

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

Ташкентский государственный технический университет

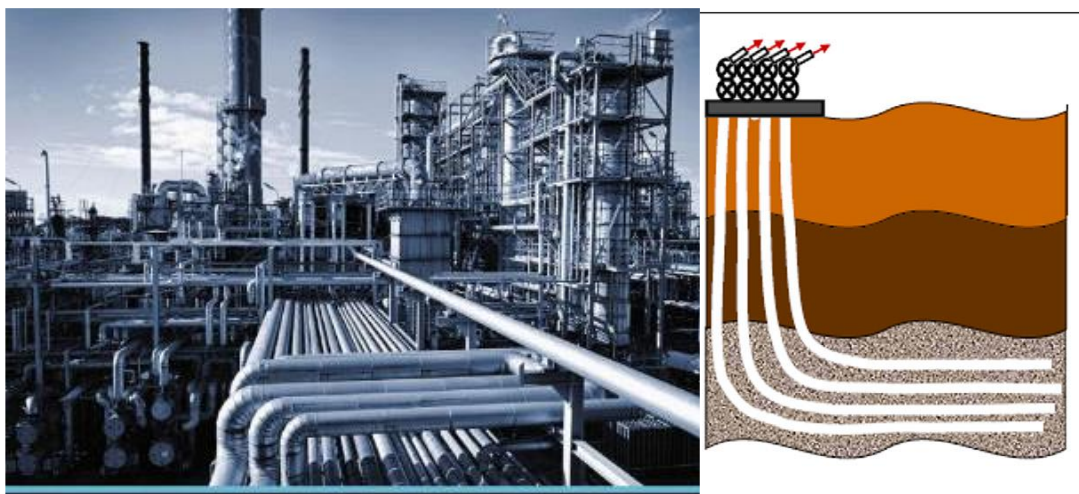
имени Ислама Каримова

Учебно-методический комплекс
по дисциплине

«ГЕОХИМИЯ ГАЗА»

**базовой части федерального компонента цикла
общеобразовательной программы подготовки бакалавров
по направлению «Геология-разведка»**

**Направления образования 5313700 Использование и обслуживание
газовых оборудования**



Ташкент 2022

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

Ташкентский государственный технический университет

Зарегистрирован в Учебно-
методическом управлении

У Т В Е Р Ж Д А Ю
Проректор по учебной работе

№ _____

« ____ » _____ 2022 г.

2022 год « ____ » _____

Учебно-методический комплекс

по дисциплине

ЭЛЕКТРОННОЕ УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

«Геохимия газа»

базовой части федерального компонента цикла
общеобразовательной программы подготовки бакалавров
по направлению «Геология-разведка»

Область науки: 300000 – производство-техническая сфера

Область образования: 310000 – инженерное дело

5313700 Использование и обслуживание
газовых оборудования

Область образования:	Учебная нагрузка студента, час								Семестры	
	Объем общ. нагрузки	Аудитория машгулотлари						Сам. раб	1	
		Итого	лекции	Практика	Лаборатория	Семинар	Курсовая работа			
5313700 – Использование и обслуживание газовых оборудований	120	54	36	18	-	-	-	66	3	

Ташкент 2022

Учебно-методический комплекс составлен на основании программы дисциплины, утвержденной приказом от «__» _____ 2022 . № _____ и зарегистрированный № _____ Министерством высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан

Разработчики: ^{Гл.ва} К. Уринов., Эшмухамедов М.А.

3-

Учебно-методический комплекс обсужден на заседании кафедры «Объекты переработки нефти и газа» и представлен на рассмотрение научно-методическим советом факультета (протокол № 1 от «24» августа 2022г.).

Заведующий кафедрой _____ доц.Назарбеков М.

Секретарь _____ М.А.Эшмухамедов

Учебно-методический комплекс рассмотрен на заседании Учебно-методического совета факультета «Геология и разведка» и представлен на рассмотрение Научно-методическим советом университета (протокол № _____ от « _____ » августа 2022 г.).

Председатель _____

Секретарь _____

Учебно-методический комплекс рассмотрен и утвержден на заседании Научно-методического совета университета (протокол № _____ от « _____ » _____ 2019 года).

Секретарь Научно-методического совета _____ Н.Мамбетов.

СТРУКТУРА УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Стр.

1. Конспект лекции.....	17
2. Методические указания по практическим занятиям	218
3. Раздаточные материалы.....	224
4. Презентация	260
5. Глоссарий ^{Глава 1} ⁴	343
6. Литература.....	395

Тема лекционных занятий

Тема №1. Введение. Геохимия природных газов. Цель изучения предмета “Геохимия” и его значение. Развитие геологии и газовой промышленности Узбекистана.

Тема №2. Значение нефтегазовой промышленности в народном хозяйстве.

Тема №3. Основные физико-химические свойства газов. Физические свойства газов, превращение газов в природных условиях, физико-химические превращения в результате взаимодействия природных газов с горючими минералами.

Тема №4. Основные виды природных газов и их характеристика.

Тема № 5. Атмосферные газы. Источники атмосферных газов. Изменение составных частей атмосферных газов. Взаимосвязь атмосферы и литосферы и приближение к литосфере, последствия взаимодействия кислорода воздуха с кислородом растворенной в воде.

Тема №6. Газы подземных горных минералов и подземных вод. Газы встречающиеся в составе осадочных пород горных минералов. Горные породы как источники газов. Возможности предсказания источников газов изучая этих Закономерностей.

Тема №7. Геохимия газов нефти и газоконденсатов. Основные закономерности перемещения флюидов и образования сборов.

Тема №8. Химический состав газов в нефтяных и газовых добичах. Изучение химических составов нефти и изучение изотопов. Геохимические закономерности перемещения нефти в земных корах.

Тема №9. Закономерности образования составных частей газов в углеводородных залежах.

Тема №10. Распространение газов в земной коре и геохимические свойства их составов. Закономерности образования природных газов в земной коре. Методы рассеяния, закономерности образования газовых месторождений.

Тема №11. Конденсаты. Состав и свойства нефти, газа и конденсата. Теории образования нефти и газа. Виды коллекторов. Миграция нефти и газа. Скопление в структурах. Классификация месторождений. Виды и месторождения нефти и газа в пределах Узбекистана.

Тема №12. Генерация и миграции нефти и газа в земной коре. Закономерности скопления в подземных пластах нефти и газа в результате непрерывной изменения органических веществ. Закономерности миграции и генерации в пластах. Закономерности образования нефти и газа в коллекторах.

Тема №13. Распространение газов в земных корах и геохимические характеристики составов. Нефтегазовые коллекторы-горных минералы. Пористость, проницаемость, насыщенность коллекторов с нефтью, газами и водой.

Тема № 14. Основные геохимические характеристики углерода и круговорот в природе. Основные химические элементы нефти и природного газа. Основной элемент углеводородов.

Тема №15. Распространение газов в земной коре и геохимические свойства составных частей газов.

Тема №16. Геохимия природных газов. Основные физико-химические свойства природных газов. Попутные нефтяные углеводородные газы. Газовые месторождения, газовые и нефтяные месторождения. Закономерности образования газовых месторождений и условия расположения.

Тема №17. Природный газ и газоконденсат, пластовые воды, состав и физико-химические свойства.

Тема №18. Природные коллекторы нефти и газа (резервуары, коллекторы). Понятие резервуары. Образование коллекторов нефтегазовых месторождений.

I-часть. ЛЕКЦИИ.

Тема №1. Введение. Геохимия природных газов. Цель изучения предмета “Геохимия” и его значение.

ВВЕДЕНИЕ

Цель изучения – получить представление о структуре и объёме данной дисциплины, связях с другими смежными дисциплинами, а также получить знания об истории^{Глава 1} добычи и использования нефти и газа и становления геологии и геохимии нефти и газа как научных дисциплин.

Задачи – знать:

- ✓ объекты изучения геохимии нефти и газа и геологии нефти и газа;
- ✓ цель и задачи дисциплины, её связь со смежными дисциплинами;
- ✓ историю развития нефтяной и газовой промышленности, геологии и геохимии нефти и газа.

Объект изучения дисциплины, её цели, задачи, особенности, и связь с другими дисциплинами. Геология и геохимия нефти и газа очень объёмная и сложная по структуре дисциплина. Она состоит из двух частей: геологии нефти и газа и геохимии нефти и газа, которые отражены в названии дисциплины. Обе эти части тесно связаны и опираются на знания общей и структурной геологии, литологии, гидрогеологии, органической химии, геохимии, физики.

Объектом изучения геохимии нефти и газа является состав и свойства нефтей, газов и природных битумов, а также условия и процессы образования нефти и газа.

Объектом изучения геологии нефти и газа являются процессы формирования, условия сохранения и разрушения нефти и газа, а также закономерности размещения их скоплений в земной коре.

Целью дисциплины является: усвоение основных положений и понятий органической теории происхождения углеводородов (УВ) и формирования месторождений нефти и газа для понимания других специальных вопросов нефтегазовой отрасли.

Нефть и газ, также как и подземные воды отличаются от других полезных ископаемых большой подвижностью, то есть способностью при перепаде пластового давления мигрировать или перемещаться в пористой среде земной коры, и в определенных случаях выходить на земную поверхность. Учитывая большую подвижность нефти, газа и воды, а также их гомогенные или однородные газопарожидкие системы часто называют флюидами.

Образование жидких и газообразных УВ происходит в водонасыщенной среде, а формирование и разрушение месторождений нефти и газа связано с миграционными процессами, которые также осуществляются в водонасыщенной среде земной коры. Образно подчеркивая связь нефти и

газа с пластовыми водами, выдающийся геолог-нефтяник Игнатий Осипович Брод говорил: «залежи нефти и газа – это капли в океане воды», а другой известный геолог-нефтяник Абдулхалат Абдуллатыпович Бакиров, учитывая миграционную природу месторождений нефти и газа, предложил называть их «местоскоплениями».

История развития нефтяной и газовой промышленности, геологии и геохимии нефти и газа. По одной из версий слово «нефть» происходит от греческого слова «нафта», что означает просачиваться и отражает одно из основных физических свойств нефти.

Нефть ^{Глава 1}используется людьми многие тысячи лет. Об этом свидетельствуют письменные источники и археологические раскопки. Древнейший нефтяной промысел был обнаружен археологами на берегу Евфрата, где добывались окисленная и загустевшая нефть или мальта и её производные – различные природные битумы. Длительное время для добычи нефти рылись ямы и колодцы в местах её высачивания или вблизи залегания природных битумов. Нефть и природные битумы использовались как вяжущее средство при строительстве, как лекарственное средство, зажигательное средство в военных целях, а также для освещения, смазки механизмов, борьбы с вредителями садов и пропитки древесины с целью её сохранения.

Первая нефтеперегонная установка по производству фотогена, как тогда называли керосин, была построена в России в конце XVI века на базе кустарного промысла на р. Ухте у подножия Тиманского кряжа.

С древнейших времён людям известны поверхностные проявления горючего газа, Это были горящие естественные газовые факелы – «вечные», «неугасимые» или «священные» огни. Они часто служили огнепоклонникам объектами для совершения религиозных культов, а морякам Каспия на западном побережье – маяками. В Дагестане есть город, который так и называется «Дагестанские Огни» В настоящее время одна из зон интенсивного газопроявления (дегазации) Земли установлена по периферии Черного моря, где открыто более 1500 газовых факелов или фонтанов (сипов). Среди них имеются и курильщики – газовые источники с карбонатными (кальцитовыми или арагонитовыми) пустотелыми стволообразными постройками.

Датой появления нефтяной промышленности России принято считать 1864 год, когда под руководством предпринимателя полковника А.Н. Новосильцева в урочище Кудак, которое находится в районе города Крымска, была пробурена первая нефтяная скважина. Ручное бурение было известно давно, но бурение этой скважины осуществлялось ударным способом с механическим приводом бурового станка (Нефть СССР; 1987). Механический способ бурения ускорял сооружение скважин, по сравнению с ручным способом в 25-30 раз. Это значительно удешевляло и облегчало их строительство. Нефтяной фонтан, полученный на Кубани, стимулировал бурение новых скважин и через год, их там было уже около 50.

В 1859 году был получен приток нефти из скважины глубиной 20 м, пробуренной Э. Дрейком в местности Ойлкрик в предгорьях Аппалачей

(штат Пенсильвания, США). Примерно в это же время началось бурение нефтяных скважин в Канаде, Германии, Румынии и Италии.

В результате в 1900 году добыча нефти в мире составила 19,9 млн. тонн, из них почти 12 млн. т. было добыто в России, в основном в районах городов Баку и Грозного, где к этому времени нефтяная и нефтеперерабатывающая отрасли промышленности получили значительное развитие.

Таким образом, нефть, а затем в XX веке и газ довольно быстро превратились в важнейшие стратегические топливно-энергетические ресурсы и ценнейшее сырьё для химической промышленности. Продукты, получаемые из ^{Глава}нефти и газа, используются сейчас во всех отраслях мирового хозяйства, поэтому прямое или косвенное обладание запасами и ресурсами нефти и газа, а также путями их транспортировки во многом определяет экономическое и политическое значение государств в мировом сообществе, и является «тайной пружиной мировой политики».

Нефть и газ в настоящее время добывают в интервале глубин от 200 до 8000 м на пяти континентах в самых разных ландшафтных и горно-геологических условиях - на равнинах и в горах, в жарких и арктических пустынях. Их добывают также в акваториях - из под дна морей и океанов с толщиной вод до 4000 м. Это территории шельфов и континентальных склонов.

Доказанные мировые запасы по состоянию на 2001 год составляли: нефти - 142,3 млрд. т., газа в 150,2 трлн. м³, а в России: нефти - 6,6 млрд. т., газа – 48,1 трлн. м³. Ежегодная добыча нефти составляет около 3,5 млрд. т., природного газа – 2,2 трлн. м³. Активизация и оптимизация поисково-разведочных работ ещё пока способствует опережающему возобновлению запасов нефти и газа. Кроме этого в мире существуют огромные запасы природных битумов – 300-400 млрд. т.

Становление геологии нефти и газа как научной дисциплины началось с развитием промышленной добычи нефти. С расширением фронта поисково-разведочного бурения на площадях поверхностных нефтепроявлений появились первые непродуктивные скважины, и тогда возникла потребность в обобщении результатов бурения и анализе размещения залежей нефти. На начальном этапе местоположение скважин выбиралось наугад. В США такие скважины называли «дикими кошками».

Развитие геохимии нефти и газа началось в конце XIX века и было связано с изучением вопросов происхождения нефти, нефтепроизводящих пород и изучением органического вещества (ОВ), содержащегося в осадках и осадочных породах как в рассеянных, так и в концентрированных формах. Уже в XIX веке существовало две гипотезы происхождения нефти и газа – органическая или биогенная и неорганическая или минеральная. Каждая из них имела ещё и различные варианты. Эти гипотезы и теории развиваются и в настоящее время.

Интенсивным этапом развития геологии и геохимии нефти и газа явилась середина XX века. В это время были решены многие фундаментальные проблемы, органическая гипотеза превратилась в теорию. Тем не менее, и сейчас геология, и геохимия нефти и газа решают сложные

задачи, которые связаны с расширением фронта и глубин, в которых ведутся поисково-разведочные работы. Все это ведет к накоплению большого объема новых материалов, которые часто не укладываются в рамки установившихся представлений, поэтому органическая теория постоянно совершенствуется. Развиваются и неорганические гипотезы происхождения нефти и газа. Появились также различные гибридные или смешанные концепции, и различные полигенные или дуалистические концепции происхождения нефти и газа.

Многие проблемы геологии и геохимии нефти и газа решаются и на кафедре геологии^{Глава 1} нефти и газа ЮФУ, которая вышла⁸ из авторитетной грозненской школы нефтяников.

РАЗВИТИЕ ГЕОХИМИИ И ГЕОЛОГИИ НЕФТИ

Нефтяная геохимия — наука, задачей которой является применение законов химии к исследованиям проблем происхождения, миграции, аккумуляции и трансформации нефти, а также использование полученных знаний для поисков и выявления залежей газа, нефти и родственных ей битумов. Хотя нефть известна с незапамятных времен, только в этом столетии была разработана технология добычи этого горючего ископаемого в тех огромных количествах, которые необходимы для удовлетворения энергетических нужд развивающейся мировой экономики. Мировая потребность в нефти ныне составляет около 60 млн. баррелей¹ (8 млн. т) в сутки; считается, что в 2000 г. будет необходимо 120 млн. баррелей (16 млн. т). Для выявления и добычи таких огромных количеств нефти потребовались и еще потребуются знания и тяжелый труд многих людей — нефтяников-разведчиков, геофизиков, геохимиков, специалистов по бурению и добыче.

Нет точных данных о том, когда геологические и геохимические знания были впервые применены для целей разведки нефти. Уже первые исторические документы доносят до нас сведения об естественных источниках нефти и газа. В местах их выхода на поверхность обычно рылись колодцы. Нефть зачастую получали как побочный продукт при бурении на соляные рассолы. Еще в 600 г. до н. э. Конфуций (см. [454]) упоминал

о скважинах глубиной в несколько сотен метров. Горючий газ использовали в некоторых соляных выработках для выпаривания рассола. Созданное китайцами буровое оборудование позволило им уже в 1132 г. достичь глубины около 1000 м. В конце XVIII столетия на месторождении нефти Иенангунг в Бирме было пробурено свыше 500 скважин, с помощью которых добывали около 40 000 т нефти ежегодно. Впечатляющие дебиты бакинских нефтяных и газовых источников привели к раннему развитию нефтяной индустрии в России. В 1870 г. ежегодная продукция в Баку достигла почти 28 000 т. В США рождение нефтяной промышленности, получившей в дальнейшем мощное развитие, связывают с именем Эдвина Дрейка, который в 1859 г. заложил скважину у источника нефти близ Тайтесвилла в Пенсильвании. В 1871 г. 91% мировой добычи, или 700 000 т нефти, поступал из пенсильванской нефтегазоносной зоны, обнаруженной скважиной Дрейка.

¹ баррель = 158,988 л.

Ежегодная добыча в Баку устойчиво росла и достигла в 1890 г. почти 4 млн. т, т. е. приблизительно сравнялась с добычей в штатах Пенсильвания и Нью-Йорк за тот же год [454].

Эти ранние успехи в разведке нефти были связаны с предпринимателями, бурившими скважины («дикие кошки») наугад на базе очень слабых геологических знаний или при полном их отсутствии. Геологические принципы стали приниматься в расчет не сразу. Раньше всего была применена «антиклинальная» теория, сыгравшая большую роль. Вкратце суть ее сводилась к следующему: так как нефть легче воды, она должна всплывать в наиболее приподнятую часть находящейся под землей ^{Глава I}антиклинальной складки. Поэтому антиклиналь является более благоприятным местом для бурения на нефть, чем синклиналь.

Эта концепция связана с именем Т. Стерри Ханта, геолога и химика из Геологической службы Канады, который изложил ее в публичной лекции, прочитанной в Монреале в марте 1861 г. Позднее в *Canadian Naturalist and Geologist* он опубликовал в развернутом виде текст своего выступления [311]:

«Эти источники расположены вдоль осевой линии широкой и пологой антиклинали, которая простирается в субширотном направлении через западную часть Канадского полуострова (район Великих озер.— Ред.) и сложена близ поверхности в районе Эннискиллена тонкослоистыми глинами и известняками группы Гамильтон, которые перекрыты слоем глины мощностью несколько футов. Нет сомнения, что нефть поднимается из вмещающего ее корниферового известняка. Будучи легче воды, которая вместе с ней проникает в пористый горизонт, нефть всплывает в ту часть толщи, которая в гипсометрическом отношении залегает наиболее высоко, а именно в свод над осевой частью антиклинали. Здесь нефть накапливается в обширной зоне, а затем постепенно через вертикальные трещины в перекрывающих глинах Гамильтон находит путь к поверхности и дает начало нефтяным источникам».

На стр. 250 своего обзора он пишет: «Говорят, что скопление значительного количества нефти находится в Дирхаме, примерно в четверти мили к юго-западу от Тилсонберга, и мы с полным правом можем надеяться найти и другие скопления вдоль антиклинали или в складках второго порядка».

В то время когда Хант описал антиклиналь в районе Эннискиллена, проф. Эндрюс из колледжа Мариэтты в Огайо сделал описание антиклинальш^ак||8й1^^Западной Виргинии и юго-

2 Заказ № 372

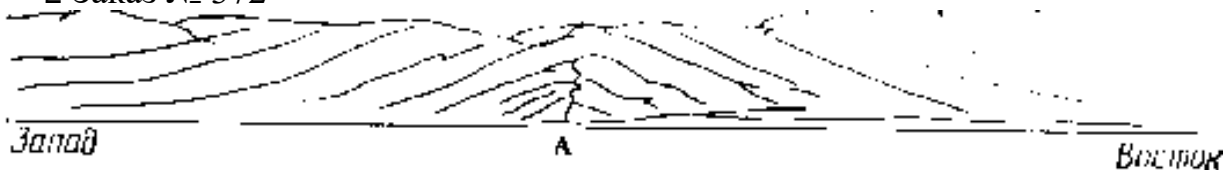


Рис. 1-1. Разрез через антиклиналь Кау-Крик в Виргинии (ныне Западная Виргиния), составленный проф. Э. Б. Эндрюсом (колледж Мариэтты) в 1861 г. [21].

Нефтяные и газовые залежи приурочены к своду (А).

восточной части Огайо [21]. В его статье охарактеризовано несколько антиклинальных поднятий со сводовыми нефтяными залежами, типичным

примером которых является месторождение Кау-Крик в Виргинии (ныне Западная Виргиния). Нефтяные и газовые залежи расположены вдоль осевой линии антиклинали (Л на рис. 1-1). Эндрюс понимал, что благодаря тектоническому сжатию в сводах антиклиналей развиваются трещины, которые заполняются нефтью лишь по прошествии значительного геологического времени. Он писал (стр. 92): «В нарушенных породах, которые находятся вдоль центральной зоны крупного поднятия, мы встречаем наибольшее количество нефти».

Это основополагающее правило о высоком положении нефти в структуре все еще остается ^{Глава 1} важнейшим критерием при разведке с ¹⁸помощью бурения «диких кошек». Впрочем, к наземному геологическому картированию с тех пор добавилось геофизическое картирование глубоких структур.

