с мягкими основаниями, образуя наиболее устойчивые соединения — комплексы. Разным типам органического вещества присуща своя ассоциация накапливаемых компонентов. Так, жирные кислоты горючих сланцев, чьими предшественниками были осадки с различным фитопланктоном, накапливают, по данным С.Г. Неручева [8], Cu, V, Ni, Mo, Zn, U, Co, Ag и другие элементы.

Поскольку нефть состоит из органических соединений, являющихся промежуточными мягкими основаниями, (N^- , O^- , S^-), и большинство соединений с потенциально токсическими элементами (ПТЭ) в значимых количествах, обнаруженных в нефти, являются промежуточными или мягкими кислотами, то именно с этими компонентами углеводороды составляют наиболее устойчивые соединения. Это позволяет сохраняться этим комплексам, в том числе и в условиях гипергенеза, и впоследствии увеличивать относительные содержания ПТЭ в тяжелой нефти при концентрационных процессах. Под последними обычно понимают все процессы утраты легких и средних фракций нефти при их улетучивании, дегазации, растворении, окислении и прочими процессами, приводящими к накоплению их в остатке тяжелых фракций углеводородов.

С позиции «мягко-жестких» свойств может быть объяснено и различие в ассоциациях ПТЭ в легкой и тяжелой нефти. Так, первая может содержать Hg, As, Pb и другие, а вторая — преимущественно V, Ni, U, Co, Zn. Ассоциации ПТЭ в легкой

нефти слабо изучены в связи с их низкой концентрацией и отсутствием экспрессной высокочувствительной аппаратуры для их массовых определений. Судя по сравнительно немногочисленным данным, которыми мы располагаем, подтверждается именно эта посылка — легкой нефти свойственны As, Hg, Pb.

Как было показано в [6], тенденция к уменьшению жесткости наблюдается в ряду: уголь — горючие сланцы — нефть и совпадает с увеличением в составе органических соединений промежуточных и мягких оснований. Поэтому наибольших концентраций V, Ni, Zn, Co, Au и ряда других металлов следует ожидать в нефти на основе металлокомплексов.

Увеличивая различия в «мягко-жестких» свойствах кислот и оснований в различных типах органического вещества и нефти, можно обосновать и ещё один из важных механизмов накопления ПТЭ углеводородами. Известно, что особенно активное воздействие на увеличение их содержания в составе нефти оказывают условия гипергенеза, которые одновременно приводят в действие как контактные, так и концентрационные механизмы накопления ПТЭ. При этом формируется окислительная геохимическая обстановка. Нефть теряет легкие фракции, идет её биодегградация. Надо повторить, однако, что концентрирование металлов в значительных количествах в условиях гипергенеза происходит только в том случае, если нефть была исходно обогащена ПТЭ. Если обогащение органического вещества и углеводородов на этапе их генерации и первичной миграции не имело место, то увеличение содержаний ПТЭ в нефти в ходе гипергенеза хотя и наблюдается, но в умеренных масштабах, соответствующих их исходным генетическим возможностям. Об этом свидетельствует широкое разнообразие концентраций металлов в тяжелой нефти в условиях гипергенеза. И в том числе, сравнительно низкая обогащенность металлами тяжелой нефти Западной и Восточной Сибири, в солянокупольных структурах Прикаспия и во многих других нефтегазоносных бассейнах мира.

Особое место в интенсификации контактных механизмов взаимодействия на залежь в гипергенных условиях занимает микробиологическая обстановка среды. Именно благодаря жизнедеятельности отдельных групп бактерий удается перевести в растворимую подвижную форму отдельные нерастворимые соединения ПТЭ. Покажем этот процесс на примере ванадия.

