Р. НАСИРОВ[1], А.Р. НАСИРОВ[2]

РЕЗУЛЬТАТЫ ОЦЕНКИ СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕФТЕЙ НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ ИХ ПАРАМАГНИТНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ

(Представлена академиком НАН РК Г.Д. Закумбаевой)

Результаты оценки состава и физико-химических характеристик нефтей на основе изучения их парамагнитных особенностей.

В ближайшие годы ожидается дальнейшее развитие добычи и переработки нефти в Казахстане, связанное с международной интеграцей. В плане развития нефтехимии предлагается внедрение методов глубокой переработки с выделением ценных сопутствующих веществ. Все это ставит настоятельную задачу всестороннего описания состава нефтей указанного региона, чтобы определить перспективные для переработки месторождения.

Важной представляется разработка новых научных концепций нефтяной геологии и постоянное совершенствование технологии управления природно – техногенной системой пласт – скважина, так как эта система в период активной разработки нефтегазовых месторождений претерпевает большие изменения.

Эффективность решения прикладных и фундаментальных задач в области добычи и переработки углеводородного сырья в значительной степени зависит от информации о физико–химических свойствах нефтей. Подобная информация с одной стороны необходима для прогнозирования свойств нефтепродуктов и позволяет выбрать оптимальную технологию переработки углеводородного сырья для получения продуктов с высокими эксплуатационными характеристиками, и с другой стороны она весьма необходима для успешного решения вопросов добычи углеводородного сырья.

В данной работе были испытаны и предложены два главных парамагнитных соединения нефти – оксикомплексов ванадила и стабильных свободных радикалов (СР) как критерии качественной и количественной оценки состава и свойств нефтей. Такой подход основан на следующих экспериментальных фактах и положениях:

1. Стабильные свободные радикалы и комплексные соединения иона ванадила VO^{2+} порфиринового и непорфиринового характера наследуются нефтью из материнского органического вещества (ОВ) и представляют собой устойчивые реперные соединения.

2. На сохранность ванадилпорфиринов в нефтях, залегающих в зоне гипергенеза, неблагоприятное влияние оказывают окислительные процессы, а также температурное воздействие [1]. При окислении ванадилпорфиринов происходит разрушение лигандного окружения в молекуле [2], а центральный ион не меняет свою степень окисления. Поэтому при протекании окислительных процессов в нефти содержание четырехвалентно иона ванадия будет постоянной в результате разрушение некоторой части ванадилпорфиринов.

3. В восстановительной обстановке под действием мягких восстановителей (таких, как H_2S, FeO) ванадий, которой находятся в миграционно -активном пятивалентном состоянии $(VO_4)^{3-}$, восстанавливается до VO^{2+}, который может вступать в реакцию комплексообразования с тетрапирролами или гетероатомами смолисто-асфальтеновых веществ нефти [3]. Именно такой процесс, вероятно, имел место при формировании нефтей полуострова Бузачи, которые характеризуются высоким содержанием четырехвалентного ванадия и соотношением $VOП/V^{4+}$, значение которого больше единицы.

Чтобы обосновать предположение о неодинаковых условиях формирования нефтей Западного Казахстана авторы работы [4] исследовали их методом ИК –спектроскопии. Относительное содержание кислородсодержащих соединений определяли по полосе поглощения. 1710 нм. Из полученных результатов можно заключить, что наибольшую степень окисленности имеют нефти междуречья Волги и Урала, наименее окисленными являются нефти Бузачинского свода. Нефти Эмбинского региона занимают промежуточное положение.

4. Основываясь на том, что СР нефтей сосредоточены только в асфальтенах, некоторые исследователи использовали синглет в спектре ЭПР нефтей для определения асфальтенов [5-8]

5. Впервые отношения интенсивности пика СР к интенсивности пика ванадия (IV), названное «параметр L» , для определения возраста отложений нефтей было предложено в Баш НИИНП [9]. Работы в этом направлении были продолжены в Томске [10] и Гурьеве (Атырау) [11] . В работах [12-15] утвердился тот факт, что «параметр L» - представляет собой индивидуальности каждой нефти, т.е. с помощью этого параметра можно установить пластовой принадлежности нефти в многопластовых месторождениях.