После того как в начале 1900-х годов на территории США и Канады появились новые районы нефтедобычи, обнаружилось, что нефть наряду с антиклиналями встречается и во многих синклинальных зонах. Действительно, ее можно было встретить в самых разнообразных геологических условиях, чего антиклинальная теория объяснить была не в силах. Временами из-за казавшейся необъяснимой природы скоплений нефти геологи с трудом могли убедить буровиков в важности использования геологических принципов при выборе мест заложения скважин. Некоторые из таких предубежденных буровиков полагали, что привлечение геолога является лучшей гарантией получить «сухую скважину». В эти трудные времена мнение о природе нефти ясно выразил один судья из Пенсильвании, который сказал, вынося предварительное судебное постановление: «Нефть — минерал, способный течь». Он имел в виду, что нефть обладает способностью перемещаться из мест своего рождения, что делает затруднительным юридическое определение границ ее географического распространения.

Открытие нефти в пределах крупных антиклинальных поднятий в Канзасе, Оклахоме и Калифорнии в период первой мировой войны привело к возрождению структурной геологической разведки и дало геологу право последнего слова при вынесении решений, касавшихся разведочного бурения. Успешное применение отраженных сейсмических волн в 1920-е годы для картирования глубинных структур еще более усилило веру в антиклинальную теорию. Затем в середине 1930-х годов было найдено крупное месторождение в восточном Техасе. Открытие этого стратиграфически экранированного вместилища нефти и газа заставило буровиков и геологов понять, что обнаружение нефти требует знаний всех важнейших законов науки о Земле. Геологи-поисковики не могли больше ограничиваться разведкой складчатых структур. Они должны были разбираться в вопросах литологии, стратиграфии, палеонтологии, геохимии, минералогии, петрографии, геоморфологии и исторической геологии. Времена предпринимателей, «чующих нефть носом», миновали, и месторождения стали открывать в результате детальных исследований с использованием всех имевшихся в распоряжении научных данных.

Однако даже при наличии всех этих новых подходов поиски нефти продолжают оставаться весьма рискованным предприятием. Сегодня только

одна скважина типа «дикая кошка» из 10 оказывается перспективной на нефть, и примерно одна из 50 скважин вскрывает залежь с запасами свыше 1 млн. баррелей нефти или $1,68 \cdot 10^8 \text{ м}^3$ газа. Учитывая подобные шансы, не удивительно, что нефтяная индустрия США не способна удовлетворять энергетические потребности своего растущего населения. Геологи-разведчики должны быть осторожными оптимистами. В этой отрасли промышленности неприемлем консерватизм. Периодически появляющимся предсказаниям о том, что запасы нефти в мире истощаются, должны быть противопоставлены новые идеи, новые концепции, а также новые методы разведки. Структурное картирование открыло путь для ^{Глава 1}стратиграфического подхода — поисков¹¹ нефти в рифах, соляных куполах, под несогласиями, в зонах выклинивания пластов кто восстанию, в местах литофациальных замещений и регионального выклинивания, в дельтовых отложениях, в осадках неморского происхождения, а в конечном итоге — к использованию всех этих концепций при бурении в открытом море.

Х. Д. Хедберг [262] подытожил философию поисков нефти таким образом: «От геологической разведки можно требовать эффективного результата и быстрой с экономической точки зрения передачи месторождений в аренду или концессию лишь в регионах с общими благоприятными геологическими предпосылками. Выявление таких регионов должно базироваться на геологических предпосылках, но при этом следует опасаться проявления крайнего всезнайства, которое характерно для части геологов.

Оценка большей части регионов обычно требует проведения бурения, и зачастую в достаточно большом объеме, прежде чем будет получен логичный окончательный результат. Его достижению не должен мешать и чрезмерный геологический консерватизм. При этих условиях он никогда не окажется случайным и будет обладать преимуществом, которое дают полноценные геологические знания».

В связи с тем, что поиски нефти становятся все более трудными, от геолога требуется знание геохимии нефти. Каков состав нефти? Как она возникла и каким образом мигрировала по направлению к поверхности? Как она меняется в зависимости от глубины, температуры и давления? Можно ли использовать знания такого рода с целью облегчения поисков пригодных к разработке месторождений?

Хотя Т. Стерри Хант, канадец по рождению, был признан первым среди мировых авторитетов в области геологии нефти [454], он был к тому же ученым, обладавшим обширными познаниями, и применял химические концепции в своих исследованиях нефти. В его первом высказывании о происхождении нефти было выражено согласие с теорией Карла Бишофа, профессора химии из Бонна, которая связывала образование нефти с постепенным разложением органического вещества. Хант развил эту теорию, назвав в качестве возможных источников нефти низшие формы морских организмов [312, стр. 527]:

«Органический материал, находящийся в форме битумов в палеозойских породах Северной Америки, возник либо из морских растений, либо из

остатков морских животных. Последние, в особенности низшие формы, отличаются, но не сильно, по элементному составу от растений, и при их разложении могли легко образовываться битумы. Трансформация, благодаря которой органическое вещество могло превращаться в битумы, несколько отличалась от той, вследствие которой возникают обогащенные битуминозными компонентами каменные угли, к каковым весьма близки по составу некоторые асфальты. В настоящих нефтях сохраняется значительное количество водорода, а их происхождение связано с изменениями при условиях, еще до конца не понятых, но способствующих сохранению большей части водорода в природной комбинации».

В то время как часть геологов размышляла о происхождении нефти, другие обратили свое внимание на практическое использование геохимических знаний, в том числе на теорию углеродного коэффициента. Эта теория, которая связывает нахождение нефти в недрах с катагенезом (метаморфизмом) углей, получила последовательное развитие в конце XIX столетия в ряде статей Г. Роджерса. Однако только Дэвиду Уайту из Геологической службы США удалось четко сформулировать соответствующую концепцию в ставшей классической работе, которая была выпущена в качестве его президентского обращения к Академии наук в Вашингтоне [657].

Он показал, что нефтяные залежи в восточных районах США залегают там, где угли характеризуются устойчивым содержанием углерода (нелетучего углерода) на уровне 60%. На глубинах ниже зоны распространения углей с содержанием углерода в пределах 65—70% исчезают газовые месторождения. Эта теория впервые доказывала, что аккумуляция нефти и газа в недрах контролируется уровнем постдиагенетических изменений. Как будет показано ниже, в модифицированном виде эта идея находит применение и сегодня.

Когда бурением были охвачены западные и южные районы США, оказалось, что многие скважины, заложенные в благоприятных структурных условиях, не встречали нефти даже при наличии хороших природных резервуаров. Естественно возник вопрос: «Обусловлено ли отсутствие нефти отсутствием исходного материала?» Взгляд на битуминозные глины как на материнские породы по отношению к залежам нефти, расположенным на территории Пенсильвании, был высказан еще в 1860 г. геологом Ньюберри, находившимся на государственной службе. Позднее Ньюберри и другие подчеркивали, что в Огайо и Кентукки нефть следует искать там, где пески контактируют с черными сланцами Огайо.

Положение, что нефть происходит из битуминозных материнских пород и мигрирует в пласты-резервуары, получило полное признание в 1926 г., когда Американский нефтяной институт совместно с Геологической службой США предпринял детальные исследования с целью выработать критерии для выявления нефтематеринских толщ. За осуществление этой тяжелой задачи взялся Паркер Траск, который в конечном итоге опубликовал результаты анализов 35 000 образцов керна и шлама из нефтедобывающих районов США. Исследования Траска, однако, не увенчались разработкой метода однозначного выявления материнских пород. Тем не менее он внес большой вклад в гео-

химию осадков, с трансформацией которых связано появление продуцирующих нефть горизонтов.

Между тем исследователи-полевики все еще продолжали поиски магического «черного ящика», который бы точно указывал на скопления нефти под землей. Первую возможность прямой наземной разведки открывал патент, зарегистрированный в Германии и в США в 1929 г. под названием «Метод и прибор для обнаружения в недрах продуктивных отложений». Его изобретатель Г. Лаубмейер рассматривал углеводороды находящегося в почве газа в качестве показателя наличия нефтяных скоплений под землей. Примерно в то же самое время молодой советский физик В. А. Соколов^{Глава 1} начал работать над методами наземного поиска. В 1930 г. он в соавторстве с М. Г. Гуревичем изобрел прибор для определения радона и тория, выделяющихся при радиоактивном распаде элементов ряда урана [567]. Это привело Соколова к мысли, что если из вмещающих нефть резервуаров происходит утечка микроскопических количеств газа, это может привести к адсорбции радиоактивных газов на поверхности. Изобретенный им прибор должен обнаружить это. Он проверил свою идею на месторождениях Грозного и Баку и пришел к выводу, что находящиеся в недрах нефтеносные отложения могут быть обнаружены на поверхности. Затем Соколов совместил радиоактивное обследование с прямыми чувствительными методами анализа метана и более тяжелых углеводородов. Это привело к разработке широкой программы наземной геохимической разведки в СССР, рассчитанной на несколько последующих десятилетий.

Пионерские работы Соколова и Лаубмейера подтолкнули геохимиков в США, прежде всего Розера [502] и Хорвитца, на организацию компании, ведущей наземную разведку для нефтяных компаний, которые не имели собственного штата геохимиков. Тем временем главные нефтяные компании организовали собственные геохимические группы в составе своих исследовательских лабораторий, чтобы изучить возможности прямого поиска нефти с поверхности Земли. Эти исследования не увенчались успехом, за исключением нескольких нетипичных случаев. Однако они имели определенную ценность для региональной оценки перспектив. Методы прямого поиска с поверхности детально рассмотрены в гл. 9.

В историческом плане наземные поиски явились основным толчком для развития всех геохимических методов поисков. Вскоре геохимики поняли, что для целей поисков можно применять не только наземные, но и подземные исследования, и в наши дни гораздо шире ведутся исследования материала скважин (шлама и керна) и глубинных флюидов, чем собственно наземный поиск.

Многие успешно работавшие геологи-нефтяники обладали познаниями в области геохимии нефти. Это, естественно, помогало им принимать наиболее правильные решения при выборе участков для разведки на нефть. Одним из наиболее известных геологов-практиков прошлых лет был Уоллас Е. Пратт, который стал затем главным геологом и директором Humble Oil and Refining Company. В 1941 г. Пратт прочел ряд лекций в Канзасском университете, в которых продемонстрировал замечательную проницательность в вопросах

происхождения, миграции и аккумуляции нефти. Многие идеи, которые он выдвинул на своих лекциях, подтвердились при выполнении последующих исследовательских и изыскательских программ. Наиболее важный для того времени вывод, к которому он пришел, касался повсеместного распространения углеводородов [478]:

«Нефть — неизбежный результат происходящих в недрах фундаментальных процессов, настолько характерных, что они реализовывались в каждом последующем цикле истории Земли. Я полагаю, что нефть в недрах распространена гораздо шире и в больших количествах, чем это обычно представляют. Нефть — естественный компонент метаморфизованных пород прибрежно-морского происхождения. Породы же этого типа составляют примерно 40% всей поверхности суши на Земле. Нефть — продукт непосредственного воздействия самых обычных земных сил на обычные вещества, находящиеся в недрах».

Сегодня мы осознаем, что углеводороды присутствуют практически в любых осадочных породах, поэтому нельзя забраковать ни один из разрезов метаморфизованных отложений до тех пор, пока не оценено содержание углеводородов в нем. Реальные различия между богатыми и бедными нефтью областями носят скорее количественный, чем качественный характер.

Пратт также четко изложил положения, которые ныне рассматриваются в качестве наиболее последовательного варианта теории происхождения нефти, подчеркнув, что небольшие молекулы образуются из больших молекул в результате природного крекинга в недрах. В лекциях, прочитанных в Канзасе, он утверждал [478]: «Основными чертами эволюции нефти в земной коре в масштабах геологического времени было уменьшение молекулярных размеров при соответствующем возрастании водород-углеродного отношения. Для молодых нефтей типичной является ненасыщенность; они характеризуются дефицитом водорода и содержат в небольшом количестве газ. Это асфальтовые нефти, которые состоят из крупных и тяжелых молекул. Нефть из древних в геологическом отношении пород часто оказывается парафиновой, она сложена насыщенными молекулами, с ней обычно связан в большом объеме свободный газ. Эти факты предполагают наличие прогрессирующего природного крекинга в природной лаборатории».

Применение Праттом его геологических и геохимических взглядов в практике полевых изысканий привело к превращению Humble Oil — относительно небольшой компании — в крупнейшего производителя нефти в США.

В других странах вскоре осознали, что разведка нефти представляет собой сложную проблему, требующую точных научных знаний. Хотя СССР и отставал в отношении технологии разработки месторождений нефти, там уже был накоплен большой объем основополагающих данных по геохимии нефти и органического вещества. Отец русской геохимии В. И. Вернадский был воодушевлен идеей интенсивного развития горнодобывающей промышленности СССР. В своей книге «Очерки геохимии» [637], которая была переведена на многие языки, он подчеркивал значение органического вещества в происхождении нефти. По его мнению, на поверхности Земли нет

другой химической силы, которая действует с большим постоянством и поэтому наиболее могущественна, чем живые организмы, взятые в целом. Химический феномен биосферы прослеживается в течение всей геологической истории.

Вернадский [637] был одним из первых, кто четко сформулировал, что углеводородные газы (главным образом метан) возникают из органического вещества всех типов и могут иметь независимые от нефти источники: «Часть их в значительной мере генетически связана с нефтяными месторождениями. Это газовая фаза нефтей. Другая должна быть увязана с рассеянным органическим ^{Глава 1} веществом осадочных пород, т. е. в значительной мере имеет сложное происхождение, выражаемое схемой: морская жизнь—морской ил—осадочные породы—газы». Вернадский отвергал неорганическую (карбидную) гипотезу образования нефти: «Таким образом, если самый механизм процесса недостаточно известен и если образование нефтяных находений со многих точек зрения еще спорно, главный факт все же установлен: нефти происходят из определенных живых организмов, из живого вещества — определенного химического состава, определяющего структуру нефтей. Это фреатические тела, генезис которых имеет свое начало на земной поверхности. Нефти не ювенильные минералы». Вернадский также понимал, что общая масса нефти, рассеянной в неколлекторских породах, например в глинах, далеко превосходит ту, которая находится в виде скоплений в природных резервуарах.

В Советском Союзе в разведке нефти большое участие принимают геохимики. Хотя развитие советской нефтяной промышленности началось позднее, она добилась замечательного прогресса в последние десятилетия, а запасы нефти в СССР все еще имеют тенденцию к росту в сравнении с тенденцией к понижению, которая отмечается в 48 штатах Америки.

Во многих других странах за последнее десятилетие увеличился объем геохимических исследований и расширилось использование нефтяной геохимии в поисковых работах. Быстрое развитие методик аналитических исследований способствовало тому, что стало возможным детально изучать распределение всех типов углеводородов в осадочном бассейне. Идентификация материнских пород, корреляция нефтей, корреляция нефти с материнской породой, оценка перспективности бассейна по геохимическим данным, а также определение уровня диагенетического и постдиагенетического преобразования органического вещества вошли в практику повседневных исследований многих крупных нефтяных компаний. Даже менее крупные компании внимательно следят за применением таких методов, как газовый каротаж и анализ проб газа в стволе скважин, для оценки перспектив нефтематеринских горизонтов, а также выявления нефти в коллекторах. Весьма важным обстоятельством явилось осознание геологами-нефтяниками, что наличие благоприятной структуры или стратиграфической ловушки с удовлетворительными емкостными возможностями коллекторов не представляет ценности, если отсутствовали условия для образования и аккумуляции углеводородов. Знание особенностей формирования, миграции и аккумуляции нефти в бассейне имеет значение также и для полуколичественной оценки потенциальных ресурсов нефти.

В следующих главах излагаются основы нефтяной геохимии для геологов и показано, каким образом можно применять геохимические теории и методы для установления местонахождения новых нефте- и газоносных отложений.

Развитие геологии и газовой промышленности Узбекистана.

Таким образом, нефть, а затем в XX веке и газ довольно быстро превратились в важнейшие стратегические топливно-энергетические ресурсы и ценнейшее сырьё для химической промышленности. Продукты, получаемые из нефти и газа, используются сейчас во всех отраслях мирового хозяйства, поэтому прямое или косвенное обладание запасами и ресурсами нефти и газа, а также путями их транспортировки во многом определяет экономическое и политическое значение государств в мировом сообществе, и является «тайной пружиной мировой политики».

Нефть и газ в настоящее время добывают в интервале глубин от 200 до 8000 м на пяти континентах в самых разных ландшафтных и горно-геологических условиях - на равнинах и в горах, в жарких и арктических пустынях. Их добывают также в акваториях - из под дна морей и океанов с толщиной вод до 4000 м. Это территории шельфов и континентальных склонов.

Доказанные мировые запасы по состоянию на 2001 год составляли: нефти - 142,3 млрд. т., газа в 150,2 трлн. м³, а в России: нефти - 6,6 млрд. т., газа - 48,1 трлн. м³. Ежегодная добыча нефти составляет около 3,5 млрд. т., природного газа - 2,2 трлн. м³. Активизация и оптимизация поисково-разведочных работ ещё пока способствует опережающему возобновлению запасов нефти и газа. Кроме этого в мире существуют огромные запасы природных битумов - 300-400 млрд. т.

Становление геологии нефти и газа как научной дисциплины началось с развитием промышленной добычи нефти. С расширением фронта поисково-разведочного бурения на площадях поверхностных нефтепроявлений появились первые непродуктивные скважины, и тогда возникла потребность в обобщении результатов бурения и анализе размещения залежей нефти. На начальном этапе местоположение скважин выбиралось наугад. В США такие скважины называли «дикими кошками».

Развитие геохимии нефти и газа началось в конце XIX века и было связано с изучением вопросов происхождения нефти, нефтепроизводящих пород и изучением органического вещества (ОВ), содержащегося в осадках и осадочных породах как в рассеянных, так и в концентрированных формах. Уже в XIX веке существовало две гипотезы происхождения нефти и газа - органическая или биогенная и неорганическая или минеральная. Каждая из них имела ещё и различные варианты. Эти гипотезы и теории развиваются и в настоящее время.

Интенсивным этапом развития геологии и геохимии нефти и газа явилась середина XX века. В это время были решены многие фундаментальные проблемы, органическая гипотеза превратилась в теорию. Тем не менее, и сейчас геология, и геохимия нефти и газа решают сложные задачи, которые связаны с расширением фронта и глубин, в которых ведутся поисково-

разведочные работы. Все это ведет к накоплению большого объема новых материалов, которые часто не укладываются в рамки установившихся представлений, поэтому органическая теория постоянно совершенствуется. Развиваются и неорганические гипотезы происхождения нефти и газа. Появились также различные гибридные или смешанные концепции, и различные полигенные или дуалистические концепции происхождения нефти и газа.

Многие проблемы геологии и геохимии нефти и газа решаются и на кафедре геологии нефти и газа ЮФУ, которая вышла из авторитетной грозненской школы нефтяников.

17-

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. В задачу нефтяной геохимии входит применение химических принципов при изучении происхождения, миграции, аккумуляции и изменений нефти, а также использование этих знаний для поисков и открытия нефти, газа и родственных с ними битумов.

2. Появившаяся в конце XIX столетия теория углеродного коэффициента оказалась первой геохимической концепцией, в которой образование скоплений нефти и газа связывалось с процессами постдиагенетической трансформации. Нефтяные залежи преобразовывались в газовые в зонах, где содержание углерода в углях превышало 60%-. Газовые скопления исчезали там, где содержания углерода в углях были выше 65—70%.

3. Прямая наземная геохимическая разведка по газу, мигрирующему вертикально из нефтяных скоплений, явилась основным толчком, приведшим к появлению первых геохимических групп в крупных нефтяных компаниях.

4. Концепция происхождения нефти из органического вещества битуминозных глин с последующей миграцией в пески впервые зародилась в конце XIX столетия в умах геологов- Практиков как результат полевых наблюдений.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Owen E. W. Trek of the oil finders: A history of explorniinn for petroleum: Amer. Assoc. Petrol. Geol. Memoir 6. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 1975.

Контроль знаний модуля Введение

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите объекты изучения геохимии нефти и газа.
2. Назовите объекты изучения геологии нефти и газа.
3. Назовите цель и задачи дисциплины «геология и геохимия нефти и газа».
4. Назовите дисциплины, на которые опирается и с которыми тесно связана геология и геохимия нефти и газа.
5. С каких времён добывается и в каких целях ранее использовалась нефть?
6. С какого времени стал использоваться природный газ?

7. Какое событие принято за начало развития нефтяной промышленности, как в России, так и за рубежом?
8. Какой год считается датой начала развития нефтяной промышленности в России.
9. Сопоставьте данные по доказанным мировым запасам нефти и газ с данными по ежегодной добыче нефти, и сделайте выводы.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Объектами изучения ^{Глава 1} геохимии нефти и газа являются следующие ¹⁸два:
 - а) процессы формирования месторождений нефти и газа
 - б) условия сохранения и разрушения нефти и газа
 - в) закономерности размещения нефти и газа в земной коре
 - г) состав и свойства нефтей, газов и природных битумов
 - д) условия и процессы образования и преобразования нефти и газа
2. Объектами изучения геологии нефти и газа являются следующие три:
 - а) состав и свойства нефтей, газов и природных битумов
 - б) условия и процессы образования и преобразования нефти и газа
 - в) процессы формирования месторождений нефти и газа
 - г) условия сохранения и разрушения нефти и газа
 - д) закономерности размещения нефти и газа в земной коре
3. Нефть стала добываться для практических целей:
 - а) с библейских времён
 - б) в раннем средневековье
 - в) в позднем средневековье
4. Природный газ стал использоваться в практических целях только
 - а) в раннем средневековье
 - б) в позднем средневековье
 - в) в начале XX века
5. За начало развития нефтяной промышленности принято следующее событие:
 - а) бурение скважин вместо колодцев в местах нефтепроявлений
 - б) бурение скважин с механическим приводом станка
 - в) переработка нефти в промышленных масштабах
6. Датой рождения нефтяной промышленности в России принят следующий год:
 - а) 1855
 - б) 1864
 - в) 1859

ТЕМА №2. ЗНАЧЕНИЕ НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ.

