

О.Д. ВЕЛЬК

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СТАБИЛЬНЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И ВАНАДИЯ (IV) ПО РАЗРЕЗУ МНОГОПЛАСТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ ПРИКАСПИЯ

(Представлена академиком НАН РК Г.Д. Закумбаевой)

Многие исследователи отмечают зависимость состава и свойств нефти от геологического и геохимических условий их нахождения [1,2].

Зависимость свойств нефти (плотности, выхода бензиновых фракций, содержания твердых УВ, оптической активности) от возраста вмещающих отложений, выявленная по данным статистического подсчета для очень большого числа нефти мира, отмечается в работах Х.М. Смита (1971), Г. Эрдмана, Д. Морриса (1974) [1]. Установлено, что от палеозоя через мезозой к кайнозою увеличиваются плотность и оптическая активность нефти, уменьшаются выход бензина, содержание твердых углеводородов (УВ), концентрация ванадия.

При изучении зависимости состава нефти от глубины залегания было обнаружено, что с глубиной плотность нефти и концентрация ванадия чаще всего уменьшаются, содержание смол и серы обычно изменяется параллельно с изменением плотности нефти, выход легких фракций увеличивается [3]. На основе обобщения данных по большому числу месторождений были также установлены закономерности изменения углеводородного состава нефти по разрезу, а именно: снижение цикличности углеводородного состава нефти (соотношение наftenов и парафинов) и повышение содержания ароматических УВ в легких фракциях нефти с увеличением глубины залегания [3].

Несмотря на это, зависимость парамагнитных свойств нефти (обусловленная наличием парамагнитных соединений ванадия и стабильных свободных радикалов) от глубины залегания и возраста нефтеформирующих пород до сих пор остается малоизученной [4-6].

Для нефти Западного Казахстана зависимость физико-химических свойств нефти от глубины залегания и возраста рассматривалась на

примере высоковязких и высокованадиевых нефти полуострова Бузачи. Было установлено, что с увеличением глубины и геологического возраста нефтеформирующих пород происходит уменьшение плотности нефти, содержания в ней серы и смол. С ростом глубины уменьшается также содержание в нефти четырехвалентного ванадия и СР, несколько менее четко проявляется уменьшение содержания ванадиловых порфириев [7,8].

В настоящей работе характер взаимозависимости между содержаниями парамагнитных соединений и физико-химическими характеристиками по стратиграфическому разрезу был выявлен для многопластовых месторождений Эмбинского региона и междуречья Урал-Волга.

Методом ЭПР-спектроскопии были изучены парамагнитные особенности нефти месторождения Кырыкмылтык с целью установления связи между плотностью нефти и содержанием ванадия (IV) и СР. Парамагнетизм нефти месторождения Кырыкмылтык обусловлен разными соединениями ванадия (IV) и СР. Из таблицы 1 видно, что связь между плотностью нефти и содержанием в них ванадия (IV) и СР, выражена довольно четко. Из результатов анализа данных, приведенных в таблице 1, также видно, что с увеличением глубины залегания и возраста нефти содержания ванадия (IV) и СР закономерно уменьшаются. Самое высокое содержание ванадия (28 г/т) и СР приходится на нефти горизонта К₁а (апг). Содержание ванадия значительно выше в нефтях нижнемеловых отложений, чем в нефтях юрских отложений. Аналогичное изменение характерно для СР. В нефтях нижнемеловых отложений концентрация СР выше, чем в нефтях юрских отложений.

В ходе исследований было также изучено распределение металлопорфириев в нефтях всех

Таблица 1. Зависимость между плотностью нефтей и содержанием ванадия (IV) и СР по разрезу месторождения Кырыкмылтык (Эмбинский регион)