6. Результаты ранее выполненных работ [16,17] подтвердили, что в объеме отдельного продуктивного горизонта или изолированного блока содержание СР и ванадия (IV) изменяется в незначительных пределах, а в продуктивных горизонтах, расположенных на различных блоках или горизонтах с плохой гидродинамической связью колеблется в более широком диапазоне.

7. Р. Насировым и О.Д. Вельк в 1994 году впервые предложено отношение концентрации ванадилпорфиринов и всего четырехвалентного ванадия (VOП/ V^{4+}) в нефти как геохимическая характеристика, индивидуальная для каждой нефти и отражающая условия формирования нефти в восстановительной или окислительной обстановке [18].

8. С помощью СР, содержащихся в сырых нефтях, и методом парамагнитного зонда оценены вязкости нефти Прикаспийского региона [19] установлены особенности коллоидной структуры нефтей этого региона [20].

9. В работах [21, 22] впервые предложена технология определения типа залежей нефти по характеру ее насыщения жидкими углеводородами (конденсат, нефть, пластовая вода), основанная на определении количества стабильных свободных радикалов.

10. В последние годы предложен способ прогнозирования залежей нефти в геологических разрезах скважин [23-27], основанный на определении количества ионов Mn^{2+}, V^{4+} и СР в породе кернов, а на основании определения концентрации V^{4+} и СР в нефтях предложена технология контроля [28,29] за разработкой залежей нефти в процессе их эксплуатации.

Изучение взаимосвязи содержания СР и ванадия (IV) с их физико-химическими характеристиками по площади месторождений было проведено на месторождениях Ровное (таблица 1), Каражанбас и Каламкас (таблица 2), а также на месторождениях Эмбинского региона (таблица 3 и 4).

В пробах нефтей месторождения Ровное, отобранных из скважин, равномерно рассредоточен-

Таблица 1. **Парамагнитные свойства и физико-химические характеристики нефти по площади месторождения Ровное**

Номер скважины	Интервал отбора проб нефти, м	Парамагнитные соединения		Плотность нефти, г/см^3	Вязкость нефти при 20^{0}С мм^2/с	Содержание в нефти, %				
		СР· 10^{-17}, спин/г	V^{4+}, г/т			Смол сернокислых	Асфальтенов	Серы	Парафинов	Выход фракций до 300^{0}С
1	650-658	1,15	1,36	0,8260	7,89	4	-	0,19	1,45	52
7	627-637	1,16	1,27	0,8209	6,68	5	0,16	0,15	-	53
15	624-628	1,05	1,33	0,8119	5,23	5	-	0,20	-	53
19	650-658	1,04	1,32	0,8172	5,90	4	-	0,18	-	53
33	650-660	1,07	1,39	0,8331	8,69	6	0,20	0,15	-	52
51	627-634	1,30	1,45	0,8165	5,73	5	0,25	0,17	-	53
55	648-655	1,29	1,44	0,8273	6,90	5	-	0,13	1,55	51

ных по всей площади (апт-неокомский ярус), содержания ванадия и СР изменяются незначительно, что свидетельствует о хорошей гидродинамической связи по горизонту и о сравнительно простом геологическом строении месторождения (таблица 1). Эти результаты согласуются и с геологическими данными, в соответствии с которыми продуктивный апт-неокомский горизонт принадлежит северному крылу месторождения, не разбитому сбросовыми нарушениями.

Из полученных данных (таблица 2) следует, что концентрация СР и ванадия (IV) в пределах одного и того же литолого – стратиграфического комплекса месторождений Каражанбас и Каламкас колеблется в незначительных пределах это свидетельствует о хорошей гидродинамической связи по площади и о более простом геологическом строении месторождений.