Основные направления химической переработки природных газов

Выделяемые из газа углеводороды являются ценным сырьем для производства различных химических продуктов. Именно с этих позиций в настоящее время пересматривается концепция переработки природных газов.

При рассмотрении вариантов развития переработки природных и попутных газов на перспективу одной из основных задач является анализ состояния ^{Глава 1}эксплуатации и загрузки действующих мощностей ¹⁹по переработке газовых ресурсов и газоконденсатного сырья. При разработке перспективных прогнозов обеспечения углеводородным сырьем нефтехимической и химической промышленности следует учитывать необходимость решения следующих задач:

- более полное использование ресурсов попутного газа, как наиболее эффективного вида сырья для нефтехимии. Значительная часть этого сырья в настоящее время сжигается на факелах;

- решение проблемы транспортировки широкой фракции с легких углеводородов (ШФЛУ), в том числе для незагруженных мощностей на нефтехимических комбинатах;

- оценка потребностей в газовом сырье для производства крупнотоннажных нефтехимических продуктов: олефинов, ароматических углеводородов, метанола, сажи, мономеров для производства синтетических каучуков и других полимерных материалов;

- анализ возможностей использования газовых ресурсов для производства моторных топлив.

Многолетний опыт ряда стран, имеющих аналогичные по масштабам с Россией мощности газодобывающих предприятий (например, США и Канада), показал высокую эффективность базирования нефтехимической и химической промышленности на легких промысловых углеводородах: этане, пропане, бутане. Практически все крупные нефтегазовые компании применили такую схему переработки природного газа – извлечение этана и пропана, пиролиз легких углеводородов, производство химических продуктов и синтетических полимеров на базе газового сырья.

По современному уровню потребления химических материалов на душу населения, отставание России от других стран мира стало угрожающим. Для примера: в США на 1 чел. потребляется 148 кг пластмасс и синтетических смол, а в России - 11кг; синтетических волокон и нитей соответственно 17,7 и 0,9 кг, синтетических моющих средств 13,2 и 2,3 кг, лакокрасочных материалов - 19,2 и 3,2 кг. В настоящее время в России производится 4 кг полиэтилена на 1 чел, в то время как в Германии 25 кг, а в США – 28 кг.

В балансе конструкционных материалов доля прогрессивных пластмасс в России на порядок ниже, чем в США или других развитых странах. А ведь показатель доли пластмасс в структуре конструкционных материалов является одним из индикаторов степени развития экономики.

Остановимся несколько подробнее на основных направлениях химической переработки газообразных углеводородов, как реализованных в промышленности, так и перспективных.

В настоящее время на базе основного компонента природного газа - метана создано новое направление науки «Химия C_1 », а также группа химических производств. Проект «Эпоха метана» базируется на нескольких фундаментальных позициях, а именно, надежность и доступность сырьевой базы, технологичность и благоприятные экологические характеристики природного газа, возможность получения конечных продуктов переработки газа с приемлемыми технико-экономическими показателями.

Среди крупнотоннажных продуктов, получаемых из метана, - метанол, аммиак, ацетилен, галогенпроизводные. В свою очередь, на базе аммиака, метанола, ацетилена производятся десятки химических продуктов, таких как карбамид, формальдегид, карбамидно-формальдегидные смолы, высокооктановый компонент бензинов - метилтретбутиловый эфир, меламин и смолы на его основе, азотные удобрения и др.

В основе синтеза большинства продуктов на базе метана лежит взаимодействие метана с кислородом или водяным паром, в результате которого получается синтез-газ - смесь оксида углерода и водорода в различных пропорциях. Это направление химической переработки метана является наиболее масштабным в настоящее время.

Важной задачей, является также разработка эффективной технологии производства синтез-газа. В последние годы разработан ряд новых модификаций этого процесса с получением синтез-газа с заданными соотношениями оксида углерода и водорода. Наиболее интересные технологии разработаны датской фирмой «Халдор Топсе» (усовершенствованная паровая конверсия и сочетание неполного окисления и адиабатической конверсии), американской фирмой «Хоу-Бейкер Инжинирз Инк» (автотермический процесс), российскими учёными («Тандем-процесс»).

Необходимо подчеркнуть, что стадия получения синтез-газа наиболее капиталоемкая в процессах « C_1 -химии» и составляет 45-60% от всех капитальных затрат. В методах получения синтез-газа, предусматривающих применение кислорода, весьма велики связанные с ним эксплуатационные затраты.

Одним из перспективных направлений разработки эффективных технологий получения синтез-газа является применение керамических мембран, которые имеют и каталитический эффект. Это довольно простая и, следовательно, дешевая технология, активно разрабатываемая в США, но на сегодня не вышедшая за рамки лабораторных исследований.

На основе синтез-газа возможно получение большинства крупнотоннажных химических продуктов. Важное преимущество процессов на основе синтез-газа состоит в том, что он может быть легко переработан в более удобные для транспортировки метанол, либо смесь жидких углеводородов.

Наиболее крупными потребителями синтез-газа являются производства метанола, углеводородов по Фишеру-Тропшу процессы карбонилирования, преимущественно оксосинтез, а также синтез аммиака.

Синтез метанола на основе оксида углерода и водорода впервые в промышленном масштабе был реализован в Германии в 1923 году. Потребление метанола в мире постоянно растет, он используется как растворитель, из него получают формальдегид (на это расходуется около 50% метанола), уксусную кислоту, метил-трет-бутиловый эфир – высокооктановую добавку к автомобильным бензинам. Метанол может быть использован как моторное топливо ^{Глава 1} или как добавка к нему. На его основе можно также получать углеводородные топлива: при пропускании метанола через слой сверхвысококремнеземных синтетических (СВК) цеолитов образуется либо смесь алканов и алкенов C_5-C_{10} , с большим количеством ароматических углеводородов, либо смесь низших олефинов C_2-C_4 . Однако эти процессы ещё не нашли практического применения.

На базе синтез-газа можно получить искусственное жидкое топливо по реакции Фишера-Тропша. Этот метод был впервые реализован в 1923 г. в Германии на основе оксида углерода и водорода, получаемых из угля. С появлением на мировом рынке дешевой нефти получение искусственного жидкого топлива почти повсеместно было приостановлено. Однако в 50-х годах XX века производство моторных топлив из CO и H_2 на железных катализаторах, было организовано в ЮАР, где фирмой «Сасол» построено три комплекса общей мощностью более 4 млн. т. в год. Синтез-газ получают газификацией угля. В то же время на заводе фирмы МОСГАЗ (ЮАР) по этому же методу получают синтетическое жидкое топливо (СЖТ) из природного газа (через синтез-газ).

Установка мощностью 50 тыс. т. в год работала в Новочеркасске (Россия) с использованием кобальтового катализатора, созданного в Российской Академии Наук (чл.-корр. РАН А.Л. Липидус).

Одним из важных продуктов, получаемых на основе синтез-газа, является диметиловый эфир, который может быть использован для химических синтезов и как дизельное топливо. В связи с ужесточением требований к охране окружающей среды в большинстве стран запрещено применение в качестве антидетонационной добавки к бензинам тетраэтилсвинца. Поэтому возрастают объемы использования различных кислородсодержащих соединений в качестве высокооктановых компонентов топлив. Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), о котором мы уже упоминали, является одной из наиболее перспективных высокооктановых добавок, однако его производство сдерживается дефицитом одного из сырьевых компонентов - изобутилена и высокой стоимостью. Диметиловый эфир (ДМЭ), который также используют для повышения октанового числа автомобильных бензинов и в качестве дизельного топлива, может быть получен на базе более дешевого и доступного сырья - природного газа. На первой стадии из природного газа получают синтез-газ, на второй - метанол, на третьей - дегидратацией метанола получают диметиловый эфир. Такой трехстадийный процесс сложен и дорог. Недавно показана принципиальная возможность одностадийного получения ДМЭ из синтез-газа в

мягких условиях с высокой селективностью. ДМЭ может быть использован в качестве экологически чистого и всесезонного (не замерзающего) заменителя дизельного топлива. Технология получения ДМЭ разработана датской фирмой «Халдор Топсе». В России в Институте нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН также разработана технология производства ДМЭ. (проф. А.Я. Розовский, проф. Ю.А. Колбановский)

Большой интерес представляют следующие химические синтезы на основе синтез-газа.

Одностадийный синтез спиртов C_1 - C_4 . Их можно получить из синтез-газа на медьсодержащих катализаторах с выходом 20-70%²² при умеренных условиях. Потенциальный интерес синтез из CO и H_2 изобутанола, разработанный фирмой «БАСФ» (Германия).

- Гидроформилирование олефинов (оксосинтез) на металлокомплексных катализаторах с получением альдегидов и первичных спиртов.

- Производство уксусной кислоты карбонилированием метанола, впервые осуществленное фирмами «БАСФ» (ФРГ) и «Монсанто» (США). В г. Северодонецке (Украина) эксплуатируется модифицированный родиевый катализатор этого процесса, разработанный А.Л. Лапидусом.

- Олигомеризация этилена с оксидом углерода с получением сополимера нового класса.

- Карбонилирование пропилена в присутствии метанола с последующим дегидрированием полученного продукта и получением метилметакрилата - полупродукта для производства полиметилметакрилата.

- Окислительное карбонилирование бутадиена в присутствии металлокомплексного катализатора с получением адипиновой кислоты.

Получение этиленгликоля из синтез-газа. Это альтернативная технология обычной технологии получения этого продукта - окислением этилена с последующей гидратацией оксида этилена, так как последняя характеризуется низкой селективностью (менее 70%) и зависимостью от нефтяных источников сырья. Разработана технология фирмой «Юнион Карбайд» (США), но процесс еще не готов к промышленному внедрению из-за высокого давления, дороговизны родиевого катализатора и больших потерь при рециркуляции.

Как перспективные направления переработки синтез-газа следует отметить:

- производство винилацетата карбонилированием метилацетата;
- производство уксусного ангидрида двухстадийным методом через стадию карбонилирования метилацетата или парофазным карбонилированием диметилового эфира и метилацетата;
- производство изоцианатов и карбаматов карбонилированием нитросоединений;
- получение диметилкарбоната окислительным карбонилированием метанола;
- получение ацетальдегида карбонилированием метанола;

-получение дифенилкарбоната окислительным карбонилированием фенола.

Большой интерес представляет также переработка низших ненасыщенных углеводородов, получаемых при пиролизе или дегидрировании углеводородов природных газов, в полимерные материалы: полиолефины и пластмассы на их основе, синтетические каучуки.

Широкие возможности открываются в использовании этансодержащего газа: получение полиэтилена, этиленгликолей, винилацетата, стирола и полимеров на их основе.

Поэтому^{Глава 1} перспективы развития газоперерабатывающей отрасли в целом связаны, прежде всего, с добычей и переработкой этансодержащего газа, добываемого предприятиями ОАО «Газпром». Анализ сырьевой базы ОАО «Газпром» показывает, что имеется большой резерв для развития действующих и создания новых ГХК, использующих в качестве сырья легкие углеводороды. Все более актуальной становится задача более полного извлечения всех целевых продуктов, входящих в состав природного газа и их комплексное, рациональное и квалифицированное использование потребителями.

Перспективы развития газохимии связаны также с увеличением объемов переработки жидких углеводородов – газового конденсата.

Дальнейшее совершенствование технологии переработки газового конденсата на предприятиях ОАО «Газпром» будет быть направлено на улучшение экологических свойств автобензинов и дизельного топлива, что позволит им приблизиться к мировым стандартам. По автобензинам – это снижение содержания бензола и суммы ароматических углеводородов, уменьшение давления насыщенных паров и использование кислородсодержащих соединений. По дизельному топливу – снижение содержания сернистых и ароматических соединений, повышение цетанового числа.

Для выполнения поставленной задачи потребуется использование современных катализаторов для гидроочистки и риформинга, а также присадок различного функционального назначения.

Освоение больших запасов шельфовых месторождений природного газа невозможно без разработки коммерчески оправданной схемы транспортирования этого энергетического потенциала. Для морских месторождений эта проблема осложняется отсутствием надежных решений по сбору и подготовке газа. Возможными решениями этой задачи являются криогенное ожижение природного газа или его конверсия в жидкие углеводороды, либо метанол, непосредственно в районах добычи.

Получение моторных топлив из газа, замена жидких углеводородов, применяемых в качестве сырья в нефтехимии, на природный газ и другие источники газообразного углеводородного сырья необходимо рассматривать в перспективе как задачу по реализации части объема добываемого природного газа не в качестве топлива, а в виде готового продукта.

В России утилизация низконапорных газов, сжигаемых на факелах, не получила распространения, в то время как в зарубежных странах в этом

направлении накоплен значительный опыт. Одной из причин недостаточно высокой степени утилизации попутного газа в районах Западной Сибири являются трудности с использованием сжиженного нефтяного газа (СНГ). В настоящее время не решены вопросы широкого применения СНГ непосредственно на местах его производства, а транспорт продукции по железной дороге дорог. Создалась ситуация, когда значительные территории Западной Сибири испытывают потребность в энергоносителях, а имеющиеся ресурсы СНГ не используются в должной мере. Более того, газодобывающее предприятие платит значительные штрафы за выбросы вредных продуктов сгорания газа на факелах. Очевидно этот порочный круг может быть разорван, если одновременно с созданием установок, утилизирующих низконапорные газы, будут налажены структуры и усовершенствованы технические средства использования СНГ в быту, в коммунальных целях (котельные), в качестве моторного топлива на автотранспорте и в малой авиации.

В ближайшие годы в газовой отрасли будут появляться «выработанные» газовые и нефтегазоконденсатные месторождения. Запасы неизвлеченного газа будут исчисляться десятками, а позже и сотнями миллиардов кубических метров.

Организация рационального использования остаточных низконапорных запасов таких месторождений путем строительства непосредственно на месторождениях малотоннажных (малогабаритных) установок химического, энергетического и другого профиля позволила бы получить дополнительные объемы товарной продукции и возможно, повысить эффективность газовой отрасли в целом.

В связи с возрастающими объемами производства газовой серы необходимо форсировать работы, направленные на получение новых серосодержащих соединений (индивидуальные меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, присадки к маслам, строительные и дорожные материалы и т.п.).

Для реализации поставленных задач по развитию действующих и созданию новых газоконденсатоперерабатывающих мощностей необходимо проведение ряда мероприятий:

1. Реконструкция действующих мощностей газоконденсатоперерабатывающих предприятий с насыщением их вторичными процессами, улучшающими качество товарной продукции, повышением глубины извлечения целевых компонентов и сокращением вредных выбросов.

2. Создание газоперерабатывающих и газохимических производств на базе сырьевых ресурсов крупных газоконденсатных месторождений Западной Сибири с получением полимерной и другой химической продукции.

3. Организация строительства установок по утилизации низконапорных газов с производством фракций C_3 - C_4 , C_{5+} и товарного газа.

4. Организация производств синтетических жидких углеводородов из природного газа.

5. Расширение ассортимента серосодержащей продукции и модификаций элементарной серы на базе газовой серы Оренбургского и

Астраханского ГПЗ.

6. Снижение экологической нагрузки в районах расположения газоперерабатывающих заводов и газохимических комплексов.

7. Разработка научно-технических и организационных мероприятий, направленных на снижение капитальных затрат на вновь вводимых комплексах по переработке газа и конденсата, а также эксплуатационных затрат на действующих предприятиях. На ряде газоперерабатывающих заводов рассматриваются перспективные направления химической переработки газового и газоконденсатного сырья с получением ценных продуктов.

Глава 1

25-

Так, на Ново-Уренгойском газохимическом комплексе в настоящее время осуществляется строительство завода по выпуску полиэтилена мощностью 300 тыс. т/год. В перспективе намечено создание производства по выпуску 250 тыс.т/год метанола для поставки на Сургутский завод стабилизации конденсата (ЗСК) в качестве сырья для синтеза МТБЭ. Рассматривается вопрос о строительстве мощностей по производству 100 тыс.т/год полипропилена.

Разработан проект строительства завода по выпуску метанола в г.Архангельске мощностью около 900 тыс.т./год для экспорта в Западную Европу (проект «Метапром»). В перспективе предполагается расширение номенклатуры выпускаемой продукции (формальдегид, уксусная кислота и др).

В г. Кохтла-Ярве (Эстония) планируется реконструкция и строительство новых установок на бывшем заводе азотных удобрений ПО «Сланцехим», что позволит осуществить:

- производство метанола (450 тыс.т./год) для приоритетного использования на действующих предприятиях стран Балтии и экспорта возможного избытка в страны Северо-Западной Европы;

- карбамидов (600 тыс.т./год),

- аммиака (450 тыс.т/год).

На Сургутском заводе стабилизации конденсата для углубления переработки сырья и расширения номенклатуры вырабатываемой продукции ведется строительство установки каталитического риформинга, блока каталитической депарафинизации и гидроочистки дизельной фракции и блока гидроочистки реактивного топлива производительностью 750 тыс.т/год. Рассматривается также вопрос о создании производств по выпуску полимерной продукции и МТБЭ.

На Сосногорском ГПЗ планируется расширение номенклатуры производимого техуглерода. Разработан проект создания в составе Сосногорского ГПЗ производства полиэтилена (2 установки по 100 тыс.т./год каждая).

На Оренбургском гелиевом рассматривается увеличение выработки этана до 500 тыс.т./год, а на Оренбургском ГПЗ – производство индивидуальных меркаптанов и установка грануляция серы мощностью 350 тыс.т./год. В настоящее время Оренбургский газоперерабатывающий комплекс связан 600-километровым этанопроводом с Казанским заводом органического

синтеза и только с учетом этой кооперационной связи может быть причислен к газохимическим объектам.

Развитие Астраханского газохимического комплекса (АГХК) предусматривает создание на базе товарного газа, содержащего 4% этана, выпуск химической продукции. Одним из возможных вариантов развития АГХК является строительство завода по выпуску полистирола или полиэтилена. Однако пока этот проект не реализован.

Анализ потенциальных ресурсов ценных компонентов газового сырья и их использования для развития газохимии, показывает, что Россия располагает мощной сырьевой базой углеводородов в составе природных газов и газоконденсатов.

Переработка газового сырья в жидкие углеводороды может существенно пополнить ресурсы моторных топлив, особенно для регионов, имеющих природный газ, но удаленных от НПЗ. При освоении новых газовых месторождений, расположенных далеко от районов потребления газов, переработка углеводородных газов в жидкие углеводороды может стать серьезной альтернативой дальнему транспорту газа по газопроводам.

Газохимические производства должны стать приоритетным направлением развития газовой промышленности в России. Мировая практика показала, что наиболее высокую доходность от реализации нефтехимической продукции имеют компании, располагающие собственными сырьевыми ресурсами. Развитие газохимии даст возможность нашей стране не зависеть от изменения ситуации по ценам на природный газ на мировом рынке и получать высокие доходы от конкурентноспособной и высокоэффективной продукции.

Развитие газохимической промышленности может стать определяющим в возрождении Узбекской экономики.

ЛИТОГЕНЕЗ И ОБРАЗОВАНИЕ НЕФТИ И ГАЗА

Цель изучения – получить знания об этапах и стадиях преобразования органического вещества при литогенезе осадков и горных пород, в результате чего оно приобретает способность генерировать нефть и газ.

Задачи – изучить:

- ✓ геохимические условия и процессы, седиментации и диагенеза ОВ;
- ✓ энергетические источники преобразования первичного ОВ в диагенезе;
- ✓ компонентный состав и типы исходного и преобразованного ОВ;
- ✓ зависимость типа преобразованного ОВ от условий седиментации и диагенеза исходного ОВ;
- ✓ термобарические условия и факторы катагенеза ОВ
- ✓ вертикальную термобарическую зональность (стадийность) катагенеза ОВ и образования нефти и газа;

- ✓ термобарические условия главной зоны нефтеобразования и главной зоны газообразования;
- ✓ шкалу катагенеза ОВ.

Согласно органической теории процесс нефте- и газообразования развивается периодически, стадийно, длительно и непрерывно, имеет региональный характер и прямо связан с тектогенезом и литогенезом.

Формирование месторождений происходит в течение двух следующих этапов: нефтегазообразования и нефтегазонакопления.

Этап нефтегазообразования изучается в основном геохимией нефти и газа и разделяется на следующие три стадии: седиментогенеза ОВ, диагенеза ОВ и катагенеза ОВ. Геохимия нефти и газа – это в основном геохимия углерода, поскольку главным химическим элементом нефтей и природных горючих газов и кустобиолитов в целом является углерод. В то же время углерод является главным биогенным элементом, или основой живого вещества и ОВ осадочных пород. Кроме того, углерод в больших количествах, как в окисленных (CO , CO_2), так и в восстановленных (CH_4 и др.) формах поступает в осадочную оболочку и биосферу из мантии Земли. Поэтому для понимания сложного и до конца не изученного процесса нефте- и газообразования необходимо рассмотреть общие черты геохимии углерода.

5.1 Круговорот углерода в природе, его энергетические источники и значение для образования нефти и газа

Вместе с другими элементами и веществами углерод участвует в круговороте - повторяющихся процессах перемещения и превращения на Земле, которые имеют циклический характер. Огромные миграционные потоки углерода охватывают на нисходящей и восходящей ветви круговорота все сферы Земли от атмосферы до верхней мантии и обратно. Часть соединений углерода выходит из круговорота и при определённых условиях образует скопления, нефти, газа и твердых горючих ископаемых. Согласно органической теории происхождения нефти и газа образование УВ происходит на седиментационном цикле нисходящей ветви круговорота углерода. Образуются они за счет ОВ, формирующегося на биогенном цикле. Согласно неорганическим концепциям нефть и углеводородные газы, наоборот образуются на восходящей ветви круговорота.

В связи с этим вопрос круговорота углерода имеет большое значение для понимания процессов образования нефти и газа.

Главными движущими силами миграции углерода является геохимическая деятельность живого вещества в биосфере и глубинная геотектоническая (геодинамическая) активность Земли.

В круговороте углерода выделяются следующие циклы: биогенный, седиментационный, метаморфический, магматический и денудационный.