В горных породах ванадий распространен преимущественно в трех- и четырехвалентной формах. Ионы ванадия VO^{3+} , VO^{4+} , исходя из величин ионного потенциала, малоподвижны. Они могут существовать в кислых средах: водах рудников, торфяников, термальных месторождений. Но все эти объекты практически не контактируют с нефтяными залежами, поскольку для углеводородных скоплений характерна восстановительная среда. Ион VO^{5+} более подвижен, но переносится он также в основном маломинерализованными водами, преимущественно гидрокарбонатно-натриевого состава, которые, являясь также и водами зоны инфильтрации, контактируют только с неглубокими нефтяными залежами в платформенных условиях, но широко распространены в складчатых бассейнах, в том числе на больших глубинах.

Существует ряд природных механизмов, переводящих трех-, четырехвалентные малоподвижные ионы ванадия в подвижный пятивалентный ион VO^{5+} . Один из них — это механизм, связанный с микробиологической деятельностью, а именно с бактериями рода *Thiobacillus* [1, 2]. Эти бактерии, окисляя, например, сернокислородное железо, одновременно окисляют и ванадий до пятивалентного состояния. Для бактерий этого рода жизненной средой является вода, причем наиболее благоприятны воды зон активного водообмена. Вода в этом механизме служит растворителем и транспортным агентом пятивалентного ванадия, растворенного в водах зоны интенсивного водообмена. На водонефтяном контакте в условиях, например, сероводородного геохимического барьера, выпавший из раствора ванадий сорбируется смолистыми, асфальтеновыми и другими компонентами нефти, а геологическая длительность этого процесса приводит к значительной обогащенности нефтяной залежи, особенно на ВНК.

Активность микробиальной деятельности в подземной гидросфере достаточно высока и с учетом возможности ее действия в масштабах геологического времени результаты становятся значительными. Исследования конца 1980-х, начала 1990-х гг. показали, что глубины распространения микрофлоры превышают 5 км [8]. Но особенно активно ее функционирование в зонах с температурами, близкими к 40 °С, причем достаточное развитие получают самые разные группы подземной микрофлоры, в зависимости от химического состава подземных вод и растворенных в них газов.

Исследования структурных групп биоценоза подземной гидросферы, выполненные В.Н. Верховцевой с соавторами на Воротиловской глубинной скважине в интервале глубин 1350—5050 м, показали как разнообразие, так и активность микрофлоры, выделенной из пластовых вод [3]. Особенно активны хемолитоавтотрофы, использующие энергию окислительно-восстановительных реакций неорганических соединений. Среди них нитрифицирующие, тионовые, водородоокисляющие (аэробные и анаэробные) и железooksисляющие группы бактерии (табл. 1).

Своеобразно, что тиобациллы обладают способностью получать энергию, окисляя восстановленные соединения серы. Железooksисляющие тиобациллы переводят Fe^{2+} в Fe^{3+} , используя в качестве донора электроны закиси железа и обогащают породы двухвалентными соединениями железа. По этой схеме может реализоваться и переход Fe^{4+} в Fe^{5+} , а также, возможно, кобальта и никеля, обладающих высоким химическим средством с железом.

При этом важно подчеркнуть достаточно высокую активность подземного микробиоценоза даже на больших глубинах 2—3 км, и неизбежность его участия в биохимических превращениях углеводов.

Возможность существования глубинной микрофлоры в недрах всегда дискутировалась. Особой критике микробиологи подвергались за невозможность гарантий сохранения стерильности в недрах в ходе бурения и опробовании скважин. Но реальное обнаружение активной жизнедеятельности вблизи «курильщиков» (black smoker) в океане — высокие температуры условий — свыше 180—220 °С, боль-

Таблица 1

Исследование активности биоценоза подземной микрофлоры в глубинных зонах Воротиловской* скважины [3]