Выполненные экспериментальные работы на примере месторождений Ровное (таблица 1), Каламкас и Каражанбас (таблица 2) подтвердили, что в объеме отдельного продуктивного горизонта или изолированного блока парамагнитные свойства и другие физико-химические характеристики (плотность, смола, сера, вязкость, выход фракции до 300°С) нефти по площади изменяются в незначительных пределах, а в продуктивном горизонте, расположенном в разных горизонтах с плохой гидродинамической связью, их средние значения отличаются друг от друга.

Таблица 2. **Парамагнитные свойства и физико - химические характеристики нефти по площади и по разрезам месторождений Каражанбас и Каламкас**

Месторождение нефти (количество изученных скважин)	Возраст нефти (горизонт)	Парамагнитные соединения		ρ_4^{20}, г/см^3	Содержание, %				
		V^{4+}, г/т	СР·10^{-17}, спин/г		серы	смол	асфальтенов	парафина	выход фракции до 300°С
Каражанбас (6)	Мел (неоком)	233 ±10	35 ± 5	0,9571	2,44	17,4	6,50	1,0	18,1
	Юра	216 ± 10	28 ± 5	0,9420	2,30	17,0	5,80	1,0	23,5
Каламкас (30)	Юра(верхний горизонт)	160 ± 10	16 ± 3	0,8933	2,17	12,0	2,95	3,6	28,4
	Юра (нижний горизонт)	110 ± 5	10 ± 1	0,8950	1,62	13,4	1,41	3,2	17,0

Таблица 3. **Результаты исследования корелляционных связей между плотностью и содержанием ванадия (IV)**

Месторождение	Число исследованных скважин	Интервал отбора нефти, м	Горизонт	Интервал изменеия	
				Плотность, г/см^3	Содержание ванадия, г/т нефти
Кырыкмылтык	8	911 – 943	Юра	0,8867 – 0,8919	2,38 – 3,38
Кара-Арна	11	1047- 1074	Аптский	0,9153	110,1
Искене:					
южное поле	2	659-948	Пермо-триас	0,9294-0,9397	167,7-190,8
северное поле	6	704-773	Пермо-триас	0,7974-0,8144	0,7-1,3
Карсак:					
западное поле	2	472-782	IV альбский	0,9051	9,2
восточное поле	3	481-484	IV альбский	0,8612	2,9

Как следует из экспериментальных данных (таблица 1 и 2), с увеличением содержания СР и ванадия (IV) возрастает содержания серы, смол, асфальтенов, а также плотность и вязкость нефтей. Между содержанием СР и ванадия (IV) в нефтях и выходом бензиновых фракций наблюдается обратно пропорциональная зависимость.

Взаимозависимость между содержанием ванадия (IV), СР и физико-химическими характеристиками нефтей была изучена по площади нефтяных горизонтов для месторождений Эмбинского региона. В таблице 3 приводятся результаты определения ванадия (IV) в нефтях с различной плотностью. Из таблицы 3 видно, что взаимосвязь между плотностью нефтей и содержанием в них ванадия (IV) выражена довольно четко.

Анализ парамагнитных особенностей нефтей пермо-триасовых отложений месторождения Искене показал, что нефти южного и северного полей по содержанию ванадия (IV) резко отличаются. В нефтях южного поля обнаружено промышленное содержание ванадия (таблица 3). Для этих нефтей характерны также высокая плотность и высокое содержание серы (S ≥1 %) в отличие от более легких и малосернистых (S ≥0,2 %) нефтей северного поля. Это свидетельствует о различных гипергенных изменениях нефтей южного и северного полей.