Биогенный или жизненный цикл протекает в биосфере (рис. 9). Движение углерода в ней происходит в основном в окисленной форме в виде углекислого газа посредством фотосинтеза. В результате углерод биосферы расходуется на образование биологической продукции, представленной ОВ. Другая часть углекислого газа поглощается гидросферой и идет на образование карбонатов.

В биосферу поступает большое количество метана из зоны катагенеза осадочных пород и более глубоких зон литосферы. Образуется метан и в биосфере при разложении ОВ. Однако он быстро окисляется, пополняя запасы углекислого газа: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Седиментационный цикл. Часть биологической продукции биосферы поступает в осадочные бассейны (ОБ), где fossilизируется, минерализуется и идет на образование карбонатных пород. Под fossilизацией понимаются все диагенетические процессы, ведущие к преобразованию и сохранению ОВ в осадке.

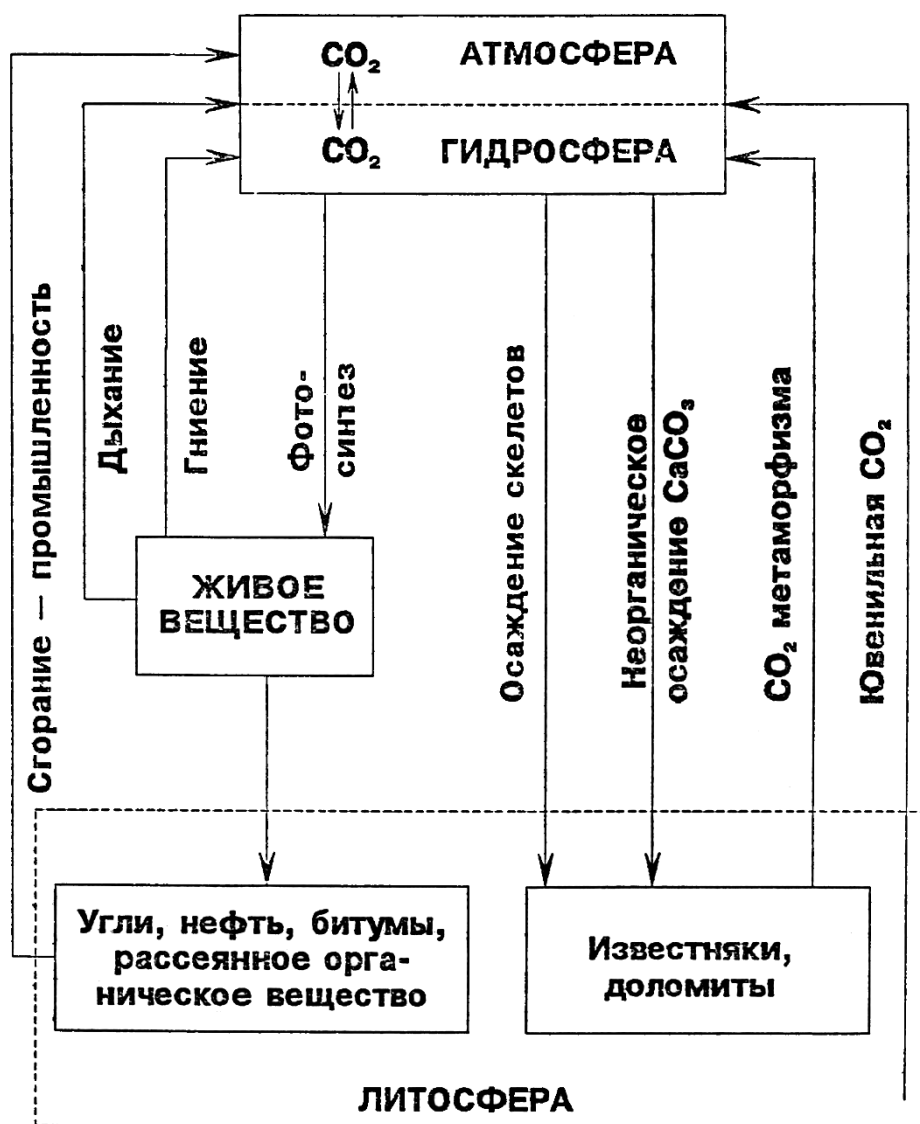


Рисунок — 9. Круговорот углерода в биосфере Земли (по Г.В. Войткевичу, В.А. Вронскому, 1996)

Таким образом, в результате седиментогенеза ОВ преобразуется и выходит из биогенного цикла в органической и неорганической форме. Органическая форма представлена в осадках и осадочных породах рассеянным и концентрированным ОВ, а неорганическая форма - карбонатами. Концентрированные формы ОВ – это залежи каустобиолитов, как угольного, так и битумного генетического ряда.

В областях восходящих тектонических движений карбонаты и преобразованное ОВ поступают в зону гипергенеза, а в областях нисходящих движений – в зону регионального метаморфизма.

Денудационный цикл. В зоне гипергенеза при денудационных процессах ОВ окисляется, а карбонаты растворяются. В обоих случаях продуктом превращения является углекислый газ, который поступает в биосферу.

Метаморфический цикл. В этом цикле ОВ превращается в углекислый газ и графит. Карбонатные породы под действием высоких температур разлагаются с образованием углекислого газа: $\text{CaCO}_3^t \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Из очагов метаморфизма углекислый газ вновь попадает в биосферу. Часть карбонатов и ОВ в зонах субдукции поступает в мантию Земли.

Магматический цикл. Углерод, прошедший предыдущие циклы круговорота, испытывает в мантии различные превращения и в виде «газового дыхания» недр вновь возвращается в земную кору и биосферу. Восходящий глубинный поток углерода представлен окисью углерода, углекислым газом, метаном и его гомологами, спиртами. Определенная часть этих компонентов имеет глубинное ювенильное происхождение.

5.2 Исходное органическое вещество осадочных пород

Живое вещество поглощает химические элементы из биосферы избирательно. Из 70 химических элементов, входящих в состав растительных и животных организмов выделяются четыре: кислород, углерод, водород и азот, то есть те же элементы, которые входят в компонентный состав нефтей.

Исходное ОВ, поступающее в осадки на седиментационном цикле круговорота углерода, образуется на континентах и в акваториях, то есть в океанах и морях. На континентах ОВ представлено в основном высшей растительностью, а в акваториях фито- и зоопланктоном, а также бентосом.

Биопродукция Земли состоит из органических и неорганических соединений. Неорганические соединения в основном представлены водой.

Органические соединения разделяются на биополимеры и биOLIPIды. Биополимеры представлены белками, нуклеиновыми кислотами, углеводами и лигнином.

Лигнин – это биоорганическое высокополимерное соединение, которое состоит из фенил-пропениловых звеньев, типа C_6C_3 , соединенных простыми эфирными связями. Лигнин образует каркасную или скелетную ткань высших растений и вызывает их одревеснение. Содержание лигнина в травах и мхах составляет от 8 до 20 %, в лиственных древесных породах достигает 20-30 %, а в хвойных породах - до 50 %.

К биополипидам относятся жиры или липиды, липоиды или жироподобные вещества и некоторые пигменты.

Пигменты – это окрашенные соединения, которые содержатся в живом веществе в небольшом количестве, но играют значительную роль в его существовании. С геохимических позиций интересны желтые пигменты - каротиноиды, зеленые – хлорофиллы, и красные гемоглобин. Эти пигменты сохраняют основные черты своей молекулярной структуры при преобразовании ОВ в процессе литогенеза и обнаруживаются в нефти. Таким образом, они представляют собой важные для геохимии нефти вещества - хемофоссилии, или бирмаркеры.

Глава 1

30-

ОВ, продуцируемое в континентальных и экваториальных экологических системах Земли, имеет различный компонентный состав. Для биопродукции континентальных систем характерно резкое преобладание углеводов и лигнина, а для океанских систем преобладание белков, углеводов и повышенное содержание липидов и липоидов. При этом лигнин в составе ОВ морского происхождения отсутствует.

Различный состав первичного ОВ морского и континентального происхождения обуславливает соответственно и различия в составе ОВ, преобразованного в диагенезе. Позже, в катагенезе это сказывается на качестве и количестве генерируемых разными типами ОВ жидких и газообразных УВ.

5.3 Седиментогенез и диагенез органического вещества

Преобразование биологической продукции биосферы или исходного ОВ начинается в седиментогенезе и завершается в диагенезе.

Диагенез – это процесс преобразования осадка в осадочную породу в результате литостатического уплотнения и физико-химического выравнивания среды. В зависимости от скорости осадконакопления зона диагенеза охватывает диапазон глубин от нескольких десятков до 200-500 м от поверхности осадка. В этом диапазоне глубин температура изменяется от 0-5 до 15-30 °С. В диагенезе формируется состав ОВ, поступающего в зону катагенеза.

Подавляющая часть - 99,0-99,1 % ежегодной биопродукции Земли полностью минерализуется на путях транспортировки к областям седиментации, а также на аэробном этапе диагенеза.

Минерализация ОВ происходит в окислительных геохимических условиях. При этом образуется вода, углекислый газ и простые легко растворимы в воде вещества: сульфат-ионы (SO_4^{2-}), аммоний (NH_4^+) и фосфат-ионы (PO_4^{3-}).

В восстановительных анаэробных условиях на стадии диагенеза одновременно с разложением исходного ОВ идут реакции синтеза, полимеризации и конденсации промежуточных продуктов его молекулярного распада. При этом ОВ сильно уменьшается в объеме и изменяется качественно.

В области континентальной седиментации анаэробные условия характерны для болот, озёр и речных долин. Здесь биологическая продукция, связанная как высшей растительностью, так и фито- и зоопланктоном

накапливается среди минеральных осадков преимущественно в концентрированной форме.

В области морской седиментации анаэробные условия существуют в относительно закрытых заливах, эпиконтинентальных морях, на континентальных склонах и шельфах. Здесь исходное ОВ представлено в основном фитопланктоном и накапливается среди минеральных осадков преимущественно в рассеянной форме.

5.4 Состав преобразованного органического вещества

31-

В областях морского осадконакопления, при преобладании восстановительных геохимических условий, формируется ОВ сапропелевого типа. Оно разделяется на следующие три фракции: битумоиды, сапропелевые кислоты и сапрогумины.

В областях континентального осадконакопления образуется ОВ гумусового типа, состоящее из четырех фракций: битумоидов, фульвовых кислот (ФК), гуминовых кислот (ГК) и гуминов.

Битумоиды представляют собой вещества, которые извлекаются из осадков и осадочных пород органическими растворителями. Иногда их называют геолипидами или битуминозными веществами (БВ). Состоят они из асфальтенов, смол и УВ масляной фракции. Главной фракцией являются асфальтены. Их количество составляет 60-70 %.

Фульвовые кислоты (ФК) - это высокомолекулярные азотсодержащие органические кислоты, растворимые в воде, минеральных кислотах, слабых растворах щелочей и органических растворителях. Воду они окрашивают в желтый или бурый цвет. Образуются ФК в результате полимеризации промежуточных продуктов разложения растительности. Их молекулярная структура состоит из алифатических и ароматических группировок, являющихся остатками углеводных и аминокислотных компонентов ОВ. Кислотная природа ФК обусловлена наличием карбоксильных и фенолгидроксильных функциональных групп. Молекулярный вес фульвокислот колеблется от 200 до 50'000.

Гуминовые кислоты (ГК) – это темноокрашенные высокомолекулярные азотсодержащие органические кислоты циклического строения. Они являются продуктом конденсации фульвокислот, которые можно рассматривать как незрелые ГК. Молекулярный вес ГК лежит в пределах от 1'000 до 100'000. Они очень слабо растворяются в воде и не растворяются в минеральных кислотах, но хорошо растворяются в слабых растворах щелочей. Основу ГК составляют разнообразные ароматические, гетероциклические и алифатические группировки, а также до 15 видов функциональных групп, среди которых выделяются кислые: карбоксильные ($-\text{COOH}$) и фенолгидроксильные ($-\text{OH}$) группы.

ГК широко распространены в ОВ осадков и молодых осадочных пород континентального происхождения, торфах и бурых углях. В землистых разностях бурых углей их содержание достигает 80 и более %, а в блестящих

разностях, по мере развития процесса углефикации их содержание снижается уже до 10 %. ГК составляют основу почвенного гумуса, и тем самым обуславливают плодородие почв.

ФК и ГК содержатся в морских осадках, куда они поступают с речным стоком.

Сапропелевые кислоты (сапрогуминовые кислоты) – это аналоги гуминовых кислот, образующиеся в морских осадках при преобразовании остатков планктона. В отличие от ГК, сапропелевые кислоты имеют в основном алициклическое строение, повышенное содержание водорода, а также - азота и летучих веществ.^{Глава 1}

32-

Гумины и сапрогумины – это фракции соответственно ГК и сапрогуминовых кислот. Они нерастворимы в воде, водном растворе щелочей и минеральных кислот и занимают промежуточное положение между гуминовыми и сапрогуминовыми кислотами и нерастворимым ОВ. Это продукты конденсации соответственно ГК и сапрогуминовых кислот.

Таким образом, ОВ преобразуемое на разных подстадиях диагенеза отличается степенью конденсации и ароматизации молекулярных структур и, следовательно, насыщенностью их водородом, а также отличается количеством кислородсодержащих и других функциональных групп. Пути преобразования ОВ в процессе седиментогенеза и диагенеза показаны на **рисунке 10**.

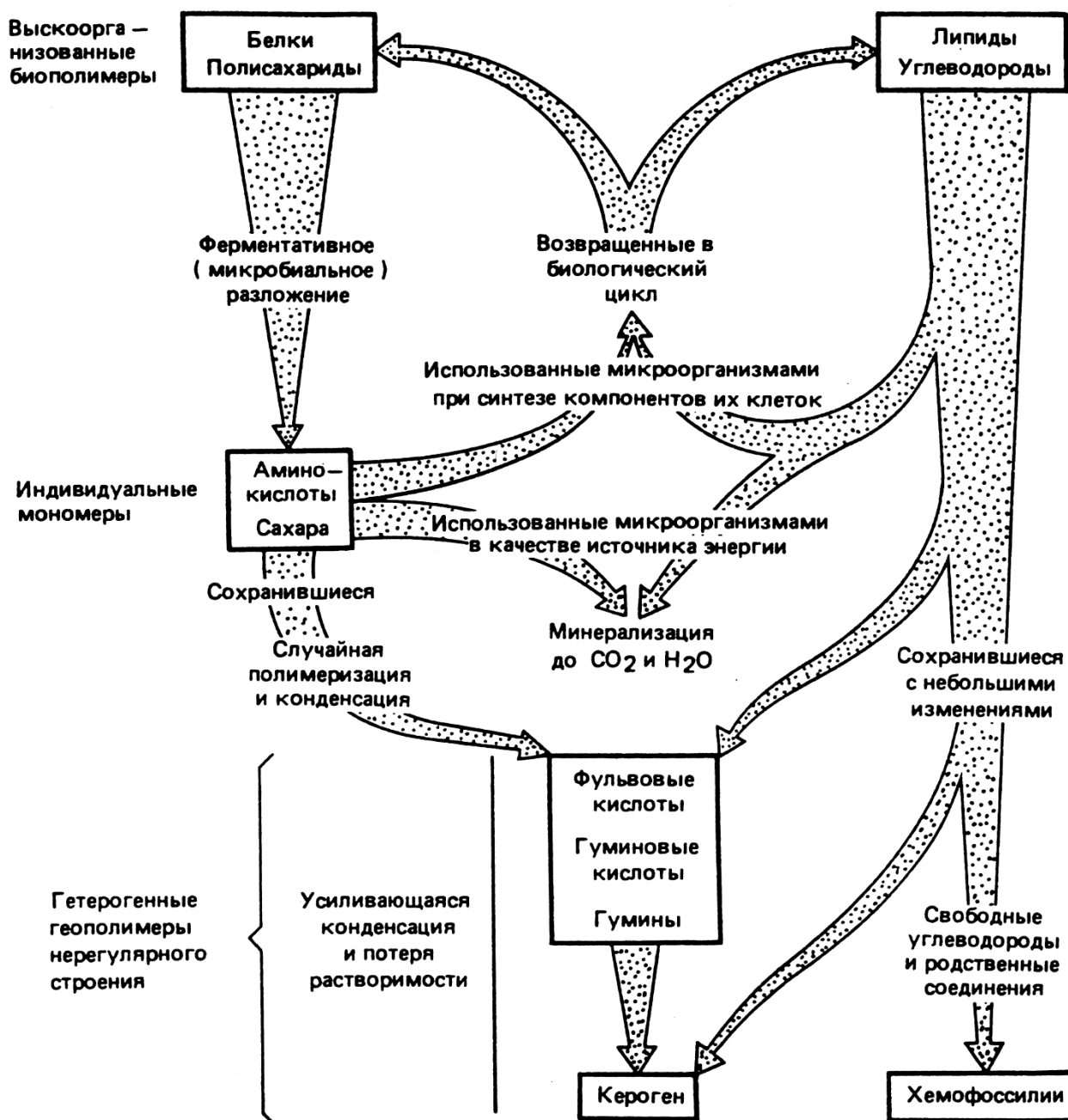


Рисунок - 2. Пути преобразования органического вещества в процессе седиментации и диагенеза (по В.И. Ермакову и др., 1990)

Генетические и геохимические типы нерастворимого органического вещества

На подстадии протокатагенеза, которая развивается после диагенеза и предшествует катагенезу, происходит конденсация и укрупнение молекул гуминовых и сапрогуминовых кислот и веществ. В результате они переходят в новую форму ОВ – кероген или нерастворимое ОВ (НОВ).

Кероген – это нерастворимая в органических растворителях, кислотах и щелочах, фракция ОВ. Её доля в ОВ осадочных пород составляет 80-90 %. Другая часть ОВ осадочных пород приходится на битумоиды.

Рассеянные формы керогена или НОВ прочно связаны с минеральной частью породы и отделяются от неё методом обогащения. При этом последовательно используют соляную и плавиковую (фтористоводородную -

HF кислоту). Концентрат керогена представляет собой порошок коричневого или черного цвета, напоминающий растворимый кофе.

Классификации НОВ. НОВ или кероген классифицируется по разным принципам: 1) по условиям седиментации; 2) по фациально-генетическим признакам; 3) в зависимости от вклада в состав ОВ различных исходных молекулярных структур живого вещества (ЖВ); 4) в зависимости от изменения атомных отношений водорода к углероду (H/C) и кислорода к углероду (O/C) и другим принципам.

1. В классификации ОВ по условиям седиментации выделяется автохтонное и ^{Глава 1} аллохтонное ОВ. Автохтонное ОВ образуется за счет биопродукции живого вещества той же среды, в которой формируется осадок, а аллохтонное ОВ формируется за счет биопродукции, поступающей в бассейн седиментации из другой среды. Например, в морских бассейнах аллохтонным является гумусовое ОВ, которое поступает с континентов с речным стоком и эоловыми выносами.

2. В классификации ОВ по фациально-генетическим признакам выделяется: сапропелевое, гумусовое, смешанное (сапропелево-гумусовое или гумусово-сапропелевое) и липтобиолитовое ОВ.

Сапропелевое ОВ образуется в областях морской седиментации и связано с преобразованием бактериями фито- и зоопланктона, а также бентоса. Молекулярные структуры ОВ этого типа возникают, главным образом, за счет липидов и аминокислот.

Гумусовое ОВ генетически связано с высшими растениями. Образуется оно в основном за счет углеводов и лигнина.

Липтобиолитовое ОВ как и гумусовое связано с высшими растениями, но образовано оно геохимически устойчивыми веществами высших растений – восками, смолами, кутикулой и пробковой тканью. Липтобиолитовое ОВ сильно отличается по химическому составу от остальной части гумусового ОВ и лежит ближе к сапропелевому ОВ. Однако оно мало распространено в природе и выделяется среди концентрированных форм ОВ.

3. В классификации ОВ в зависимости от вклада в его состав различных исходных биохимических структур ЖВ, Н.Б. Вассоевич и др. выделили алиновое и арконовое типы. Алиновое ОВ в этой классификации соответствует сапропелевому типу, а арконовое ОВ - гумусовому типу.

При этом алиновое ОВ делится на два подтипа: алфиновое и амикагиновое.

В основе алфинового ОВ лежат липиды, поэтому оно характеризуется наличием длинных алифатических цепей. ОВ этого подтипа характерно для горючих сланцев.

В основе амикагинового или алцинового ОВ лежат углеводно-аминокислотные комплексы. Это фитопланктонное ОВ, подвергшееся бактериальной переработке. Оно характерно для материковых окраин.

В основе арконового или аренового ОВ, находятся лигнино-целлюлозные молекулярные структуры высших растений, потому оно состоит в основном из конденсированных аренов.

4. В геохимической классификации ОВ зависимости от изменения атомных отношений водорода к углероду (Н/С) и кислорода к углероду (О/С) выделяется три геохимических типа керогена: I, II и III. Эта геохимическая классификация составлена Б. Тиссо, Д. Вельте (1981). Она широко используется зарубежом, а в последнее время и в России.

Кероген I типа имеет очень высокое содержание водорода, отношение Н/С достигает 1,8, и низкое содержание кислорода, отношение О/С менее 0,1. Кероген I типа сопоставим с алфиновым ОВ.

Кероген II типа имеет достаточно высокое содержание водорода и повышенное содержание кислорода. Он широко распространён среди нефтепроизводящих пород и сопоставим с амикагиновым ОВ.

Кероген III типа содержит мало водорода, отношение Н/С менее 1,0, и много кислорода, отношение О/С лежит в пределах 0,2-0,3. Кероген этого типа накапливается преимущественно в осадках прибрежно-морских и озёрных бассейнов, вблизи от источников сноса терригенного материала и сопоставим с гумусовым или арконовым ОВ.

*Концентрации органического вещества
в осадочных породах разных формаций*

По степени концентрации ОВ осадочных пород подразделяется на три группы: концентрированное (КОВ), полуконцентрированное (ПКОВ) и рассеянное (РОВ).

КОВ содержит более 50 % ОВ. К этой группе относятся угли, торф и некоторые горючие сланцы.

ПКОВ содержит от 20 до 50 % ОВ. Это – горючие и углистые сланцы.

РОВ в начале мезокатагенеза содержит менее 20 % ОВ или менее 15 % $C_{орг}$.

