Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 1

ГЕОХИМИЯ

Н. Б. ВАССОЕВИЧ и Н. В. СТРИГАЛЕВА

О ГРУППОВОМ СОСТАВЕ НЕКОТОРЫХ НЕФТЕЙ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО КАВКАЗА И НОВОМ ТИПЕ НЕФТИ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 28 X 1954)

В обстоятельной сводке ([1]) отмечалась недостаточная изученность нефтей не только в отношении их индивидуального, но и группового состава. За 6 лет, истекших со времени выхода в свет монографии А. Ф. Добрянского, исследован ряд новых нефтей из недавно открытых залежей. Новые данные показывают, что некоторые закономерности в распределении метановых, нафтеновых и ароматических углеводородов по фракциям, считавшиеся ранее твердо установленными, действительны не для всех нефтей. Кроме того, выясняется, что часть нефтей не находит себе места в предложенных ранее классификациях.

Настоящее сообщение имеет своей целью внести поправки в существующие представления о групповом составе нефтей, не затронутых процессами гипергенеза, кратко охарактеризовать новый тип нефти и несколько уточнить характер изменений нефтей в зоне катагенеза ([2]), остававшихся недостаточно ясными ([3]) *.

На рис. 1 показано распределение (по данным Н. В. Стригалевой) метановых, нафтеновых и ароматических углеводородов во фракциях нижнемеловой нефти, залегающей на глубине около 3300 м (уд. вес 0,8326). Наибольшее количество метановых углеводородов наблюдается во фракциях 350—400, 400—450 и 450—500°; максимум приходится на фракцию 400—450°. Во фракциях 122—150 и 150—200° отмечается наименьшее количество метановых углеводородов. Такого состава нефти до сих пор еще не описывалось.

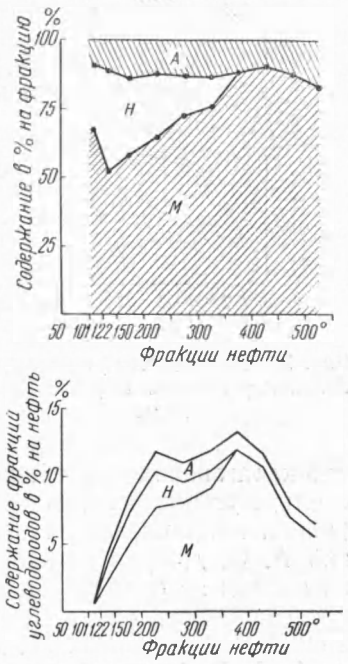


Рис. 1. Распределение метановых (*M*), нафтеновых (*H*) и ароматических (*A*) углеводородов по фракциям в % на фракцию и на нефть. Нижнемеловая нефть из центральной части Предкавказья. При отборе пробы нефти было потеряно более 7% наиболее легкой фракции

Считалось твердо установленным, что содержание метановых углеводородов «всегда во всех нефтях убывает с увеличением температуры кипения фракций» и что «в этом смысле ни одна нефть не является исключением» ([1]). В качестве характерной особенности нефтей там же отмечалось, что максимальной величины содержание метановых углеводородов «достигает во фракциях 150—200°, после чего всегда наблюдается падение, иногда довольно резкое». В рассмотренном же случае наблюдается почти диаметрально противоположная картина.

* Используемые в данной статье анализы нефтей произведены в нефтяной лаборатории ВНИГРИ под руководством А. И. Богомолова.

Поскольку данная нефть отнюдь не представляет собой минералогического скопления, перечисленные выше особенности в распределении метановых углеводородов по фракциям нефтей не могут считаться общими. Это подтверждается также и фактическими данными о групповом составе других нефтей — из чокракских и караганских отложений северо-восточного Кавказа. График рис. 2 дает представление о составе нефти из Ташкалинского района (глубина залегания около 1450 м, уд. вес 0,844). В ней также во фракции 122—150 и 150—200° вместо максимума наблюдается минимум содержания метановых углеводородов, и количество их отнюдь не падает к высокотемпературным фракциям. То же отмечается для ряда нефтей Октябрьского и других северокавказских месторождений, не затронутых процессами глубинного выветривания (гипергенное изменение).

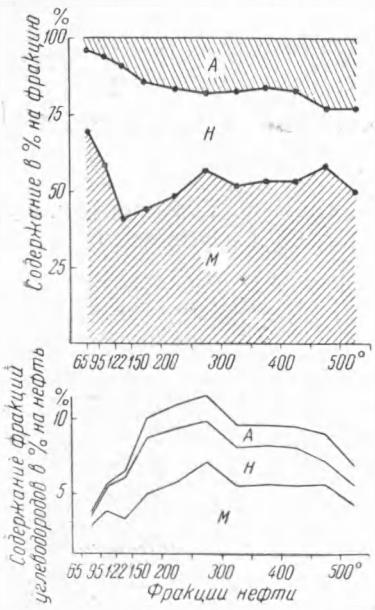


Рис. 2. То же, что на рис. 1. Нижнекараганская нефть из Ташкалы

Составляют исключение из правил, приведенных в [1], и некоторые нефти, претерпевшие воздействие зоны гипергенеза. Примером может служить нефть из надвинутого крыла Старогрозненской складки (см. рис. 3).

Можно подумать, что вообще нефти, не затронутые процессами гипергенеза, резко изменяющими многие их свойства [2], характеризуются именно теми особенностями, которые отражены на рис. 1 и 2.