IV альбский горизонт месторождения Карсак – наиболее значительный по площади, толщине и запасам нефти. Нефть IV альбского горизонта по качеству разделяют на два типа: на западном поле – малосернистая, смолистая, парафинистая, на восточном поле – малосернистая, малосмолистая, высокопарафинистая, масляная. Как видно из таблицы 3 среднее содержание ванадия (IV) в нефтях IV альбского горизонта западного поля в 3 раза выше, чем в нефтях IV альбского горизонта восточного поля. Такое различие нефтей этого продуктивного горизонта по площади, по-видимому объясняется либо потерями легких фракций нефти западного поля, либо миграцией их в сторону восточного поля. А по площади юрских отложений месторождения Кырыкмылтык заметное изменение плотности нефти и содержания ванадия (IV) по изученным скважинам не проявляется. Равномерное распределение ванадия (IV) также установлено по площади аптского горизонта месторождения Кара-Арна с помощью образцов нефтей, полученных из 11 добывающих скважин (скв. 23, 25, 53, 57, 66, 68, 82, 86, 87, 90, 94) (таблица 3). Для иллюстрации на рисунке 1 показаны центральные части спектров ЭПР образцов нефтей аптского горизонта месторождения Кара-Арна (скв. 82, 57, 90, 53), снятых при -196° С, содержащих один из компонентов сверхтонкой структуры ванадия (IV) и синглет от СР.

Как видно из рисунка 1, интенсивность обоих линий спектра образцов нефти по изученным скважинам одинакова. Это говорит о том, что по площади содержание ванадия (IV) и СР в нефтях не изменяется и между добывающими скважинами имеется хорошая гидродинамическая связь. Следует отметить, что аптский горизонт характеризуется также кондиционным содержанием

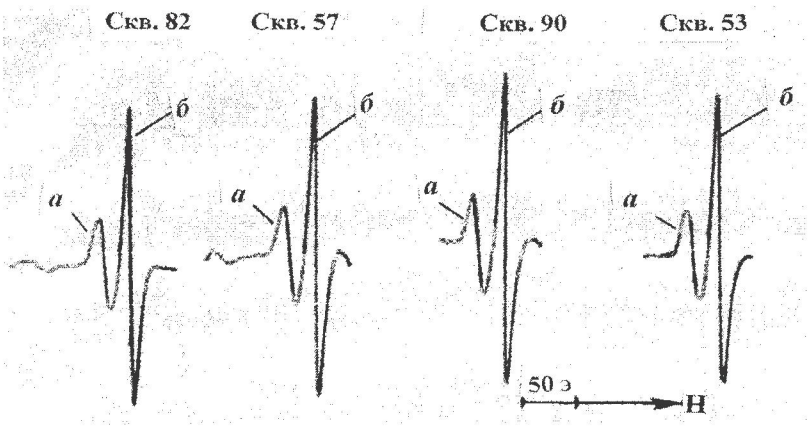

Рис. 1. Центральная часть спектров ЭПР нефтей по площади аптского горизонта месторождения Кара-Арна (скв. 82, 57, 90, 53) при -196° С: а – центральная линия СТС от ванадия (IV); б – сигнал от СР

Таблица 4. **Взаимозависимость между содержанием ванадия (IV), СР и физико-химическими характеристиками низкованадиевых нефтей Южно-Эмбинского региона**

Номер скважины	Глубина, м	Возраст	Содержание Ванадия, г/т	СР·10^{-17}, спин/г	Плотность, г/см^3	Вязкость при 20^{0}С	Содержание, %			Выход фракции до 300^{0}С, %
							серы	смол	асфальтенов	
			Кырыкмылтык							
11	389...396	Мел	23,2	9,2	0,927	1449	0,35	20,0	2,56	24,1
15	930...931	J_2	5,1	2,5	0,888	99	0,25	8,46	0,76	28,8
11	883...891	J_2	8,4	3,6	0,887	105	0,39	9,01	0,29	32,3
16	469...477	Мел	17,9	5,9	0,914	519	0,38	14,1	1,19	15,2
			Таган Южный							
1	274...288	J_2	29,2	42,4	0,972	1785*	0,49	29,5	6,89	8,0
1	597...601	Триас	10,7	12,4	0,905	560	0,23	13,8	0,67	14,8

*Примечание - Вязкость определена при 50^{0}С

ванадия (IV), поэтому промышленная значимость месторождения Кара-Арна в качестве сырьевого источника ванадия представляет практический интерес.