О.К. Баженова и др. (2004) за границу между РОВ и КОВ принимают содержание $C_{орг} = 2,5$ %. Эта величина в четыре раза выше среднего содержания органического углерода в стратисфере, установленного В.А. Успенским и подтвержденного Н.Б. Вассоевичем (0,58 %).

В. Тиссо, Д. Вельте (1978), Дж. Хант (1979), Б. Томас (1983) и другие содержание $C_{орг}$ в осадочных породах характеризуют следующим образом, в процентах: до 0,5 – ничтожное, 0,5-1,0 – низкое, 1,0-1,5 – среднее, 1,5-2,0 – высокое, 2-4 очень высокое и более 4,0 – превосходное.

По данным Н.Б. Вассоевича, Н.Н. Корниловой и В.В. Чернышева среднее содержание органического углерода в процентах от массы породы составляет: в ископаемых углях – 67, горючих сланцах – 16,5, доманикитах и баженитах – 6, глинах – 0,9, алевролитах – 0,45, песчаниках и известняках – 0,2, солях, сульфатах – 0,1. Среднее содержание $C_{орг}$ в стратисфере – 0,58 %.

*Формы нахождения органического вещества,
фациальные условия формирования и формационный состав основных
нефте- и газообразующих осадочных пород*

Рассеянные формы нерастворимого ОВ присутствуют в породе в виде включений, которые представлены следующими формами:

1) детритом с размерами от 1,0 до 0,5 мм; 2) мельчайшими, до 0,5 мм, обломками растительных тканей, сохранившими первичные признаки растений; 3) наиболее мелкими частицами, тесно связанными с минеральной компонентой пород и не сохранившими форменных элементов; и 4) мельчайшими бесструктурными частицами, находящимися в осадочных породах в сорбированном состоянии.

Бесструктурные частицы представлены альгинитом и сорбомикстинитом, которые являются основными микрокомпонентами ОВ сапропелевого типа.

Концентрированные формы ОВ находятся в породе в следующем виде:

1) угольных пластов, имеющих толщину более 1 м; 2) слоев, от 1 см до 1 м; 3) прослоев, от 1 до 10 мм; 4) линз, толщиной более 5 мм и шириной от 1 см до 1 м; 5) линзовидных включений, толщиной от 1 до 5 мм и шириной от 2 до 10 мм; и 6) форменных элементов, отличающихся высокой степенью сохранности - это остатки веток, древесины, листьев и корневых систем.

Водорастворённое ОВ. Оно находится в подземных водах в разнообразных формах - ионной, молекулярной, коллоидной, а также в виде микроэмульсий и представлено широким спектром органических веществ: фульвовыми, гуминовыми, сапропелевыми, карбоновыми кислотами и их солями. В меньших количествах в подземных водах содержатся серо-, азот- и фосфорсодержащие соединения, углеводы, аминокислоты, спирты, УВ, смолы, фенолы и другие вещества.

Рассеянное ОВ сапропелевого типа формируется в глинистых и карбонатно-глинистых осадках, преимущественно в слабовосстановительных и восстановительных геохимических условиях подводных континентальных окраин, для которых характерна высокая биопродуктивность фито- и зоопланктона. Это относительно глубоководные эпиконтинентальные моря, континентальные склоны, и шельфы.

Полуконцентрированное и концентрированное ОВ сапропелевого типа, характерное для горючих сланцев, сапропелитовых углей и доманикитов формируется в бассейнах осадконакопления платформенного типа с восстановительными и резко восстановительными геохимическими условиями: 1) в пресноводных озерах; 2) во внутриконтинентальных морях; 3) в заливах и фиордах, лагунах и больших лиманах; 4) в открытых морских бассейнах во время медленных региональных трансгрессий в очень тонких сланценосных отложениях, но имеющих большое площадное распространение; 5) на заливных низменных равнинах. Для данных условий характерны высокая биопродуктивность планктона и формирование карбонатных пород - известняков, мергелей и мергелистых глин, а также глинисто-кремнистых пород.

Концентрированное ОВ гумусового типа характерно для континентальных сероцветных песчано-глинистых и переходных угленосных и субугленосных формаций, которые формируются в условиях торфяных болот: а) верховых на водоразделах; б) переходных на речных террасах и в) низинных

в поймах, а также в условиях дельт, низменных заболоченных приморских равнин, речных долин, озер.

Катагенез органического вещества и его факторы

В широком понимании катагенез – это процесс изменения осадочных пород и отдельных их частей: рассеянного ОВ, минералов, флюидов и пустотного пространства после завершения диагенеза и до начала метаморфизма. Катагенез развивается при увеличении глубины погружения пород в осадочном бассейне (ОБ) и воздействии возрастающей температуры в интервале от 15-30 до 300 °С. Таким образом, понятие «катагенез» соответствует понятию «эпигенез».

На стадии катагенеза реализуется потенциальная возможность ОВ осадочных пород производить нефть и газ и начинается их эмиграция в породы-коллекторы.

Генерация УВ происходит в результате глубокой и закономерной внутримолекулярной перестройки ОВ, которая заключается в дальнейшей его конденсации, ароматизации и карбонизации при воздействии температуры и других факторов катагенеза. Эти преобразования сопровождаются потерей ОВ периферийных алкильных цепей, отдельных циклов и различных функциональных групп, содержащих гетероатомы. При этом образуются жидкие продукты в виде битумоидов и большое количество газообразных веществ: метана, углекислого газа, аммиака, азота и сероводорода.

Газы образуются в различных количествах на всех стадиях преобразования ОВ. Однако доля биохимического метана составляет всего около 10 % в объеме, который образуется из рассеянного ОВ при температурах до 200 °С (Дж. Хант, 1982).

Таким образом, в катагенезе происходит постепенное упорядочение молекулярной структуры керогена вплоть до образования в конце катагенеза – начале метаморфизма гексагонально-слоистой структуры графита. В результате масса ОВ значительно уменьшается и ОВ полностью реализует свой генерационный потенциал. В общем, процесс катагенеза ОВ представляет собой термическую деструкцию, при которой происходит выделение летучих веществ, то есть твердая фаза начинает выделять жидкие и газообразные продукты. При этом общий объем ОВ в породе сильно увеличивается.

Главным фактором катагенеза ОВ является температура, включая его динамокатагенез, затем следуют каталитические свойства вмещающих пород, время и пластовое давление. Давление как фактор катагенеза оказывает противодействие температуре.

5.9 Шкала градаций катагенеза органического вещества

В настоящее время широко известна шкала градаций катагенеза осадочных образований, составленная Н.Б. Вассоевичем, А.Э. Конторовичем, Н.В. Лопатиным и другими исследователями в 1976 году (рис. 11).

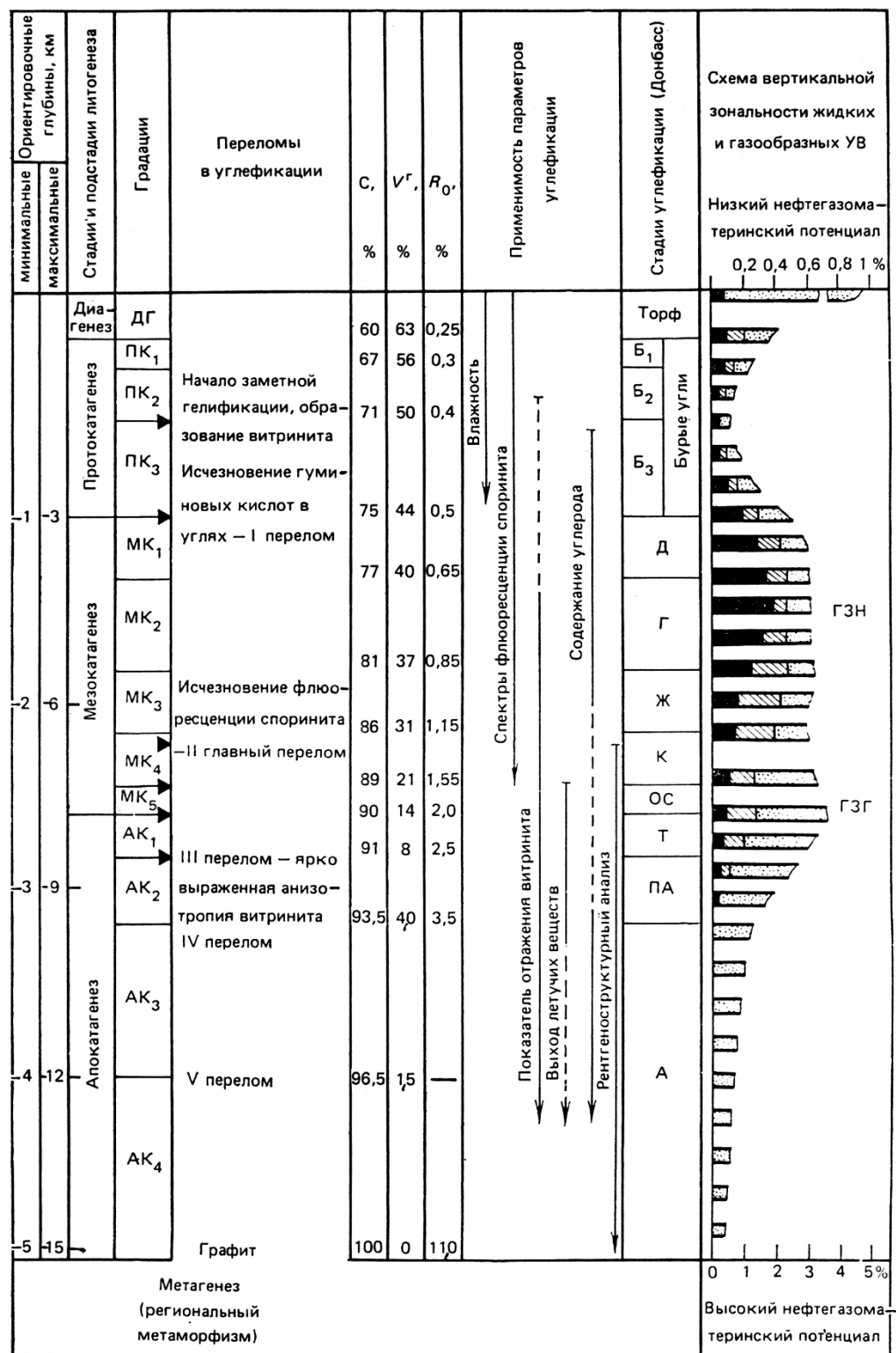


Рисунок 11 - Шкала градаций катагенеза осадочных образований и её сопоставление со степенями углефикации с упрощением (по Н.Б. Вассоевичу, А.Э. Конторовичу, Н.В. Лопатину и др., 1976)
1 – нефть; 2 – жирный газ; 3 – метан

На этой шкале выделяются три подстадии катагенеза: протокатагенетическая (ПК), мезокатагенетическая (МК) и апокатагенетическая (АК). Эти подстадии разделены на ряд градаций: ПК – на три, МК – на пять, АК – на четыре.

Каждая подстадия и градация катагенеза соответствует определённому процентному содержанию ряда показателей: углерода (С); выхода летучих веществ (V^r); показателю отражательной способности витринита в масляной среде (R_o), и определенной стадии углефикации углей.

Стадии углефикации характеризуются изменением марок углей от бурых до антрацита, которые обозначены на шкале соответствующими индексами: B_1 – бурые мягкие, B_2 – бурые матовые, B_3 – бурые блестящие, Д (длиннопламенные), Г (газовые), Ж (жирные), К (коксовые), ОС (отощённо-спекающиеся), Т (тощие), ПА (полуантрациты), А (антрациты).

Начало катагенеза характеризуется исчезновением гуминовых кислот, которые переходят в нерастворимую форму ОВ, и соответственно появлением витринита, который является одним из наиболее распространённых микрокомпонентов ОВ гумусового типа и углей, и почти всегда в виде детрита содержится и в рассеянном ОВ смешанного происхождения. Кроме того, он обладает наибольшим блеском и геохимической устойчивостью по сравнению с другими микрокомпонентами ОВ.

Установлено, что при воздействии на витринит температуры, в результате углефикации, происходит закономерное увеличение его отражательной способности. На этом основании для различных значений были вычислены соответствующие значения палеотемператур. Таким образом, отражательная способность витринита (ОСВ) стала использоваться как «максимальный палеотермометр».

В практике исследований используется относительное значение ОСВ, выраженное в процентах, которое обозначают символом «R». Значения ОСВ получают при сравнении с эталоном данных, полученных на полированной поверхности витринита в масляной (R_o) или воздушной (R_a) среде.

По показателям ОСВ определяют степень катагенетического преобразования ОВ и выделяют подстадии и градации катагенеза.

В начале катагенеза содержание углерода в ОВ составляет 60 %, выход летучих веществ 63 % и ОСВ, R_o – 0,25 %. С повышением уровня катагенетической превращенности ОВ, от одной градации к другой, содержание углерода и ОСВ, R_o растет, а выход летучих веществ падает. При этом на границе катагенеза и регионального метаморфизма ОВ полностью реализует свой нефтегазовый потенциал и превращается в органический графит. Соответственно содержание углерода в ОВ достигает 100 %, выход летучих веществ становится равным нулю.

На шкале показаны главные зоны нефтеобразования (ГЗН) и газообразования (ГЗГ). Они выделяются по интенсивности генерации жидких и газообразных УВ.

В целом, процесс эволюции ОВ протекает как во времени, так и в пространстве неравномерно, импульсивно, с различным соотношением объемов образующихся жидких и газообразных продуктов диагенеза и катагенеза. Всё это предопределило приуроченность генерации наибольших объемов жидких и газообразных УВ к определенным глубинным зонам, существующим в разрезе осадочных пород. При этом газы в разных объемах образуются на всех стадиях литогенеза (см. **рис. 11**).

Вертикальная геохимическая или термобарическая зональность процесса нефте- и газообразования

Смену фазового состояния УВ с глубиной предсказал в 1915 году Д. Уайт, связавший зависимость распределения нефти и углеводородных газов от величины углеродного коэффициента или степени метаморфизма углей.

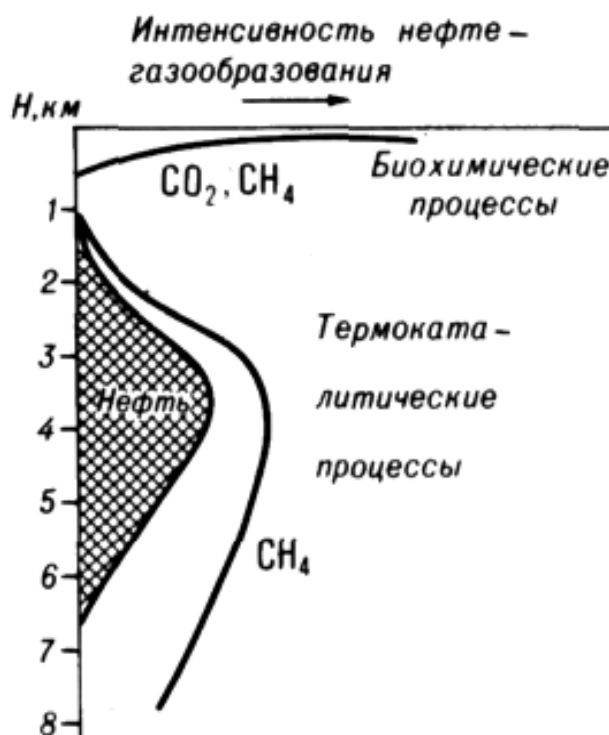
В 1948 году В.А. Соколов установил, что интенсивность и направленность процессов образования УВ в разрезе осадочного чехла значительно ^{Глава 1}меняется и подчиняется геохимической зональности, связанной с изменением давления и температуры в разрезе осадочного чехла (рис. 12).

В связи с этим он выделил четыре геохимические зоны: 1) биохимическую, 2) переходную, 3) термокаталитическую и 4) газовую.

1. Биохимическая зона располагается на глубине до 150 м и производит в основном углекислый газ и метан, а также другие газы (H_2 , H_2S , NH_3 , N_2) и некоторое количество битумоидов. Это зона диагенеза, где главным фактором преобразования ОВ является геохимическая деятельность микроорганизмов.

2. Переходная зона лежит на глубинах от 150 до 1000-1500 м и характеризуется минимумом интенсивности образования УВ. Это зона протокатагенеза. Минимумом нефтегазообразования здесь связан с тем, что первичное биогенное ОВ завершает свое преобразование под воздействием микроорганизмов и переходит в новую, нерастворимую форму. Главным фактором дальнейшего его преобразования является температура, которая в переходной зоне ещё недостаточно высокая.

Рисунок - 12. Принципиальная схема вертикальной геохимической зональности образования углеводородов в стратиффере (по В.А. Соколову)



3) Термокаталитическая зона располагается на глубинах от 1000-1500 до 6000 м и характеризуется образованием жидких УВ и жирных газов. Это зона мезокатагенеза.

4) Газовая зона находится на глубинах свыше 6000 м. В ней образуется только метан.

Положение и названия этих зон В.А. Соколов уточнил в 1966 году. Современные фактические данные в принципе подтверждают схему геохимической зональности, или стадийности процесса нефте- и газообразования В.А. Соколова.

Таким образом, под вертикальной зональностью, или стадийностью процесса нефте- и газообразования понимается закономерное изменение интенсивности и фазового состояния УВ в процессе их генерации, в зависимости от ^{Глава I}изменения геохимических и термобарических условий в нефтегазопроизводящих породах на разных глубинах разреза стратисферы.

В 60-х годах схема вертикальной геохимической зональности нефте- и газообразования уточнялась многими геологами (И.И. Аммосовым, Н.Б. Вассоевичем, В.С. Вышемирским, А.А. Геодекяном, А.Э. Конторовичем, Н.В. Лопатиным, О.А. Радченко, В.А. Соколовым, К. Ландесом и другими). При этом изучалась зональность размещения УВ различного фазового состояния в разрезе осадочного чехла, различных НГБ.

В результате было установлено, что в мезокатагенезе проявляется этап резкого образования жидких УВ. В 1967 году Н.Б. Вассоевич назвал этот этап главной фазой нефтеобразования (ГФН). Это понятие в России стало популярным, а зарубежные исследователи называли ГФН нефтяным окном.

По Н.Б. Вассоевичу (1967) ГФН - это этап в геохимической истории погружающейся осадочной толщи, находящейся на глубинах примерно 2-4 км и при температуре от 80 до 150 °С, на котором потенциально нефтематеринские породы реализуют свой нефтепроизводящий потенциал. Позже, интервал разреза осадочных пород, в котором проявляется главная фаза нефтеобразования, Н.Б. Вассоевич назвал главной зоной нефтеобразования (ГЗН).

Преобразование рассеянного ОВ начинается и завершается метанообразованием. Второй, после биохимического, и более значительный этап газообразования происходит на больших глубинах на границе мезо- и апокатагенеза (см. рис. 1). Этот этап превращения ОВ был назван С.Г. Неручевым (1973) главной фазой газообразования (ГФГ), а интервал разреза осадочных пород, в котором она проявляется, определена как главная зона газообразования (ГЗГ). Глубинам проявления ГФГ соответствуют более жёсткие термобарические условия.

Таким образом, ГФН и ГФГ подчёркивают временную составляющую, а ГЗН и ГЗГ пространственную составляющую процесса нефте- и газообразования.

По представлениям Н.А. Еременко, С.Г. Неручева, 1968; Н.А. Еременко, Г.В. Чилингара, 1996 и др. ГЗН и ГЗГ соответствуют зонам наибольшей эмиграции нефти и газа из производящих пород, а не зонам образования нефти и газа, поскольку интервалы температур выше 100 °С являются наиболее благоприятными для десорбции УВ от производящего ОВ и минеральной части породы.

Ряд геологов-нефтяников вообще не поддержал идею выделения главных фаз и зон нефте- и газообразования, не видя в ней универсального характера (А.А. Бакиров и др., 1982). Всё это говорит о том, что процессы образования нефти и газа являются многофакторными и зависят от региональных условий. Поэтому они должны изучаться с учётом истории геологического развития каждого региона в отдельности.

В настоящее время известно, что особенности проявления вертикальной геохимической зональности нефте- и газообразования зависят от следующих факторов: геотектонических условий и проявления тектоно- и флюидодинамики, ^{Глава 1} генетического типа ОВ, геотермического ⁴²градиента и времени воздействия различных температур и давлений на нефтегазопроизводящие породы и других.

Характеристика главных зон нефте- и газообразования

Главная зона нефтегазообразования лежит пределах градаций МК₁ (Д) – МК₂ (Г), которым соответствует температура от 80-90 до 150-160 °С, ОСВ (R₀) изменяется от 0,5 до 0,85 %.

Глубины ГЗН в разрезах осадочных толщ зависят от геотектонических условий, скорости погружения потенциально нефтепроизводящих пород, и лежат в платформенных условиях на отметках от 1,5 до 3,5 км, а в глубоких впадинах платформ и в альпийских прогибах на отметках от 3,5 до 7,5 км.

Генерация нефти и газа создает в нефтепроизводящей породе аномально высокое поровое давление, превышающее на 10-20 МПа нормальное гидростатическое давление. Это аномально высокое давление является источником энергии для эмиграции нефти и газа.

В конце градации МК₂ при температуре около 150-160 °С происходит исчерпание полимерлипидных молекулярных структур ОВ. Это приводит к достаточно резкому прекращению процесса нефтеобразования.

В пределах главной зоны газообразования температура изменяется от 160-170 до 250-260 °С. Показатель ОСВ (R₀) растёт от 0,85 до 3,5 %. В ГЗГ образуется метана больше, чем на всех предыдущих подстадиях катагенеза, и он становится основным газовым компонентом.

ГЗГ развивается в породах, содержащих любые генетические типы ОВ не постепенно, а импульсивно. При этом в интервале градаций от МК₃ до АК₂ включительно проявляется два максимума газообразования.

Первый максимум газообразования проявляется в пределах градации МК₃ и представляет собой зону генерации жирных газов или первичных газоконденсатных систем. Интенсивность генерации УВ здесь выше у сапропелевого ОВ по сравнению с гумусовым. Помимо метана в составе газов присутствует большое количество его гомологов и низкокипящих нефтяных УВ. Второй максимум газообразования проявляется в пределах градаций МК₅–АК₂ и представляет собой зону генерации сухих газов (метана). Интенсивность генерации метана здесь выше у гумусового ОВ по сравнению с сапропелевым ОВ.