Глубина, м	Нитрифицирующие бактерии				Тионовые бактерии		
	Перевод аммония в нитраты	Присутствие микроорганизмов		Численность клеток гетеротрофов	Thiobacillus		
		Сульфат-редуцирующих	Нефте-окислителей		Th.ferrox	Th.tioparus	Th.tepidarius
1550	XX	XO	0	1,8x10 ⁵	XO	X	XXX
2500	XXX	XO	X	1,2x10 ⁷	XO	XX	XXX
3800	XX	XO	XX	1,1x10 ⁷	XO	XX	XXX
4500	X	X	X	7,3x10 ⁷	X	XX	XXX
5050	XO	X	XX	6,5x10 ³	X	XX	XXX

Примечание. 0 — нет; XO — очень мало; X — мало; XX — много; XXX — очень много. *Воротиловская сверхглубокая скважина пробурена в центре крупной Пучеж-Катунской астроблемы, диаметром около 30 км, на юго-восточном борту Московской синеклизы, в 74 км севернее Нижнего Новгорода.

шие давления, практическое отсутствие свободного кислорода и света — видимо, снимает сомнения в наличии микрофлоры в недрах [10].

Более того, исследованиями А.М. Сигалевича и Л.И. Москалева [10], а также многих других ученых выявлены активные формы хемобиоса, особенно на дне Тихого океана, вблизи и на поверхности трубок «черных курильщиков» с температурой выходов флюидов до 320 °С. В отличие от фотобиоса, т. е. форм биоты, зависящей от солнечной энергии, хемобиос получает ее путем окисления восстановленных неорганических соединений, в частности CO₂ [4], поэтому нет оснований подвергать сомнению возможность аналогичных процессов и в недрах.

В ходе онтогенеза углеводороды могут многократно преобразовываться, меняя не только общий групповой состав, но и фазовое состояние, особенно при пульсационных процессах повторной генерации и миграции. Меняется при этом и среда, вмещающая углеводороды. Наиболее активное обогащение нефти микрокомпонентами, включая ПТЭ, идет на стадии генерации протонефти и ее первичной миграции в дискретном состоянии. В последующем, протонефть, при переходе в коллектор, формирует вначале малообъемные скопления, которые, мигрируя сквозь водно-породную среду, аккумулируются в ловушках. Миграция при этом идет прерывисто в дискретной, пленочной, струйной и прочих формах, с большой и неустойчивой поверхностью контактов. Вся эта миграционная активность сопровождается процессами физико-химического взаимодействия углеводородов с вмещающей средой и неизбежным взаимовлиянием углеводородов, пород и воды.

Механизмы таких взаимодействий крайне разнообразны. Химические реакции переходов микрокомпонентов из вод и пород стимулируются электрохимическими процессами и катализом. Особенно активна сорбция углеводородами металлоорганических соединений. Наиболее интенсивно она

проявляется на геохимических барьерах: восстановительных — обогащенных сероводородом; щелочных — на контактах карбонатов и аргиллитов; при смене гидрохимического состава вмещающих вод и, в частности, их pH и Eh, вплоть до осаждения (растворения) ранее каптированных нефтью элементов и пр. Отслеживать все эти процессы, сопровождающие миграцию углеводородов в конкретной среде, мы не можем, поскольку не знаем путей, длительности и формы перемещения, но следы таких взаимодействий многочисленны.

Особенно ярко процессы проявляются в изменении состава нефти на ВНК, что является предметом многих исследований, и в частности, особенно детальных в работах Р.С. Сахибгареева [9]. Их хорошо иллюстрирует табл. 2. Но не редки геохимические дисперсии и в самих залежах, причем не только в газовых, но и нефтяных. Особенно распространены они на месторождениях с нарушенной структурой — блоковой или с проницаемыми дислокациями.

Часто геохимическая дисперсия становится особенно заметной вблизи крыльев залежей и на контакте с подошвенными водами. Причин для этого много и в основном они носят вторичный характер, т. е. дисперсия сформировалась уже во время нахождения залежи в структуре.