Для нефтей месторождений Кырыкмылтык и Таган Южный установлены также зависимости между содержанием СР, ванадия (IV) и физико-химическими характеристиками. Как видно из таблицы 4, содержания серы, смол, асфальтенов, а также плотность и вязкость нефтей возрастает с увеличением содержания СР и ванадия (IV).

Между содержанием СР и ванадия (IV) в нефтях и выходом бензиновых фракций прослеживается обратно пропорциональная зависимость, как это имеет место в нефтях междуречья Урал-Волга и Бузачинского свода.

Проведенные исследования определяют пути и способы использования нефтяного сырья, а его главной научной новизной являются парамагнитные основы освоения многопластовых залежей нефтей Прикаспийского региона на всех стадиях работ «разведка → добыча → переработка».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Белоконь Т.В.* Распределение металлопорфиринов в нефтях различных нефтегазоносных регионов // Геохимия. – 1987. - №6. – С. 877-889.

2. *Насиров Р.Н., Солодовников С.П., Омаров Т.Т.* Спектры ЭПР окисленного ванадилпорфиринового комплекса Каражанбасской нефти // Проблемы химии нефти. – Новосибирск: Наука, - 1992. – С. 278-280.

3. *Гончаров И.В.* Геохимия нефтей Западной Сибири. М.: Недра. – 1987. – С.105-110.

4. *Насиров Р., Искужиев Б.А.* Физико-химические свойства нефтей междуречья Урала и Волги // Нефтепромысловое дело. – 1992. - №6. – С. 1-4.

5. *Yen T.F., Erdman J.G., Saraceno A.J.* Investigation of the nature of the free radicals in petroleum asphaltenes and related substances by electron spin resonance //Anal.Chem. – 1962. - V.34. - №6. – P. 450-455.

6. Патент США № 2909482

7. *Насиров Р., Джексенов М.К.* Методы определения содержания асфальтенов в нефтях // Материалы 3 Всесоюзн. Совещ. по геохимии углерода. – Москва.-1991. - т.1.- С.52.

8. *Насиров Р., Джексенов М.К.* Методы определения содержания асфальтенов в нефтях // Экспресс-информация (ВНИИОЭНГ), сер. Тех. и техн. добычи нефти и обустройство неф. месторождений. 1991, Вып.12, С.21-23.

9. *Унгер Ф.Г., Яруллин К.С.* О зависимости парамагнетизма нефти от возраста коллектора//Геохимия.-1978.- № 9. –С.1424-1428.

10. *Якубов М.Р.* Взаимосвязь свободных стабильных радикалов с ванадильными комплексами в нефтяных объектах: канд. дисс. – Томск: Институт химии нефти СО РАН. – 2000.

11. *Kalinko M.K., Nasirov R.* Paramagnetic properties of oils in the European part of the Prekaspian Hollow // Abstracts. 3-rd Conference. European Association of Petroleum Geoscientists. Florence, Italy.-1991.-P.157.

12. *Арбузов В.М. Жувагин И.Г.* Применение элементного анализа и ЭПР-спектроскопии добываемых нефтей для контроля за разработкой месторождений // Нефтяное хозяйство. – 1985. - № 5. – С.56-59.

13. *Насиров Р., Кожабаев А.С., Калинко М.К.* Результаты изучения характеристики нефтей междуречья Волги – Урала методом ЭПР // Геология нефти и газа – 1992. - № 3. - С.43-44.

14. *Насиров Р., Куспангалиев Т.К.* Возможности применения ЭПР-спектроскопии нефтей при разработке месторождений (на примере месторождения Юго-восточное Камышитовое) // Нефтепромысловое дело. – 1992.- № 5. – С.1-5

15. *Галимов Р.А., Якубов М.Р., Романов Г.В.* Критерий оценки нефтеотдачи продуктивных отложений в многопластовых месторождениях нефти // Материалы научно – практической конф. «Высоковязкие нефти, природные битумы и

остаточные нефти разрабатываемых месторождений» . – Казань. – 1999. – С. 423-429.