В зависимости от геотектонических условий и скорости погружения газопроизводящих пород, ГЗГ фиксируется на глубинах от 3,5 до 7,5 км на платформах и от 7 до 17 км в глубоких впадинах платформ, в альпийских краевых и межгорных прогибах.

Нефте- и газоматеринский потенциал осадочных пород

Осадочные породы, содержащие ОВ, которое в катагенезе способно генерировать нефть^{Глава 1} и (или) газ, в количествах, достаточных для формирования при благоприятных условиях промышленных скоплений УВ являются нефте- и (или) газоматеринскими.

Основным показателем продуцирующих свойств пород служит удельная газо- и битумогенерация в единицах массы или объема. Удельный нефтематеринский потенциал определяется количеством нефти в миллиграммах на 1 г породы или в килограммах на 1 т (1 м^3) породы, которое может образоваться за всё время её нахождения в зоне катагенеза. Газоматеринский потенциал оценивается количеством газа в кубических метрах на 1 т или 1 м^3 породы. Масштабы генерации УВ определяются генетическим типом, степенью катагенетического преобразования и концентрацией ОВ в породе.

В настоящее время за минимальную концентрацию ОВ, способную обеспечить промышленную нефтеносность, принимают 0,4-0,5 % для глинистых пород и 0,1-0,2 % для карбонатных пород, при их достаточной толщине (Б.А. Соколов и др. 1998).

Б. Тиссо и Д. Вельте (1981) оценивают и классифицируют нефтематеринские породы по величине генетического потенциала в килограммах на тонну или в миллиграммах на грамм следующим образом: менее 2 – порода, не производящая нефть, но обладающая небольшим газовым потенциалом; 2-6 нефтематеринская порода с умеренным потенциалом; более 6 – нефтематеринская порода с высоким потенциалом.

Иногда отмечают очень высокие значения генетического потенциала (более 100 кг/т или мг/г). Такая порода имеет очень высокие концентрации ОВ I или II типа и является превосходной нефтепроизводящей породой при нахождении в ГЗН, либо является горючим сланцем при глубине погружения, не достигающей ГЗН.

Нефтематеринские породы имеют три стадии развития: потенциально нефтематеринскую, нефтепроизводящую и постнефтематеринскую.

5.13. Контроль знаний модуля 1_5

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите движущие силы и циклы круговорота углерода.
2. На каком цикле круговорота углерода происходит образование нефти и газа?

3. В чем состоит избирательная геохимическая деятельность биосферы?
4. Назовите основные типы продукции биосферы на континентах и акваториях и её компонентный химический состав.
5. В каких геолого-геохимических условиях происходит накопление наибольших концентраций органического вещества (ОВ)?
6. Что понимается под фоссилизацией ОВ?
7. Какие процессы идут одновременно с разложением ОВ при его фоссилизации?
8. Назовите фракционный состав ОВ, образующегося на стадии диагенеза.^{Глава 1}
9. Назовите фракционный состав битумоидов.
10. Какая фракция ОВ преобладает в составе пород на стадии катагенеза?
11. В каких фациально-геохимических условиях образуется ОВ сапропелевого и гумусового типа?
12. Как разделяется ОВ по степени концентрации в осадочных породах?
13. В чем сущность катагенного преобразования ОВ?
14. Назовите главные факторы катагенеза ОВ?
15. Назовите основные критерии оценки степени катагенеза ОВ?
16. Охарактеризуйте геотермические условия главной зоной нефтеобразования и главной зоны газообразования?
17. Какова минимальная концентрация рассеянного ОВ в породе, которая может обеспечить промышленную нефтеносность при достаточном объеме этой породы?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Главными движущими силами круговорота углерода являются два следующих фактора:

а – геохимическая деятельность биосферы;	б – флюидодинамика;
в – геодинамическая активность Земли;	г – диагенез органического вещества
д – катагенез органического вещества	е - высокая подвижность углерода
- 2 Круговорот углерода распадается на следующие шесть циклов:

а – диагенетический	б – биогенный;	в. —
г – денудационный;	д – гипергенный;	е —
ж – катагенный;	з – магматический	и —
- 3 Образование нефти и газа согласно органической теории происходит на следующем цикле круговорота углерода:

а – биогенном	б – седиментационном	в – катагенном
г – денудационном	д – гипергенном	е - метаморфическом
- 4 Избирательная геохимическая деятельность биосферы состоит:

а – фотосинтезе ОВ; б – усвоении биогенных элементов;
в – усвоении гетероэлементов.

5 В составе продукции континентального сектора биосферы среди биоорганических соединений резко преобладают две группы веществ:

а – углеводы; б – липиды; в – лигнин;
г – белки; д – гумины е - фульвокислоты

6 Фоссилизация отмершего ОВ это:

а – все процессы химических изменений организмов при их захоронении в осадках

б – окаменение ОВ

в – ⁴⁵Деструкция ОВ

7 Одновременно с разложением ОВ на стадии диагенеза в восстановительных условиях идут следующие процессы:

а – реакции синтеза, полимеризации и конденсации промежуточных продуктов распада;

б – минерализации ОВ;

в – образование воды, углекислого газа и простых минеральных солей.

г – гумификации

8 В бассейнах морской седиментации образуется нефтематеринское ОВ следующего фациально-генетического типа:

а – гумусового б – сапропелевого в – арконового г - аренового

9 На стадии диагенеза образуются следующие три фракции преобразованного ОВ:

а – сапрогуминовые кислоты б – битумоиды в – нерастворимое ОВ (кероген)

г – фульвовые кислоты д – флюиды е – олефины

10 Битумоиды – это:

а – вещества, извлекаемые из горной породы органическими растворителями

б – асфальто-смолистые компоненты природных битумов, нерастворимые в хлороформе

в - фракция асфальто-смолистых веществ, растворимая в петролейном эфире и объединяющая две аналитические группы – смолы и асфальтены

11 Битумоиды состоят из следующих трёх фракций:

а – асфальтенов; б – гуминов; в – смол;

г - фульвокислот; д – УВ масляной фракции; г -

липидов

12 Кероген (НОВ) образуется на подстадии:

а – раннего диагенеза; б – протокатагенеза; в – конце мезокатагенеза

13 На стадии катагенеза преобразованное ОВ представлено двумя фракциями:

а - сапрогуминовыми кислотами б – битумоидами в – нерастворимым ОВ (керогеном)

г – фульвовыми кислотами д – флюидами е – олефинами

14 Катагенез ОВ протекает под воздействием следующих четырёх факторов:

Тема №3. Основные физико-химические свойства газов. Физические свойства газов, превращение газов в природных условиях, физико-химические превращения в результате взаимодействия природных газов с гонимыми минералами.

3-лекция. Общие физико-химические свойства газов

3.1. Общие сведения о горючих ископаемых – каустобиолитах

Глава 1

47-

Цель изучения – получить знание о каустобиолитах, как разнообразных (твёрдых, жидких, газообразных) горючих ископаемых, биогенного происхождения, условиях их образования и преобразования, общих и отличительных признаках и свойствах, генетической классификации и месте нефти и газа среди каустобиолитов.

Задачи – изучить:

- ✓ состав, консистенцию, условия образования и преобразования каустобиолитов двух генетических ветвей: битумной и угольной;
- ✓ генетическую классификацию каустобиолитов;
- ✓ общие и отличительные признаки каустобиолитов.

Уметь:

- 1) делать макроскопическое описание физических свойств каустобиолитов: цвета, цвета черты, блеска, твёрдости, структуры, текстуры, поведение в растворителе, характер горения;
- 2) определять основные группы (типы) каустобиолитов по их физико-химическим свойствам и химическому составу.

Понятие о каустобиолитах. В зависимости от агрегатного, или фазового, состояния горючие ископаемые подразделяются на твёрдые, жидкие и газообразные. Главное их свойство – способность гореть определяется сходством элементного состава, в котором преобладают углерод и водород, а также присутствуют три основных гетероэлемента: кислород, азот и сера. Соотношение данных элементов определяет свойства и фазовое состояние полезных ископаемых, от которых в свою очередь зависят способы их добычи и использования в качестве источника энергии и сырья для химической промышленности. Начало классификации твёрдых горючих ископаемых - углей и горючих сланцев положил немецкий учёный Г. Потонье (1908), для которых он ввёл термин «каустобиолиты». В переводе с греческого этот термин означает: горючий (каустос) камень (литос) биогенного (биос) происхождения.

Позже основатель теории органического происхождения нефти и газа Иван Михайлович Губкин распространил понятие «каустобиолиты» на все горные породы и минералы богатые органическим веществом (ОВ) и

обладающие способностью гореть, включая нефти и другие природные битумы производные от нефти: мальты, асфальты, асфальтиты, кериты, антраксолиты и другие.

Классификации каустобиолитов. Среди различных классификаций каустобиолитов широкое распространение получила генетическая классификация каустобиолитов В.А. Успенского и О.А. Радченко (1964, 1979), в которой каустобиолиты по условиям образования разделяются на два генетических ряда: угольный или  гумусовый и нефтяной или битумный (рис. 1).

Каустобиолиты ^{Глава 1} угольного ряда представлены концентрированными формами горючего ископаемого вещества сингенетичного осадкам и осадочным породам – это: торфы, сапропелиты, разнообразные угли и горючие сланцы.

Каустобиолиты нефтяного ряда представлены залежами горючих углеводородных газов, нефтей и её производных – природных битумов, а также их аналогов. Залежи каустобиолитов нефтяного ряда имеют миграционную природу, то есть являются эпигенетичным по отношению к вмещающим горным породам и по генезису разделяются на три линии: окислительную, или гипергенную, термическую, или термально-метаморфическую и фазово-миграционную. В зависимости от степени метаморфизма или окисления природные битумы могут иметь вязкую, вязкопластичную и твёрдую консистенцию, быть растворимыми или не растворимыми в органических растворителях и нефтях (табл. 1).

М.К. Калинин все природные органические вещества нефтяного ряда, включая углеводородные газы и газовые гидраты, объединил термином «нафтиды», который получил широкое распространение.

Существует также особая генетическая ветвь природных битумов, которая не связана своим происхождением с нефтью и представлена продуктами локального воздействия на концентрированное ОВ высоких температур или тектонических напряжений. Природные битумы этой генетической ветви называются нафтоидами, то есть нефтеподобными.

Общие и отличительные признаки и свойства каустобиолитов. Им являются:

- 1) горючесть;
- 2) биогенное происхождение;
- 3) образование в процессе литогенеза в осадках и осадочных породах из ОВ высших растений или планктона, сапрофитов и бентоса;
- 4) эволюция или преобразование в результате изменения геохимических условий, температуры и давления;
- 5) преобладание в элементном составе углерода, который образует различные по сложности и молекулярной массе соединения с водородом;
- 6) присутствие кислород- серо- и азотсодержащих органических соединений.

При погружении горных пород растёт литостатическое давление и пластовая температура. В результате происходят катагенетические преобразования горных пород и содержащихся в них каустобиолитов.

Катагенез каустобиолитов заключается в карбонизации или углефикации ОВ. В результате в каустобиолитах растет содержание углерода за счёт уменьшения количества водорода и других гетероатомов. При температурах выше 300 °С, соответствующих региональному метаморфизму все каустобиолиты в результате углефикации превращаются в органический графит.

Таблица 1. Свойства природных битумов

Класс	Глава I Консистенция	Плотность, г/см ³	Растворимость в хлороформе, %	Содержание масел, %	Температура плавления (размягчения), °С
Нефти	От жидкой до вязкой	0,73-1,04	100	65-100	От 40-24 и ниже
Мальты	От вязкой до твердой	0,96-1,05	100	65-40	35-40
Асфальты	То же	1,03-1,10	100	40-25	До 100
Асфальтиты	Твердая	1,10-1,20	100 или ~ 100	Меньше 25	100-300
Кериты	То же	1,07-1,30	20-10 и меньше	Меньше 5	Не плавятся
Антраксолиты	Очень твердая	1,3-2,0	Нерастворимы	-	То же
Озокериты	От вязкой до твердой	0,85-0,97	100	45-95	от 35-40 до 85-100

Отличительные признаки и свойства каустобиолитов. Главными из них являются:

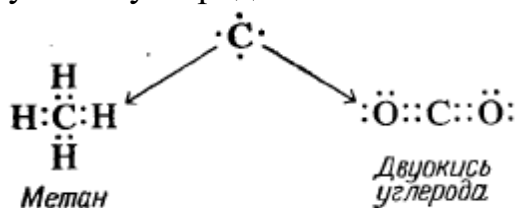
1) отношение залежей к вмещающей породе: каустобиолиты угольного ряда сингенетичны, а каустобиолиты битумного ряда эпигенетичны;

2) генетический тип исходного органического вещества: для каустобиолитов угольного ряда исходным в основном является ОВ высших растений, а для каустобиолитов битумного ряда – ОВ низших организмов (планктона, бентоса, сапрофитов);

3) концентрация исходного ОВ в осадках и осадочных породах: каустобиолиты угольного ряда связаны с концентрированным ОВ, а каустобиолиты битумного или нефтяного ряда – с рассеянным ОВ.

Углерод (по-английски carbon, от carbo, означающего charcoal—древесный уголь) находится в четвертой группе периодической таблицы элементов. Это означает, что он имеет четыре электрона на наиболее удаленной электронной орбите. Углерод необычен тем, что он образует сильные углерод-углеродные связи, которые сохраняют прочность, даже когда углеродные группы ассоциируются с другими элементами. Наиболее стабильными элементами или комбинациями элементов являются те, которые содержат восемь электронов

(октет) во внешней оболочке. Для углерода такая комбинация возможна при образовании ковалентных связей; она достигается посредством разделения электронов между углеродом и другими элементами. Например, углерод легко восстанавливается водородом или окисляется кислородом с образованием двух наиболее распространенных соединений углерода в земной коре — метана и двуокиси углерода.



50-

Вокруг атомов углерода образуется октет электронов посредством заимствования одного электрона от каждого из четырех атомов водорода или двух электронов от каждого из двух атомов кислорода.

Однако истинная уникальность углерода, которая позволила ему стать основным элементом любой формы живого вещества, заключается в его способности взаимодействовать самому с собой, образуя длинные углеродные цепи, кольца и сложные мостиковые структуры. Только еще один элемент, кремний, также имеющий четыре валентных электрона, обладает сходными свойствами. Кремниевые цепочки можно получить в лаборатории, но они не существуют в природе по следующим причинам: I) энергия кремний-кремниевой связи равна 53 ккал/моль, что

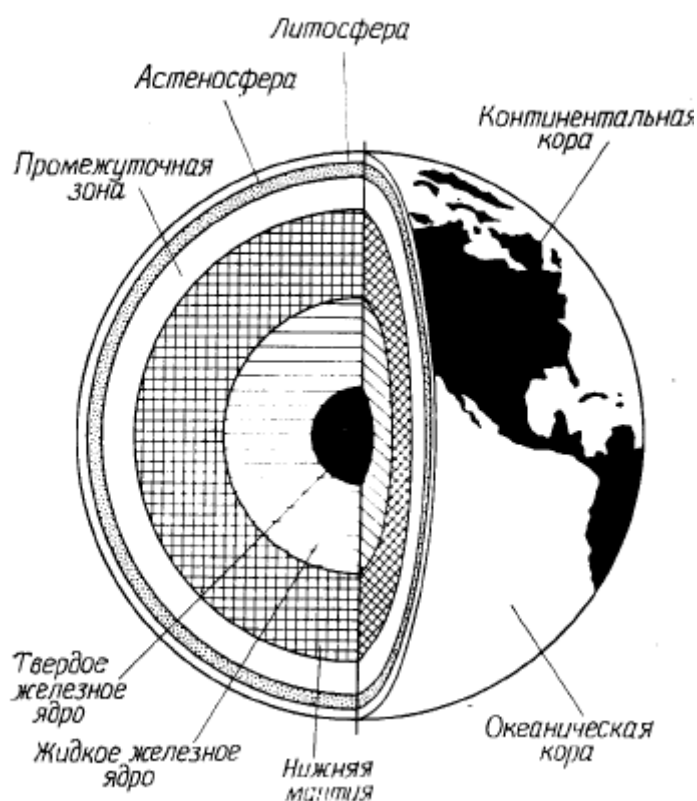


Рис. 2-1. Схема расслоения Земли по плотности.

Наибольшей плотностью отличается центральное ядро, сложенное железом. Плотность вещества снижается в направлении к поверхностному слою — коре, которую составляют легкие породы. (Займствовано из книги «Earth», 2nd ed., by F. Press and R. Siever, W. H. Freeman and Company, Copyright ©, 1978.)

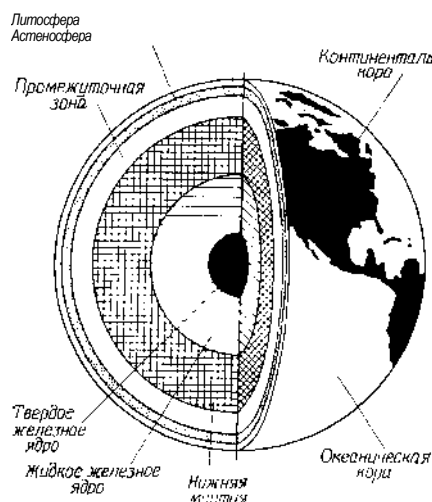
гораздо меньше энергии углерод-углеродной связи, равной 414 ккал/моль; 2) электроны на внешней оболочке кремния легко вступают во взаимодействие с водой, кислородом или аммиаком, поэтому кремниевые цепочки неустойчивы в присутствии этих соединений; 3) кремний не способен образовывать двойные связи с кислородом, в противном случае мы бы имели мономер $\text{Si}(\text{O})_2$, наподобие углекислого газа. Окислы кремния существуют только в виде твердых высокомолекулярных полимеров. Эти твердые кристаллические вещества не способны циркулировать в гидросфере и биосфере подобно CO_2 .

Углерод, насколько нам известно, находился в основе всего живого с момента зарождения жизни на Земле. В связи с этим химия^{Глава 2} углерода часто рассматривают в качестве органической химии, тогда как химия всех остальных элементов известна как неорганическая химия. Свыше 100 элементов, в число которых входит углерод, образуют в комбинации друг с другом примерно 70 000 неорганических соединений, в то время как взаимодействие атомов углерода между собой и с другими элементами дает около четырех миллионов органических соединений. Углерод содержится в пище, которую мы едим; в воздухе, которым мы дышим; в одежде, которую мы носим; в домах, которые мы строим; в горючем, которым отапливаются наши дома и приводятся в движение наши автомобили, поезда, самолеты. Углерод — один из самых распространенных элементов на Земле; он широко распространен в земной коре.

ПЕРВИЧНАЯ ЗЕМЛЯ

Так как нефть имеет органическое происхождение, о чем будет говориться ниже, важно правильно представлять себе происхождение и развитие жизни на Земле. Рассуждения относительно преобладания докембрийской нефти правомерны лишь в той степени, в какой в докембрии могло образовываться и сохраняться органическое вещество.

Полагают, что наша планета так же стара, как и древнейшие из известных метеоритов и обнаруженный на ее поверхности свинец. Возраст ее около $4,7 \cdot 10^9$ лет [458]. Вначале Земля, вероятно, на 90 % состояла из железа, кислорода, кремния и магния, а остальные 10 % приходились на все другие известные в природе элементы. Согласно одной из гипотез, Земля в течение первого миллиарда лет своего существования разогревалась вследствие выделения энергии при ударах падающих частиц первичного пылевого облака, а также сжатия, вызванного гравитационными силами, и распада радиоактивных элементов. Повышение температуры вызвало плавление железа и опускание его к центру планеты, в то время как более легкий



Риг. 2 1. Схема расслоения Лс'МЛИ ПО плотности. Наибольшей плотностью отличается центральное ядро, сложенное железом. Плотность вещества снижается в направлении к поверхностному слою — коре, которую составляют легкие породы. (Заимствовано из книги «Earth», 2nd ed., by F. Press and R. Siever, W. H. Freeman and Company, Copyright ©, 1-78.)

материал поднимался к поверхности. Это привело к расслоению относительно однородного тела планеты с образованием ядра из железа, мантии, близкой к изначальному составу Земли, и коры, состоящей из легкого материала (рис. 2-1).

Рассматривая эту модель, Пресс и Сивер [479] утверждают: «Дифференциация, возможно, наиболее значительное событие в истории Земли. Она привела к формированию коры и в конечном итоге континентов. Дифференциация, вероятно, вызвала выделение газов из недр, что в конце концов обусловило образование атмосферы и океанов». Хотя в деталях эта модель пока выглядит неубедительно, считается общепризнанным, что в течение первого миллиарда лет Земля испытала катаклизмы, в результате которых исчезла первичная кора. На Земле не были встречены породы древнее $3,7 \cdot 10^9$ лет, тогда как возраст лунных пород колеблется от $3,1$ до $4,5 \cdot 10^9$ лет.

Взгляды на эволюцию атмосферы более противоречивы. В соответствии с одной из моделей [279] первичная атмосфера имела восстановительный характер; это означает, что в ее составе находились водород и в небольшом количестве пары воды, однако кислород отсутствовал. Возможно также, что атмосфера содержала азот, метан и в меньшем количестве аммиак. Когда произошел разогрев Земли и наиболее легкие вещества стали подниматься к поверхности, в атмосферу в процессе вулканической деятельности было выброшено огромное количество водяного пара, двуокиси углерода, азота и водорода. Водород постепенно рассеялся в космическом пространстве, а водяные пары сконденсировались. В итоге основными компонентами атмосферы остались азот и двуокись углерода. Примерно $3,7 \cdot 10^9$ лет назад в атмосфере скопились достаточно большие массы углекислого газа, что обусловило широкое химическое выветривание вследствие повышенной кислотности поверхностных вод. В свою очередь выветривание привело к растворению значительного количества кремнезема и формированию широко распространенных в докембрии кремнистых образований и кварцитов. Независимым свидетельством, подтверждающим гипотезу о более высоком содержании двуокиси углерода в атмосфере докембрия по сравнению с современной, являются результаты анализа изотопного состава углерода в докембрийских отложениях [214].