Номер скважины	Возраст	Глубина залегания, м	Плотность, г/см ³	Содержание на нефть	
				V(IV), г/т	СР·10 ⁻¹⁷ , спин/г
16	K ₁ a	398...407	0,9273	26,30	9,36
7	K ₁ a	389...395	0,9275	23,20	9,20
11	K ₁ a	286...295	0,9664	34,76	16,80
16	K ₁ b	491...495	0,9167	17,88	5,90
7	K ₁ b	431...436	0,9163	14,93	8,38
7	K ₁ b	436...440	0,9127	11,38	8,38
7	K ₁ b	465...467	0,9269	13,39	8,67
21	K ₁ b	542...545	-	18,49	10,67
9	K ₁ b	556...564	0,9248	17,29	9,27
16	K ₁ q	634...639	0,9091	10,88	8,05
21	K ₁ q	608...612	-	11,85	5,75
11	J ₂	883...891	0,8878	8,43	3,56
11	J ₂	937...943	0,8867	5,96	2,86
15	J ₂	918...925	0,8897	6,29	2,64
15	J ₂	930...932,5	0,8883	5,13	2,46
13	J ₂	919...929	0,8919	5,36	3,38
2	J ₂	905...920	0,8880	5,85	3,60
1	J ₁	911.917	0,8880	4,94	2,44

Примечание. K₁a – апт, K₁b – баррем, K₁q – готерив, J₂ – средняя юра, J₁ – нижняя юра.

продуктивных пластов месторождения. Полученные результаты показали, что имеется заметное различие в концентрациях ванадил- и никельпорфиринов, содержащихся в нефтях различных горизонтов (таблица 2). В нефти верхней залежи мелового горизонта, для которой характерна меньшая средняя глубина залегания, содержание ванадил – и никельпорфиринов больше, чем в нефтях средней и нижней залежи.

В исследованных нефтях никельпорфирины обнаружены только в верхней и средней залежах мелового горизонта, в нижней залежи мело-

вого горизонта и в нефти юрского горизонта никельпорфирины отсутствуют. Также было установлено, что с увеличением глубины залегания нефтей в составе ванадилпорфиринов уменьшается доля порфиринов, содержащих изоциклическое кольцо. Верхняя залежь (K₁a) меловых отложений нефти, характеризующаяся высокой плотностью, высоким содержанием ванадия (IV), ванадилпорфиринов и СР, заметно отличается от нижних залежей. На основании данных, полученных методом ЭПР – спектроскопии, можно рекомендовать аптский горизонт для разработки

Таблица 2. Зависимость содержания ванадия (IV), ванадилпорфиринов, СР от возраста нефтей и содержания никельпорфиринов

Возраст	Содержание			
	V ⁴⁺ , г/т	ВП, мг/100г	НП, мг/100г	СР·10 ⁻¹⁷ , спин/г
Мел:				
апт	28,08	2,0	0,26	11,79
баррем	15,56	1,7	0,23	8,53
готерив	11,36	1,5	0,23	0,90
Юра:				
средняя	6,17	0,8	отс.	3,08
нижняя	4,94	0,4	отс.	1,44

самостоятельной сеткой скважин при разработке нижнемеловых горизонтов месторождения Кырыкмылтык.

Указанная закономерность хорошо прослеживается в нефтях междуречья Урал-Волга, находящихся в разновозрастных нефтеносных толщах. В качестве примера рассмотрим различия свойств нефти месторождений Мартышки и Камышитовое Юго-Западное. Нефтеносность многослойного месторождения Мартышки связана в основном с отложениями нижнего мела и средней юры, в которых выявлено пять нефтеносных горизонтов. Апт-неокомский горизонт наиболее значительный по площади, толщине и содержащимся в нем запасам нефти. По электрокаротажным диаграммам между I и II неокомскими горизонтами выделяется промежуточный пласт, ниже этих горизонтов – среднеюрский нефтеносный горизонт.

По физико-химической характеристике дегазированные нефти месторождения Мартышки можно подразделить на две группы: масляные – апт-неокомские и неокомские нефти и бензино-

вые – среднеюрские нефти. Нефти апт-неокомского и неокомского горизонтов малосернистые, вязкие, малопарафинистые, смолистые, содержащие высокониндексные масла. Нефти среднеюрского горизонта легкие, малосернистые, малосмолистые, маловязкие (таблица 3).

В нефти апт-неокомского горизонта среднее содержание ванадия 6,78 г/т, тогда как в нефти нижележащего юрского горизонта всего 2,1 г/т, с ростом глубины уменьшаются плотность и вязкость нефти, содержание серы, смол и асфальтенов, а выход легких фракций, наоборот, увеличивается.

На месторождении Камышитовое Юго-Западное с ростом глубины снижается содержание в нефти ванадия и СР, параллельно уменьшаются плотности и вязкости нефти и содержания смол, асфальтенов и серы (таблица 3).