16. *Насиров Р., Киинов Л.К., Ескалиев У.Е.* Определение содержания ванадия методом ЭПР // Нефтяное хозяйство. – 1991. - № 3. – С. 27-29.

17. *Насиров Р., Куспангалиев Т.К., Намазов С.* Использование парамагнетизма ванадия при решении задач разработки нефтяных месторождений Западного Казахстана // Геология нефти и газа – 1991. - № 8. - С.19-20.

18. *Насиров Р., Вельк О.Д.* О соотношении содержания четырехвалентного ванадия и ванадилпорфиринов в нефтях Прикаспия // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. – 1994. - № 3. – С. 51-52

19. *Nasirov R.* Investigation of oil viscosity characteristics by the paramagnetic probe method // Abstracts. International conference on nitroxide radicals. Novosibirsk (USSR). – 1989.- P. 66

20. *Nasirov R., Shambilova G., Zhuldiyev M., Makhatova V., Kudaikulov U.* Research on the colloid structure of crude oils of the Caspian region by the paramagnetic probe method / /J. Magnetic Resonance Imaging.- New York, USA, 2007. – Vol. 25, № 4.- P. 574-575.

21. Создание новых комплексных технологий прогнозирования состава и свойств нефтей и газоконденсатов при разведке, добыче и переработке углеводородного сырья: промежуточный отчет о НИР/АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения. – Алматы, 2007.-33 с.- Инв. №0108РК00006.

22. *Насиров Р., Тавризов В.Е.* Метод определения характера насыщения пластов в процессе поисков и оценки месторождений нефти и газа // Химический журнал журнал Казахстана. – 2004. – №1. – С. 178-182.

23. *Насиров Р., Тавризов В.Е., Солодовников С.П., Стрельченко В.В.* Способ прогнозирования нефтеностности терригенных разрезов скважин. Патент Российской Федерации №2068188

24. *Насиров Р., Тавризов В.Е., Солодовников С.П., Стрельченко В.В.* Способ прогнозирования залежей нефти в разрезах скважин. Патент Российской Федерации №2068190.

25. *Насиров Р.* Углеводородные парамагнитные индикаторы нефтеносных пород // Доклады МН – АН РК. – 1997. - №2. – С. 61-63.

26. *Nasirov R.* The Paramagnetic Indicators for Determination of Oil and Gas Bearing Capacity of Deposits During EPR Analysis of Geological Cross Sections of Exploration Wells //Abstract of 48th Rocky mountain conference on analytical chemistry.- Breckenridge, Colorado, 2006. -P. 65.

27. *Насиров Р.* Исследование геологического разреза нефтегазовых скважин методом ЭПР-спектроскопии//Доклады НАН РК. 2007. №4.С.57-61

28. *Насиров Р., Куспангалиев Т.К.* Возможности применения ЭПР-спектроскопии нефтей при разработке месторождений (на примере месторождения Юго-восточное Камышитовое) // Нефтепромысловое дело. – 1992.- № 5. – С.1-5

29. *Султангалиев Г.О., Те Л.А., Насиров Р.* Использование взаимосвязи соединений четырехвалентного ванадия и стабильных свободных радикалов в нефтях для решения геолого-промысловых задач // Известия НАН РК.Серия хим.-2008.-№5.-С. 69-72.

Резюме

Жұмыста мұнайдағы маңызды екі парамагниттік қосылыстар – ванадилдің оксикомплексі және орнықты еркін радикалдар мұнайдың құрамы мен қасиеттерін сапалық және сандық бағалау критерий ретінде ұсынылады.

[1]*Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова, Атырау, Республика Казахстан*
[2]*Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан*

Поступила 24.09.09