В атмосфере, состоявшей главным образом из азота и углекислого газа, развитие жизни было ограничено одноклеточными организмами, которые могли существовать при восстановительных условиях, например сульфатредуцирующими бактериями, которые распространены в настоящее

время в застойных водоемах с анаэробными условиями. Развитие жизни, как мы теперь знаем, оказалось заторможено до того момента, пока кислород не стал важным компонентом атмосферы.

Геохимические данные подтверждают вывод о том, что бескислородная атмосфера сохранилась примерно до периода $2 \cdot 10^9$ лет назад. Широко развитые полосчатые железистые кварциты, подобные распространенным в районе озера Верхнего, представляют собой чередование железистых и кремнистых горизонтов и имеют возраст не моложе $1,7 \cdot 10^9$ лет [237]. Существование этих формаций, которые известны на всех континентах, свидетельствует о бескислородной атмосфере, так как в этих условиях большое количество железа могло переноситься в форме растворенных соединений к местам отложения. В качестве примера можно назвать породы формации Судан в Северной Америке (возраст свыше $2,5 \cdot 10^9$ лет), формации Дхарвар в Индии (около $2,5 \cdot 10^9$), криворожский комплекс в СССР (около $2,1 \cdot 10^9$ лет) и отложения гуронского периода в Северной Америке ($1,7 \text{—} 2,5 \cdot 10^9$ лет).

Другим доказательством бескислородной атмосферы является существование ураноносных конгломератов и россыпных месторождений уранинита, образовавшихся более $2 \cdot 10^9$ лет назад. По Холланду [281], парциальное давление кислорода в то время не превышало 0,004 атм. Современное нормальное давление кислорода равно 0,2 атм, а углекислого газа — 0,0003 атм.

Красноцветные слои — отложения, в которых ирпа покрыты рубашкой из окислов железа, — впервые получил и впервые широко распространился $1,8 \text{—} 2 \cdot 10^9$ лет назад. Их появлением отмечено начало значительного увеличения содержания кислорода в атмосфере. Высвобождение огромных количеств кислорода было обусловлено фотосинтезом примитивных организмов. В процессе фотосинтеза растения, содержащие хлорофилл, превращают углекислый газ и воду в сахара (углеводы), играющие роль носителей биологической энергии, и высвобождают кислород в следующей реакции:



В процессе фотосинтеза каждый атом вступившего в реакцию углерода производит одну молекулу кислорода. Часть этого кислорода использовалась для образования карбонатов, окислов и сульфатов в земной коре.

ПРИМИТИВНЫЕ ФОРМЫ ЖИЗНИ

Доказательства предположения о очень раннем появлении жизни мы находим в породах группы формации Свазиленд в Южной Африке. В отложениях, возраст которых меняется от $3,1 \cdot 10^9$ до более $3,3 \cdot 10^9$ лет, встречаются палочки, напоминающие бактерии, и водорослеподобные сферы [524]. Последние по морфологии похожи на современные сине-зеленые водоросли. Их водорослеподобная структура свидетельствует о том, что зеленые фотосинтезирующие растения, способные продуцировать кислород, видимо, уже начали развиваться в это время.

Эти первичные организмы называются прокариотами, так как генетический материал в них не сконцентрирован в клеточном ядре. У них отсутствует деление по признаку пола. Морфология подобных организмов, должно быть, очень мало менялась в течение длительного геологического времени из-за их неспособности к мутациям. Докембрийские и современные их формы близки друг к другу. Слоистые подушки, образованные сине-зелеными водорослями, или строматолиты, впервые появились примерно $3,1 \cdot 10^9$ лет назад. По основным морфологическим признакам они схожи со слоистыми биогермами современных сообществ сине-зеленых водорослей. $2,3 \cdot 10^9$ лет назад строматолиты распространились повсеместно. Наряду с ними⁵⁴ широко были представлены различные морфологически сложные микроорганизмы [525].

Наиболее крупным шагом в эволюционной истории было появление эукариотов. Они имели хромосомы и клетки с ядрами, которые близки к аналогичным образованиям всех более высоких по уровню развития форм жизни. Первые эукариоты (1 —

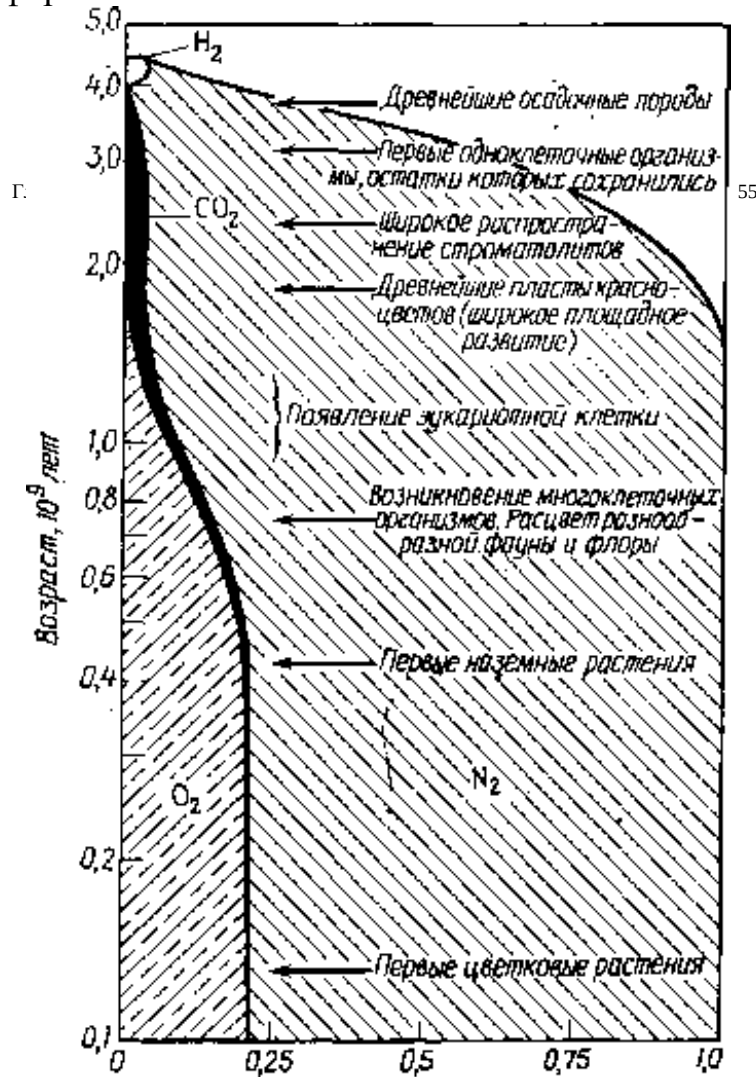
1, $5 \cdot 10^9$ лет назад) характеризовались отсутствием разнополюсной организации и поэтому не отличались генетическим разнообразием. В интервале от $0,8 \cdot 10^9$ до $1 \cdot 10^9$ лет назад появились разнополюсные эукариоты [526]. Это послужило «эволюционным толчком», который повлек за собой взрывоподобное увеличение разнообразия форм жизни и дальнейшее эволюционное их развитие. В течение нескольких сотен миллионов лет Мировой океан был заселен огромными по размерам зелеными, красными и бурыми водорослями. Бурые водоросли вендского возраста (680—570 млн. лет) описаны Гниловской [230] на территории СССР, а зеленые водоросли позднедокембрийского возраста — в Норвегии [576]. Описание других находок приводится Шопфом и др. [526].

Распространение этих многоклеточных организмов повлекло за собой широкое развитие фауны и флоры в раннем кембрии. В кембрийских пластах заключены остатки по крайней мере 1200 различных видов организмов, среди которых широко представлены брахиоподы, гастроподы, известковые губки, водоросли, черви и сложно организованные трилобиты весом свыше 5 кг.

Распространение жизни все еще ограничивалось озерами, реками и океанами. Лишь в позднесилурийскую эпоху растения вышли на сушу. Изменения содержания органического углерода в отложениях фанерозоя [499] указывают на более позднее спорадическое усиление и падение биологической продуктивности. Об этом свидетельствуют и колебания в количестве остатков фитопланктона [592].

На рис. 2.2 показаны основные черты эволюции жизни и атмосферы: по геохимическим и биологическим данным вначале преобладал водород, однако он вскоре рассеялся; азот, обладающий гораздо меньшей реакционной способностью в сравнении с другими газами, уже на ранних этапах геологической истории стал важным компонентом атмосферы; углекислый газ также приобрел важное значение, но затем его содержание сократилось вследствие уменьшившейся скорости выделения ювенильного и возвращаемого в круговорот углекислого газа; концентрация кислорода возрастала по мере того, как растения распространялись по поверхности

Земли. Уровень содержания кислорода, вероятно, стабилизировался в позднем мезозое' [2801. Разнообразие живых организмов стало возможным ./шип. после появления первых разнополюх эукариотов. Лини. и; рубеже 0, 6- 10⁹ лет назад эволюция фауны и флоры пртнвч к появлению многообразных форм жизни.



НЕФТЯНОЙ ПОТЕНЦИАЛ ДОКЕМБРИЙСКИХ ПОРОД

В 1965 г. Гровер Мюррей указал на то, что геологи-нефтяники пропускают обширные потенциально благоприятные зоны, пренебрегая разведкой неметаморфизованных горизонтов до- кембрийских отложений. Статья Мюррея была написана под впечатлением открытия скоплений автохтонных углеводородов в докембрийских толщах центральной Австралии, однако этому событию предшествовали сообщения об успешной разведке залежей автохтонных углеводородов в верхнем докембрии Русской и Сибирской платформ. В 1962 г. было открыто крупное месторождение Марково к северу от Иркутска — многопластовая залежь газа и конденсата в образованиях рифейского и вендского отделов докембрия и, кроме того, нефть в нижнем кембрии. Распределение нефти и газа в этих отложениях по

Н. Б. Воссоевичу и др. [636] представлено в табл. 2-1. Наиболее глубокой из введенных в разработку является небольшая газовая залежь в терригенных песках и гравелитах, которые залегают на гнейсах и сланцах. Значительными дебитами газа и конденсата отличается марковский горизонт, представляющий собой слой плохо отсортированных песков мощностью от 19 до 29 м, перекрытых 70-метровой пачкой доломитизированных аргиллитов. Трещины в этих хрупких аргиллитах, видимо, служат путями миграции углеводородов в основной продуктивный горизонт, парфеновский, который залегают в основании венда [358]. Мощность парфеновских песков колеблется от 16 до 37 м, а проницаемость^{Глава 2} от 0,5 до 30 миллидарси (мД). Флюидопором для этой газоконденсатной залежи служит мощный горизонт доломитовой глины, содержащей смектит, который в свою очередь перекрывает 250-метровая толща тонкозернистых доломитов. Небольшая нефтяная залежь приурочена к трещиноватым, кавернозным водорослевым известнякам — базальному горизонту кембрия.

Таблица 2-1

Возраст, 10 ^е лет	Мощность, м	Литология	Система залежи	Содержание углеводородов C ¹ в			с ₄ 2
				C _i	C _T	C _S	
Ранний кембрий 570	270-1350	Переслаивание доломитов, известняков и эвапоритов	Нефть	72	13	8	—
Венд 680 3	380-600	Доломиты, известняки, глины, пески	Газ-конденсат со следами нефти	74	8	3	—
Поздний рифей	0-300	Аргиллиты, пески, глины	Газ-конденсат (Марково)	72	11	7	5
950			Газ	81	11	4	2

Распределение залежей нефти и газа в кембрийских и протерозойских породах месторождения Марково, по Воссоевичу и др. [636]

Добываемый газ является жирным, а не сухим. Отсюда следует, что материнские и коллекторские горизонты пород не подвергались воздействию высоких температур, как это имело место в Западно-Канадском бассейне, где отложения содержат глубинный сухой газ, обязанный происхождением метаморфизованному органическому веществу. Н. Б. Воссоевич и др. [636] приводят много других примеров наличия углеводородов в докембрии. Они опубликовали карту, на которой показано девять потенциально нефтегазоносных бассейнов в Евразии, Африке и Австралии.

Совершенно очевидно, что нельзя пренебрегать неметаморфизованными отложениями докембрия. Наши знания о происхождении и развитии жизни, а

2 C₁ — метан; C₂ — этан; C₃ — пропан; C₄ — бутан.

3 Датировка по глаукониту.

также о распределении органического вещества в докембрии должны помочь нам в оценке тех докембрийских отложений, которые могут содержать нефть. Жизнь появилась по крайней мере $3 \cdot 10^9$ лет назад (рис. 2-2). Если предположить, что вся нефть на Земле имеет органическое происхождение, о чем речь будет идти ниже, то с породами старше $3 \cdot 10^9$ лет будет связано совсем мало нефти, либо она в них вообще отсутствует. В интервале от $3 \cdot 10^9$ до $1 \cdot 10^9$ лет назад жизнь была представлена малочисленными весьма примитивными формами. Где-то между $0,6 \cdot 10^9$ и $1 \cdot 10^9$ лет назад произошло взрывоподобное расширение всемирной популяции организмов вследствие появления буквально тысяч видов растений и животных. Наиболее вероятно, что именно с этим интервалом времени, т. е. в пределах той части шкалы, которую можно отнести к фанерозою, связано формирование нефтематеринских отложений.

Увеличение концентрации кислорода в атмосфере и появление многоклеточных организмов в период $0,7 \cdot 10^9$ — $1,0 \cdot 10^9$ лет назад совпадает с заметным возрастанием биомассы живых существ на планете. Ронов и др. [501] отмечают значительное повышение среднего содержания углерода в глинах и сланцах, сформировавшихся на рубеже докембрия и фанерозоя и широко представленных на территории СССР и Северной Америки. По меньшей мере в одном случае отложения этого возраста — мичиганские глины Ноунсач — по содержанию углеводов близки фанерозойским породам, которые считают хорошими нефтематеринскими образованиями.

Данные о содержании органического углерода и углеводов в докембрийских и фанерозойских кремнях и глинах представлены в табл. 2-2. Породы, возраст которых определяется в $1,9 \cdot 10^9$ — $3,3 \cdot 10^9$ лет, повсеместно отличаются низкими концентрациями углеводов, и почти все, кроме глин Судан, — низкими концентрациями углерода. Содержания углеводов обычно настолько невелики, что исключают возможность рассмотрения их в качестве источников нефти и газа.

Таблица 2-2

Органический углерод и углеводороды в докембрийских и фанерозойских отложениях

Образцы	Возраст, 10^9 лет	$C_{орг} >$ вес - %	Алканы, мкг/г
Докембрий Кремни Диспрейт	$>3,3$	07(Мо	
Кремни Онфервахт	3,3	0,05-1,0	0,05
Кремни фигтри	3,1	0,02-0,14	0,015
Глины Судан	2,5	3,0	0,02-0,5
Кремни Ганфлинт	1,9	0,07-0,37	0,03
Глины Ноунсач	1,0	0,8-1,2	620

Глины Пертататака	0,8	0,9	-500
Глины из СССР (33 образца) Флнерозой	—0,8	0,3	—
Кайнозойские глины,	-0,04	0,94	-180
Глины из Северной Америки (800 образцов)	-0,1	1,2	300

Использованы данные Дангуорта и Шварца [173]. Кпшпол тта [366], ('мита и др. [558], Оро и Нунера [451], Силлера и др. [5-1(i). Хата [292] и Ропова [499].

Если они когда-то и содержали большее количество углеводородов, то, вероятно, лишились их вследствие метаморфизма. Смит и др. [558] представили данные, показывающие, что и присутствующие углеводороды, вероятно, являются аллохтонными, т. е. привнесенными в породы уже после их образования.

Однако известны жидкие и твердые углеводороды, бесспорно автохтонные, в черных глинах Ноунсач из серии Кивино в районе озера Верхнего [91]. Эти глины подстилаются и перекрываются красноцветными породами, в которых углеводороды не установлены. Результаты отдельных анализов заметно варьируют, однако все они показывают присутствие полного набора углеводородов, типичных для нефти (табл. 2-3). Приведенные в табл. 2-3 соединения рассматриваются подробно в гл. 3.

Глины Ноунсач, впрочем, отличаются от нефтепроизводящих пород фанерозойского возраста. Так, содержания углеводородов бензинового ряда $C_4—C_8$ в них составляют лишь

1 мкг/г, тогда как для хорошо изученных нефтепроизводящих глин характерны содержания от пяти до нескольких сотен микрограммов на грамм. Из табл. 2-2 видно также, что докембрийские глины на Русской платформе содержат в три раза меньше органического углерода по сравнению с кайнозойскими отложениями СССР.

В целом имеющиеся в настоящее время разрозненные данные показывают, что вероятность существования благоприятного соотношения материнская порода—коллектор в отложениях старше $1 \cdot 10^9$ лет весьма мала. Впрочем, неметаморфизованные породы, имеющие несколько более молодой возраст, могут обладать хорошим нефтематеринским потенциалом. Не существует отрицательных биохимических предпосылок, которые заставили бы нас пренебречь этими отложениями; на территории СССР они определенно относятся к нефтепроизводящим породам, обусловившим формирование крупных нефтяных и газовых скоплений. Проблема нефтематеринского потенциала верхнедокембрийских — кембрийских пород так же тесно связана с метаморфизмом и тектонической активностью региона, как и с изначальным содержанием углерода. Породы этого возраста зачастую в буквальном смысле «выгорают», утрачивая, как это будет показано ниже, способность генерировать углеводороды, а многие скопления, которые сформировались когда-то, впоследствии разрушились в результате денудации и утечки углеводородов из залежей. Еще предстоят открытия скоплений нефти в

докембрийских толщах, прежде всего в разрезах неметаморфизованных слабо нарушенных пород, а также в толщах, куда могли мигрировать углеводороды из более молодых материнских отложений. То обстоятельство, что подобные отложения до сих пор в большей степени остались иерар-

Таблица 2-3

Состав углеводородов, которые были экстрагированы из глин Ноунсач

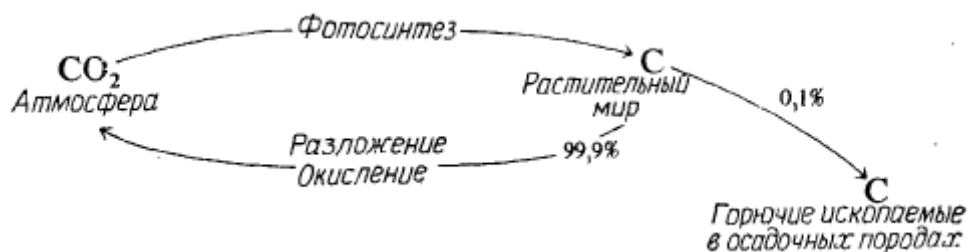
Углеводороды C ₁ — C ₈	мкг/г	Углеводороды C ₁₅ + и неуглеводородные	мкг/г
Метан+этан	0,232	Нормальные парафины+	479
Пропан	0,365	-{	
Изобутан	0,058	Моноциклические	100
Бутан	0,356	Дициклические	54
Изопентан	0,040	Трициклические	41
м-Пентан	0,134	Тетрациклические	45
Циклопентан	0,004	Алкилбензолы	11
2-Метилпентан	0,018	Инданы	5
3-Метилпентан	0,006	Индены	8
«-Гексан	0,095	Нафталины	7
Метилциклопентан	0,002	Аценафтилены	23
Циклогексан	0,021	Аценафтенy	14
2-Метилгексан	0,009	Фенантрены	16
3-Метилгексан	0,014	Пирен	0
Диметилциклопентаны+	0,064	Хризен	6
+2,2,4-	0,092	Бензотиофены	7
Триметилпентан	0,082	Дибензотиофены	17
«-Гептан	0,194	Тиофенофенантрен	7
Изооктаны	0,024	Асфальт	100
«-Октан	0,125	Кероген	8560
Общее содержание	1,935	Общее содержание	9500

Углеводороды C₁—C₈ определялись по методу Дантона и Хайта [178] (точность определения 0,001 мкг/г); углеводороды C₁₅+ анализировались на масс-спектрометре. Содержание нормальных парафинов и циклопарафинов среди углеводородов ряда C₁₅+ почти одинаково; мкг/г микрограмм углеводородов на грамм высушенной глины.

веданными, вселяет надежду на открытие в них крупных скоплений. Впрочем, геолог должен понимать, что, если принять во внимание вышеприведенные соображения, шансы получить пустую скважину в данном случае несколько больше средних.

БАЛАНС УГЛЕРОДА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Круговорот углерода в биосфере обусловлен фотосинтезом и окислением:



Растения (фитопланктон) используют CO_2 для фиксации углерода в клетках, а животные (зоопланктон) поедают растения и выделяют избыток углерода в виде CO_2 . Отмершие организмы окисляются в результате деятельности микроорганизмов или химическим путем до CO_2 . Только около 0,1 % всего количества углерода, находящегося в круговороте, выводится из него и fossilизируется в осадках [508]. С момента зарождения жизни около 3,5 млрд лет тому назад этого 0,1 % углерода оказалось в составе промышленных скоплений нефти, которые сохранились до нашего времени.

Углерод в осадочных породах присутствует как в восстановленной форме, главным образом в виде органического вещества, образованного организмами за геологическую историю, так и в окисленной форме, главным образом в виде карбонатов. В табл. 2-4 отражено распределение обеих форм углерода в осадочных породах Земли [296, 301]. При определении количества углерода в осадочных породах использовались значения масс этих пород в земной коре, приведенные Роновым и Яро-шевским [500], а также данные о распределении органического углерода, известные в мировой литературе. Были проанализированы также литературные источники, в которых сообщается о запасах асфальта. Асфальты, которые находятся в рассеянной форме в породах, не являющихся коллекторами, в основном рассматривались как вещества неуглеводородной фракции, растворимые в «жировых» растворителях, например бензоле. Цифры, приведенные в табл. 2-4, следует считать предварительными, так как при их выведении, вероятно, не удалось избежать тех ошибок, которые присущи подобным расчетам. Так, Содержание углерода в осадочных породах (в 10^{18} г)

Таблица 2-4

	Органический углерод (восстановленный)	Углерод карбонатов (окисленный)
Отложения всех возрастов	Нерастворимое органическое вещество	
Глины	8 900	9 300
Карбонаты	1 800	51 100
Песчаники	1 300	3 900
Угли в пластах мощностью более 4,6 м	15	

Породы-неколлекторы	Растворимое органическое вещество	
Асфальт	275	
Нефть	265	
Породы-коллекторы		
Асфальт	0,5	
Нефть	1,1	
Общее содержание	-13 000	—64 000

Страхов [585] отметил, что приведенная Роновым цифра, характеризующая объем фанерозойских отложений в пределах Русской платформы, занижена. Некоторые величины, например масса угля, выведены на основании достаточно надежных данных; другие же, например глобальное содержание карбонатов в песчаниках, можно в лучшем случае рассматривать как приблизительные.