Таким образом, возможность оценивать состав и свойства нефти методом ЭПР-спектроскопии по их парамагнитным свойствам представляется перспективным не только при разра-

Таблица 3. Содержание V^{4+} и физико-химические характеристики нефти месторождений междуречья Урал-Волга

Месторождение, горизонт	Интервал отбора нефти, м	Плотность нефти, $\text{г}/\text{см}^3$	Содержание в нефти, %				Вязкость нефти при 20°C , $\text{мПа}\cdot\text{s}$	Выход фракции до 300°C , %	V^{4+} , $\text{г}/\text{т}$	
			пара-фенинов	серы	смол сернокислых	асфальтенов				
<i>Мартышки</i>										
Апт-неокомский	620-715	0,895	0,6	0,34	20,9	0,29	129,0	23,4	6,8	
Неокомский I	634-720	0,888	0,6	0,30	23,8	0,30 ^x	123,8	25,7	5,6	
Неокомский II	657-706	0,884	0,5	0,25	20,7	0,25 ^x	112,2	25,8	5,0	
Среднеюрский	870-930	0,809	1,6	0,15	8,0	0,10	4,2	58,0	2,1	
<i>Камышитовое Юго-Западное</i>										
Верхний альбск.	210-218	0,919	-	0,43	34,0	2,6	212,7	16,0	9,8	
Средний альбск.	230-240	0,879	-	0,36	не опр.	1,18	не опр.	не опр.	6,9	
Аптский	484-487	0,851	-	0,14	7,0	0,38	21,5	36,0	1,0	
Среднеюрский	522-640	0,803-0,846	-	0,09-0,13	2,0	0,12 ^x	4,6	55,0	0,03-0,51	

Примечание: ^x содержание асфальтена в нефтях определено методом ЭПР

ботке многопластовых месторождений нефти, но также при подборе залежей нефти в качестве нефтяного сырья для переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаджи-Касумов А.С., Карцев А.А. Нефтепромысловая геохимия.- М.: Недра. - 1984. – 148 с.
2. Грибков В.В. Один из возможных природных процессов обогащения нефтей ванадием// Нефтегазовая геология. Теория и практика.-2007.-№2.-С.1-12.
3. Карцев А.А. Основы геохимии нефти и газа. М.: Недра.-1978.-315 с.
4. Унгер Ф.Г., Яруллин К.С. О зависимости парамагнетизма нефти от возраста коллектора//Геохимия.-1978.- № 9. –С.1424-1428.
5. Вдовыкин Г.П., Дубров Ю.Н., Маров И.И. Свободные радикалы в нефтях Северо-западного Предкавказья // Геохимия. - 1967. - №7. - С.861-865.
6. 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.
7. Насиров Р., Джексенов М. К. Электронный парамагнитный резонанс нефти. – М.: ВНИИОЭНГ, 1991. - 62 с.
8. Насиров Р., Вельк О.Д. Изучение распределение металлопорфиринов в нефтях полуострова Бузачи, обогащенных ванадием// Известия АН РК, Сер. химическая.-1992.- №5.-С.76-80.

9. Девликамов В.В., Маркасин И.Л., Бабасян Г.А. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. – М.: Недра, 1970. - 140 с.

10. 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.

11. Титов В.И., Жданов С.А. Особенности состава и свойства остаточных нефтей (обзор)// Нефтяное хозяйство.-1989.- № 4. – С. 7-11.

Резюме

ЭПР-спектроскопия көмегімен мұнайдың орналасу терендігіне және оның геологиялық жасына байланысты, мұнайдың парамагниттік қасиетінің кемуі байқалауды анықталды.

Осы бағытта мұнайдың тығыздығы, тұтқырлығы, ондағы құқірт, шайыр, асфальтен, никельпорфириндер мөлшері кемиді, керісінше мұнайдың жәніл фракцияларының шығымы артады.

Summary

With the help of EPR-spectroscopy method it was revealed that by occurrence of oil depth increase and oil content rocks geological age the oil paramagnetic features are decrease. In parallel with depth increase the oil density and viscosity, the sulfur, the tars and asphaltenes, the nickel porphyrin content decreases and the light oil emission increases.

Атырауский государственный

Поступила 25.09.09