Обычная направленность таких вторичных изменений состава залежи — утяжеление плотности нефти и увеличение содержаний смолисто-асфальтеновых фракций вместе с серой и ПТЭ от свода залежи к ее краевым частям. Механизм таких изменений преимущественно физико-химический: реализация гравитационных и термодинамических градиентов, сопровождаемых конвекцией вещества внутри залежи; кристаллофизические (пиритизация, перекристаллизация минералов и пр.) и физико-химические реакции, включая электрохимические процессы, осернение, вторичную обменную минерализацию, растворение, окисление, биодegradацию и пр. Все эти и многие другие процессы

Таблица 2

Характер изменения содержаний ванадия в нефтях на своде и водонефтяных контактах отдельных залежей месторождений Прикаспийской НГП

Местоположение	Месторождение, геологический возраст	Свод залежи		ВНК	
		плотность, г/см ³	V, г/т	плотность, г/см ³	V, г/т
Междуречье Волги и Урала	Мартыши, К ₁	0,883	6,1	0,885	7,3
	Мартыши	0,884	6,3	0,886	8,3
П-ов Бузачи	Каражанбас, J	0,936	162,2	0,949	229,2
	Каламкас, J	ср.0,912	—	—	—
	Горизонт С3	>0,9	181,0	—	234,2
		—	158,3	—	233,4
		—	161,5	—	240,2
	Горизонт С4	>0,9	176,2	—	261,6
		—	146,4	—	219,0
		—	156,0	—	212,8
—	—	193,1	—	222,9	

Примечание. Увеличение содержания V в нефтях отмечается по мере приближения к контурной части залежей; прочерк — нет данных.

способствуют формированию геохимической дисперсии как по внешним контактам залежи, так и внутри нее, особенно при неоднородной нефтенасыщенности, с пропластками и линзами не продуктивных пород.

Хорошо иллюстрирует эти процессы, данные исследований Б.К. Джайкиева и Е.В. Соболевой [7], на примере Комсомольского нефтегазоконденсатного месторождения в Западной Сибири. Это крупнейшее многопластовое месторождение, в верхней части которого, в K_2 (ПК) на глубинах 1500—1700 м расположена крупная залежь тяжелой нефти — 0,91—0,92 г/см³, со сравнительно незначительными содержаниями ванадия. Глубже — 2100—2700 м в K_1 (БК) — тоже крупные по запасам залежи «обычной» нефти, с плотностью 0,81—0,82 г/см³, практически свободной от микрокомпонентных примесей. Авторы исследовали физические свойства и групповой состав нефти нижне-меловой залежи — БП6 — этого месторождения. По мере удаления залежи от свода структуры к ее крыльям плотность нефти сравнительно равномерно увеличивается от 0,76 до 0,88 г/см³ на расстоянии 1,8 км (по проекции залежи на поверхность). Содержание легких фракций с температурой кипения менее 200 °С снижается от 58 до 22%, содержание смол возрастает от 2—3 до 11%. Авторы не определяли содержание ванадия или никеля в составе нефти, но очевидно, что вместе с ростом плотности нефти, содержание тяжелых фракций и серы на крыльях залежи пропорционально увеличиваются и концентрации металлов в нефти в соответствии с их исходным количеством в основной части залежей вне активного влияния вторичных процессов. Подобного рода дисперсии в составе нефти и содержаниях в ПТЭ особенно важно учитывать в ходе эксплуатации залежи, поскольку

вместе с исчерпанием основных запасов, их остаточная часть может оказаться обогащенной ПТЭ.

В недрах реален и обратный процесс — разубоживание содержаний асфальто-смолистых фракций, а вместе с ними и микрокомпонентов и даже изменение их состава. При миграционном «промыве» ранее сформировавшиеся залежи тяжелой нефти более легкой нефтью, и особенно, газоконденсатами. Но это «разбавление» не разрывает молекулярных связей асфальтенов с каптированными ими ванадием и никелем. Они сохраняются, и изменяется лишь их концентрация. Разрыв химических связей происходит при высокотемпературных воздействиях — более 400—600 °С, возможных в природной среде только при эруптивной активизации недр или техногенно, при нефтеперегонных технологиях.