Сравнение состава нижнемеловой нефти, расположенной в более глубокой части зоны катагенеза, с составом чокракско-караганских нефтей, находящихся в верхах этой зоны, позволяет несколько уточнить характер процесса катагенного преобразования нефтей. Общая направленность последнего подтверждает справедливость указаний А. Ф. Добрянского о метанизации нефтей при их «метаморфизме», во многом за счет диспропорционирования водорода. Последнее, однако, представлялось ему в несколько ином аспекте, чем это вырисовывается в свете новых данных (Г. А. Амосов).

А. Ф. Добрянский считал основными «донорами» водорода низкомолекулярные углеводороды, образующиеся при разукрупнении высокомолекулярных, нафтеново-ароматических, входящих в состав мальт и асфальтов. Основание для этого он видел в постоянстве отношения С : Н для нефтей в целом и для содержащихся в них смолистых веществ. В действительности же величина отношения С : Н различна для нефтей и содержащихся в них смол. Так, например, для грозненской беспарафиновой нефти и входящих в ее состав нейтральных смол мы имеем, соответственно, 6,7 и 8,6.

Нам представляется, что диспропорционирование водорода ведет к накоплению, с одной стороны, метановых углеводородов, преимущественно низкомолекулярных, а с другой,— арматических, преимущественно высокомолекулярных. Источником и тех и других являются, главным образом, нафтеновые и нафтеново-ароматические, имеющие относительно менее устойчивую промежуточную структуру. Процессы диспропорционирования без изменения числа углеродных атомов в реагирующих молекулах идут быстрее, чем с изменением. Графики на рис. 1 и 2 подтверждают это. Мы видим, что превращение нефти характеризуется уменьшением содержания нафтеновых углеводородов, главным образом высокомолекулярных, и возрастанием метановых. Низкомолекулярные нафтеновые углеводоро-

ды распадаются медленнее, так как устойчивость углеводородов возрастает с падением молекулярного веса.

Так как при распаде нафтеновых углеводородов образуется от двух до трех молекул метановых углеводородов на одну молекулу ароматических, то накопление метановых углеводородов идет гораздо быстрее, чем ароматических. Надо учитывать, кроме того, что наиболее высокомолекулярные ароматические и нафтеново-ароматические углеводороды уходят в твердую фазу или сорбируются породами.

Действительно, ташкалинская нефть, происходящая из менее глубокой части зоны катагенеза, содержит значительно меньше метановых углеводородов, чем более превращенная нижнемеловая нефть из более глубокой части той же зоны. Количество нафтеновых углеводородов в ташкалинской нефти уменьшается по мере перехода к высшим фракциям, но не «выклинивается» (рис. 2), как это наблюдается в случае нижнемеловой нефти (рис. 1), в которой углеводороды изчезают, начиная с фракции с приведенной температурой кипения в 350—400° (в действительности они может быть и содержатся, но в очень незначительных количествах).

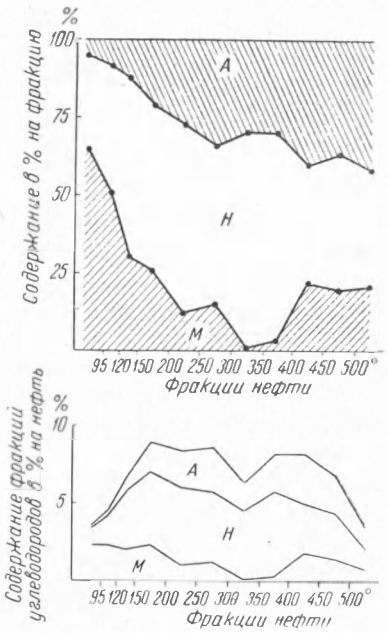


Рис. 3. То же, что на рис. 1. Верхнекараганская нефть из надвинутого крыла Старогрозненского района

Конечным итогом процесса диспропорционирования водорода в нефтях должно явиться: 1) полное изчезновение нафтеновых углеводородов; 2) образование метана как соединения, наиболее насыщенного водородами; 3) образование углистых веществ, а затем и графита как вещества, полностью лишенного водорода.

Нижнемеловая нефть, могущая служить примером нефтей, претерпевших катагенное изменение, по своему групповому составу не попадает в большинство существующих классификаций нефтей. Она не находит себе места ни в известной классификации, предложенной Выбарьяном и Сахановым, ни в «генетической классификации» А. Ф. Добрянского, ни в недавно опубликованной «геохимической классификации» А. А. Карцева. Не находит себе отражения в тех же классификациях и высокое содержание в нижнемеловой нефти парафина (свыше 20%).

Очевидно, что подлинно генетическая классификация нефтей должна учитывать различную направленность их изменений в зонах катагенеза (метанизация) и гипергенеза (обогащение ароматическими соединениями и обеднение высокомолекулярными метановыми углеводородами), а также явления фильтрации.

При истолковании химической стороны проблемы изменения нефтей авторы использовали ряд ценных указаний Г. А. Амосова.

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский геолого-разведочный институт

Поступило 13 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Ф. Добрянский, Геохимия нефти, 1948. [2] Н. Б. Вассоевич, Г. А. Амосов, Геологический сборн. НИТО при ВНИГРИ, 2 (V) (1953). [3] В. А. Успенский, О. А. Радченко, Тр. ВНИГРИ, в. 19 (1947).