В целом все физико-химические процессы, сопровождающие онтогенез углеводородов, активно воздействуют на формирование как их группового, так и микрокомпонентного состава. Причём, по-разному, в неодинаковых термодинамических обстановках. В глубинных недрах Земли они обогащаются наиболее летучими потенциально токсическими компонентами, которые легко теряются углеводородами при их миграции в верхние горизонты. В зоне гипергенеза идет активная концентрация ранее накопленных углеводородами смолисто-асфальтеновых фракций вместе с накопленными металлоорганическими соединениями, в том числе ПТЭ.

Эти же процессы, хотя и в более мягко выраженной форме, сопровождают не только активную миграцию углеводородов при формировании и перестроении залежей, но и их пассивное перемещение вместе с продуктивными пластами при инверсиях, когда изменяется общий физико-химический фон среды — температура, давление, окислительно-восстановительный потенциал вод и пр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметова К.Ш. Эффективность экстракционной технологии производства пентоксида ванадия в титаномагнитной промышленности // Тезисы I Международная научно-практической конференции и научно-технической выставки «Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы», Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2009. Одесса, 2009. С. 22.
2. Ботаника. Учебник для вузов: в 4 т.: / П. Зитте, Э. В. Вайлер, Й. В. Кадерайт, А. Брезински, К. Кернер; на основе учебника Э. Страсбургера и др., пер. с нем. О.В. Армеевой, Т.А. Власовой, И.Г. Карнаухова, Н.Б. Колесовой, М.Ю. Чердиченко. М.: Издательский центр «Академия», 2008. 496 с.
3. Верховцева В.Н., Шеховцева Н.В. и др. Структурные группы биогенно-подземной биосферы // Разведка и охрана недр. 1966. № 7. С. 37—39.
4. Виноградский С.Н. Микробиология почвы. М.: Изд-во: АН СССР, 1952. 897 с.
5. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: Справочник / Под ред. Л.М. Зорькина. М.: Недра, 1989.
6. Гарновский А.Д., Кизильштейн Л.Я. Особенности связывания металлов в ископаемом живом веществе земной коры и принцип ЖМКО // Изв. Сев.-Кавказского научного центра высш. школы. Естественные науки. 1985. № 1. С. 46—50.
7. Джайкиев Б.К., Соболева Е.В. Изменение состава и свойств нефтей в залежах (на примере Комсомольского месторождения) // Геология нефти и газа. 1993. № 11. С. 20—23.
8. Неручев С.Г. Преобразование планеты Земля живым веществом биосферы // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2013. Т. 8. № 1. http://www.ngtp.ru/rub/10/4_2013.pdf, дата обращения 10.09.2015.
9. Сахибгареев Р.С. Основные типы вторичных изменений коллекторов, происходящих в процессе формирования и разрушения залежей углеводородов и их значение для оптимизации поисково-разведочных работ // Вторичные изменения коллекторов в процессе формирования разрушения залежей углеводородов и их значение для оптимизации геологоразведочных работ. Л.: ВНИГРИ, 1990. С. 7—30.
10. Сигалевич А.М., Москилёв Л.И. Хемобиос на дне Тихого океана // Природа. 1991. № 5. С. 33—40.
11. Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases // J. Am. Chem. Soc. 1963. Т. 85. № 22. P. 3533—3539.
12. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: Fundamental principles // J. Chem. Educ. 1968. Т. 45. № 9. P. 581—586.
13. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories // J. Chem. Educ. 1968. Т. 45. № 10. P. 643—648.
14. Pedersen A. The deep subterranean biosphere // Earth Science Reviews. 1994. N 5. P. 243—260.

ОАО «Геолэкспертиза»
(115054, г. Москва, Пятницкая, 73;
spyakutseni@gmail.com)