Полученные данные свидетельствуют о том, что около 17 % углерода в существующих ныне осадочных образованиях находится в восстановленной форме, тогда как остальной углерод присутствует в окисленной форме. Чтобы определить это соотношение для пород, образовавшихся на протяжении всей геологической истории, следует к углероду, находящемуся в метаморфических и осадочных породах, добавить углерод магматических пород.

Для геологов-нефтяников особенно интересно отношение органического углерода, находящегося в осадочных породах, к углероду нефти, аккумулированной в коллектор; \ п рассеянной в породах, которые не являются коллекторами. Имсчощиеся на этот счет данные с очевидностью говорят о кр.-имюп неэффективности всего процесса генезиса, миграции л аккумуляции нефти. Если исходить из того, что большая часть нефти сформировалась за счет органического вещества, то только 2 % углерода, рассеянного в осадочных породах, в конце концов превратилось в углерод микронепти и менее 0,5 % последнего находится в виде скоплений, сохранившихся до настоящего времени. Это составляет 0,01 % исходного продуцирующего материала. Хотя строение разрезов в осадочных бассейнах весьма многообразно, в общем очевидно, что только ничтожная часть нефтематеринского потенциала пород, не относящихся к коллекторам, реализуется в виде полезного компонента, выполняющего природные резервуары. Отношение нефти, заключенной в материнских породах (микронепти), к нефти, находящейся в залежах, как было показано, составляет 240:1, хотя в иефтепро- изводящих бассейнах оно колеблется от 10:1 до 100:1. Вассоевич и др. [635] также отметили, что во всех известных в Советском Союзе нефтеносных районах количество рассеянной в породах микронепти сильно превосходит количество нефти, находящейся в залежах.

Для образования нефти из органического вещества необходимо огромное количество водорода. Большинство геохимиков- нефтяников полагают, что

нефть возникает за счет медленного крекинга органического вещества по мере его захоронения на большие глубины [611]. При образовании нефти происходит перераспределение водорода между очень крупными неустойчивыми органическими молекулами и меньшими вновь образованными молекулами углеводородов. Согласно Мак-Айверу [399], водород составляет приблизительно 6 % органического вещества осадков нефтеносных бассейнов. Если 10^7 – 10^{18} г органического углерода, рассеянного в глинах и карбонатах (табл. 2-4), умножить на величину весового отношения водорода к углероду в осадках ($^{62}/8$)> то получим количество водорода, необходимого для формирования нефти с учетом стехиометрических соотношений ($800 \cdot 10^{18}$ г). Последнее примерно в 6000 раз больше количества водорода, заключенного в составе всех нефтяных залежей, находящихся в природных резервуарах, и в 13 раз больше количества водорода, участвующего в строении нефтеподобных соединений и асфальтов, рассеянных или сконцентрированных в породах различных типов. По мере погружения осадков на все большие глубины органическое вещество постепенно метаморфизуется до графита и часть огромного количества водорода высвобождается в форме метана и его гомологов. Это основные углеводороды, встречающиеся в коллекторских горизонтах на глубинах свыше 6000 м.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Жизнь на Земле возникла 3,1– 10^9 –3,3– 10^9 лет назад, однако наиболее резкий скачок в эволюционном развитии, повлекший за собой увеличение видового многообразия, произошел между $0,8 \cdot 10^9$ – $1,0 \cdot 10^9$ лет назад.
2. Неметаморфизованные докембрийские породы моложе $1 \cdot 10^9$ лет в районах, где они слабо нарушены, перспективны на поиски нефтяных скоплений, хотя шансы пробурить пустую скважину в данном случае более высоки, чем в районах развития позднефанерозойских отложений.
3. Отношение углерода карбонатов к органическому углероду составляет примерно 5:1. Отношение углерода микро-нефти в тонкозернистых породах, не являющихся коллекторами, к углероду нефти, образовавшей промышленные скопления, составляет 240 : 1. Отношение же всего органического углерода осадочных пород к углероду нефти достигает 1000 : 1.
4. В результате фракционирования, которому подвергся первичный углерод на Земле, углерод карбонатов оказался обогащенным более тяжелым изотопом ^{13}C , тогда как органический углерод обогащен более легким изотопом ^{12}C . В органическом углероде содержание ^{13}C почти на 27 ‰ меньше, чем в углероде карбонатов. Для нефти характерны те же значения ^{13}C , что и для органического углерода в целом.
5. Нефть появилась в течение последнего миллиарда лет в результате преобразования остатков весьма небольшой части организмов, обитавших на Земле.

Контроль знаний модуля 1.1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие вещества называются каустобиолитами?
2. Назовите основных представителей каустобиолитов битумного и угольного генетического ряда.
3. Назовите общие и отличительные признаки каустобиолитов битумного и угольного генетического ряда.
4. Какие процессы литогенеза обуславливают сближение физических и химических свойств каустобиолитов обоих генетических рядов?
5. В чем заключается суть процессов выветривания каустобиолитов?
6. Что означает термин «нафтиды»?
7. Какова разница между понятиями «нафтиды» и «нафтоиды»?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Выделите три общих признака каустобиолитов битумного и угольного генетического ряда:
а - преобладание в элементном составе углерода
б - эпигенетичное отношение залежей к вмещающей породе
в - присутствие гетероатомных кислород- серо- и азотсодержащих соединений
г - образование в процессе литогенеза в осадках и осадочных породах
д - сингенетичное отношение залежей к вмещающей породе
е – образование из рассеянного органического вещества
2. Выделите два отличительных признака каустобиолитов битумного и угольного генетического рядов:
а - превращение в результате изменения геохимических условий, температуры и давления
б - различная степень концентрации исходного ОВ в осадках
в - биогенное происхождение
г - различные генетические типы исходного ОВ
д - горючесть
3. Какой класс природных битумов соответствует каменноугольной стадии углефикации:
а – мальты б – антраксолиты в – кериты г – озокериты д - асфальты
4. Какие два процесса обуславливают сближение физических и химических свойств каустобиолитов угольного и нефтяного генетического ряда:
а – карбонизация б – дефлюидизация в – метанизация
г – гумификация д – битуминизация
5. Изменение состава и свойств каустобиолитов при гипергенезе идёт по следующим двум направлениям:
а – увеличении содержания гетероатомов б – метанизации

в – увеличении плотности и вязкости

г - карбонизации

д – битуминизации

е – уменьшении плотности и вязкости

6 Нафтиды - это:

а - особая генетическая ветвь природных битумов, не связанная по происхождению с нефтью

б - вещества, извлекаемые из горной породы органическими растворителями

в - углеводородные газы, нефти и их естественные производные – природные битумы

г - группа ^{Глава 2} природных битумов, в составе которых ⁶⁴ преобладают асфальтово-смолистые вещества

7 Нафтоиды - это:

а - вещества, извлекаемые из горной породы органическими растворителями

б - углеводородные газы, нефти и их естественные производные – природные битумы

в - особая генетическая ветвь природных битумов, не связанная по происхождению с нефтью

г - группа природных битумов, в составе которых преобладают асфальтово-смолистые вещества

1. СОСТАВ, СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИИ НЕФТЕЙ



Цель изучения – получить знание о нефти как сложной коллоидной системе, состоящей из углеводородных и неуглеводородных (гетероатомных) компонентов разного фазового состояния, содержащих биологические метки (хемофоссилии) и способной изменять свой состав и свойства вслед за изменением термобарических и геохимических условий.

Задачи – изучить:

- ✓ элементный и компонентный состав;
- ✓ физические свойства;
- ✓ фракционный состав;
- ✓ факторы, влияющие на изменение состава и свойств нефтей.

Уметь:

- ✓ определять физические свойства и товарные качества нефтей по их компонентному составу и содержанию: серы, светлых фракций, содержанию масел, содержанию парафина;
- ✓ определять фракционный состав нефтей по пределам температур кипения;
- ✓ определять химический тип нефтей по групповому составу.

2.1 Элементный и компонентный состав нефтей

Нефть – это сложная коллоидная гидрофобная система, состоящая из углеводородов различного строения и гетероатомных или неуглеводородных соединений (кислородных, сернистых, азотистых и высокомолекулярных металлоорганических смолисто-асфальтеновых соединений), которая распространена в породах осадочного чехла и фундамента осадочных бассейнов. Среди углеводородных и неуглеводородных компонентов нефти содержатся так называемые реликтовые структуры или хемофоссилии, которые по своему составу близки к некоторым биологическим веществам или их фрагментам. Обычно нефть имеет черный или темно-коричневый цвет, иногда, при солнечном свете, зеленовато-желтый оттенок и реже она почти бесцветная.

При химическом анализе нефти определяют её элементный, изотопный, компонентный и фракционный состав.

В нефтях обнаружено свыше 70 элементов таблицы Д.И. Менделеева, которые разделяются на главные и основные элементы, а также на микроэлементы.

Главными химическими элементами нефти являются углерод и водород. Содержание углерода составляет 82-87 %, а водорода 12-14 %. В сумме их содержание составляет 96-99 %.

Основные элементы представлены кислородом, серой и азотом. Их общее содержание составляет от 0,5 до 2 %, но может достигать 8 % и более, главным образом, за счет серы.

Микроэлементы содержатся в количестве от одной десятой до одной десятиллионной доли процента. В сумме они составляют менее 1 %. Главное место среди микроэлементов занимают металлы - это: ванадий (V), никель (Ni), железо (Fe), цинк (Zn) и другие металлы. Содержатся также и неметаллы - галогены: хлор (Cl), бром (Br), йод (I) и другие элементы-неметаллы: фосфор (P), кремний (Si), мышьяк (As). Наибольшим содержанием выделяется: фосфор, до 0,1 %, ванадий (V) - 0,03-0,004 %, никель (Ni) - 0,03-0,05 %, железо (Fe) - 0,012-0,0003 % и цинк (Zn) - 0,0036-0,0004 %. При этом ванадий и никель концентрируются в золе некоторых нефтей в количествах, соизмеримых с их содержанием в промышленных рудах.

В изотопном составе соединений нефтей преобладают легкие изотопы элементов.

В общем, в нефтях определено около 1300 индивидуальных химических соединений, которые разделяются на две группы: углеводородную, состоящую примерно из 900 индивидуальных УВ и неуглеводородную, состоящую примерно из 370 гетероорганических соединений. В обобщённом виде состав нефтей представлен в таблице 2.

Основными компонентами нефти являются углеводороды, которые представлены алкановыми, нафтеновыми, ароматическими и гибридными соединениями. В последнее время в некоторых нефтях обнаружены этиленовые УВ или алкены.

Алкановые УВ, они же метановые, парафиновые, алифатические УВ или алканы (Al) соответствуют общей формуле C_nH_{2n+2} , где n – количество атомов

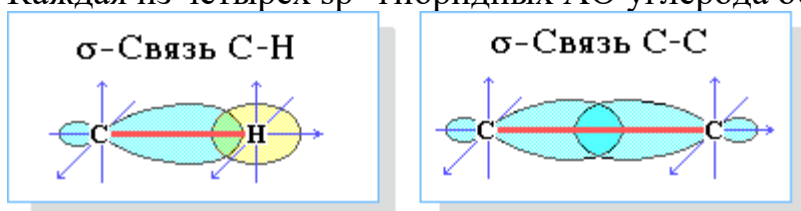
углерода, которое может изменяться от одного до нескольких десятков. Их содержание в нефтях составляет от 10 до 70 %.

Химическое строение простейших алканов – метана, этана и пропана – показывают их структурные формулы, из которых видно, что в алканах имеются два типа химических связей: С–С и С–Н. Образование ковалентных связей в алканах за счет общих электронных пар атомов углерода и водорода можно показать с помощью электронных формул.

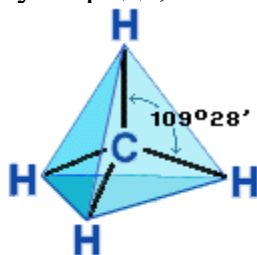


Пространственное^{Глава 2} строение⁶⁶ зависит от направленности атомных орбиталей (АО). В углеводородах главную роль играет пространственная ориентация атомных орбиталей углерода, поскольку сферическая 1s-АО атома водорода лишена определенной направленности.

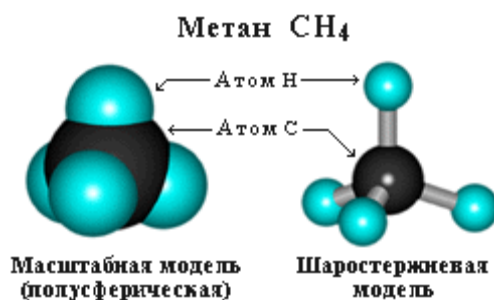
Насыщенный атом углерода в алканах связан с четырьмя другими атомами. Каждая из четырех sp^3 -гибридных АО углерода образует σ -связи С–Н или С–С.



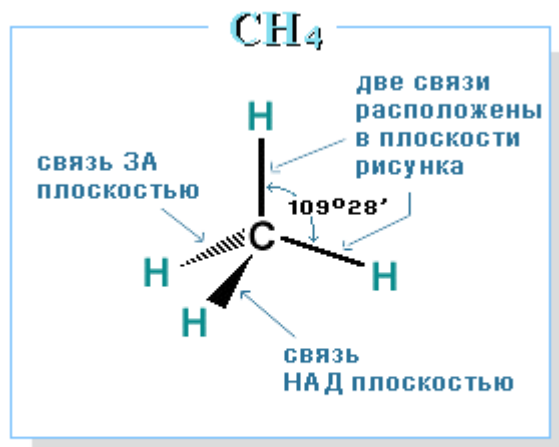
Четыре σ -связи углерода направлены в пространстве под углом $109^\circ 28'$, что соответствует наименьшему отталкиванию электронов. Поэтому молекула простейшего представителя алканов – метана CH_4 – имеет форму тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах – атомы водорода:



Валентный угол Н–С–Н равен $109^\circ 28'$. Пространственное строение метана можно показать с помощью объемных (масштабных) и шаростержневых моделей.

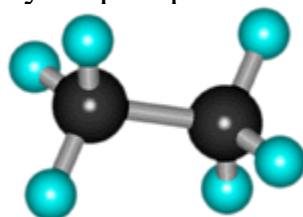


Для записи удобно использовать пространственную (стереохимическую) формулу.



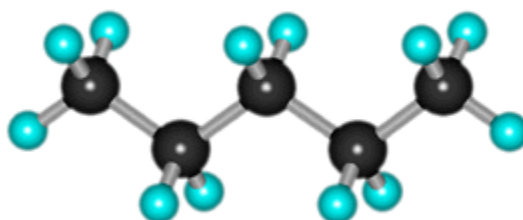
Построение стереохимической формулы

В молекуле следующего гомолога – этана C_2H_6 – два тетраэдрических sp^3 -атома углерода образуют более сложную пространственную конструкцию:

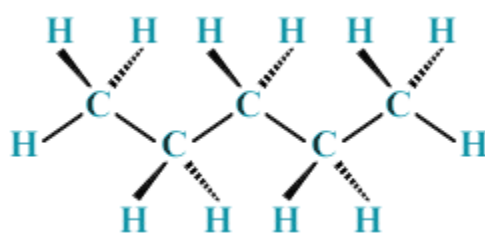


Для молекул алканов, содержащих свыше 2-х атомов углерода, характерны изогнутые формы. Это можно показать на примере н-бутана или н-пентана:

Пентан C_5H_{12}

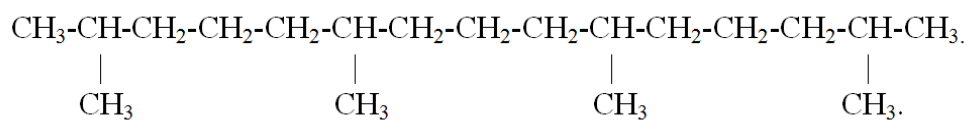


Модель молекулы

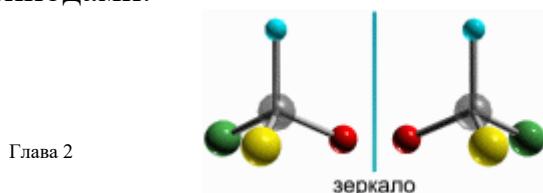


Стереохимическая формула

Алканы кроме н-алканов содержат и изо-алканы. При этом среди изо-алканов выделяются изопреноидные алканы, метильные группы CH_3 , которых имеют регулярное чередование, что видно на примере пристана: ($C_{19}H_{40}$):



Если атом углерода в молекуле связан с четырьмя различными атомами или атомными группами, то возможно существование двух соединений с одинаковой структурной формулой, но отличающихся пространственным строением. Молекулы таких соединений относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение и являются оптическими изомерами или оптическими антиподами:



Молекулы оптических изомеров несовместимы в пространстве (как левая и правая руки), в них отсутствует плоскость симметрии. Таким образом, оптическими изомерами называются пространственные изомеры, молекулы которых относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение. Оптические изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, но различаются отношением к поляризованному свету. Такие изомеры обладают оптической активностью (один из них вращает плоскость поляризованного света влево, а другой - на такой же угол вправо). Различия в химических свойствах наблюдаются только в реакциях с оптически активными реагентами. Оптическая изомерия проявляется в органических веществах различных классов и играет очень важную роль в химии природных соединений.

Алканы, содержащие от одного до четырех атомов углерода (C_1 - C_4), при нормальных условиях являются газами, от пяти до 15 (C_5 - C_{15}) – жидкостями, больше 16 (C_{16}) - твердыми веществами. При этом твердые алканы от C_{16} - C_{32} называются парафинами, а от C_{32} и выше церезинами.

Таблица 2. Состав нефти (В.В. Доценко; 2007)

Элементный состав		
Главные элементы: C – 82-87 %, H – 12-14 %	Основные гетероэлементы: S – до 6-8 %, O – до 3,6 %, N - до 1,7 % S+O+N – от 0,5-2 до 8 и более %	Микро-гетероэлементы: Металлы: V, Ni, Fe, Zn, Mo, Co, W, Hg, U, и др. Галогены: Cl, Br, I Неметаллы: P, Si, As Всего более 70 элементов, с содержанием от 10^{-1} до 10^{-7} %
Компонентный (групповой) состав (около 1300 химических соединений)		

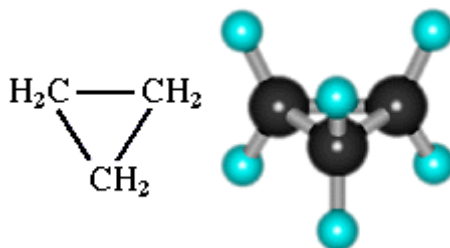
Углеводородные (УВ) компоненты (более 900 химических соединений): алканы – от 10 до 70 %, цикланы – от 25 до 80 %, арены – от 10 до 25 %, иногда до 50 %, гибридные УВ – от 20 до 50 %, алкены (олефины) – иногда до 8-10 %	Неуглеводородные компоненты (около 370 химических соединений): сернистые соединения (более 250), кислородные соединения (более 70), азотистые соединения (более 50), смолы, асфальтены		
Реликтовые соединения (хемофоссилии)			
Углеводородные ^{Глава 2} структуры: нормальные и изопреноидные алканы; полициклические изопреноидные УВ (стераны, терпаны, гопаны)	Неуглеводородные ⁶⁹ структуры: металлопорфирины		
Фракционный состав			
Легкие светлые фракции УВ (температура кипения (т.к.) 35-350 °С): бензин – УВ C ₅ -C ₁₀ (т.к.35-200 °С), керосин – УВ C ₁₁ -C ₁₃ (т.к.200-250 °С), газойль – УВ C ₁₄ -C ₂₁ (т.к.250-350 °С)	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="568 719 995 1272"> Тяжелые темные фракции или мазут (температура кипения (т.к.) 350-600 °С): масла соляровые - УВ C₂₂-C₂₅, масла смазочные - УВ C₂₆-C₃₅, гудрон или нефтяной пек - смолы, асфальтены и УВ C₃₆-C₆₀ и более </td><td data-bbox="995 719 1444 1272"> Остаток после термической обработки гудрона: технический битум, кокс </td></tr> </table>	Тяжелые темные фракции или мазут (температура кипения (т.к.) 350-600 °С): масла соляровые - УВ C ₂₂ -C ₂₅ , масла смазочные - УВ C ₂₆ -C ₃₅ , гудрон или нефтяной пек - смолы, асфальтены и УВ C ₃₆ -C ₆₀ и более	Остаток после термической обработки гудрона: технический битум, кокс
Тяжелые темные фракции или мазут (температура кипения (т.к.) 350-600 °С): масла соляровые - УВ C ₂₂ -C ₂₅ , масла смазочные - УВ C ₂₆ -C ₃₅ , гудрон или нефтяной пек - смолы, асфальтены и УВ C ₃₆ -C ₆₀ и более	Остаток после термической обработки гудрона: технический битум, кокс		

Алканы обладают сильным токсическим и наркотическим действием, особенно нормальные алканы с короткой углеродной цепью.

Нафтеновые УВ, они же циклановые, циклоалкановые, циклопарафиновые, полиметиленовые УВ или нафтенy (Nf) состоят из замкнутых в цикл метиленовых групп CH₂.

Атомы углерода в циклоалканах, как и в алканах, находятся в sp³-гибридизованном состоянии и все их валентности полностью насыщены.

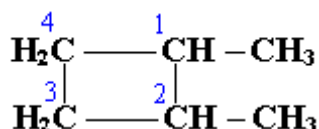
Простейший циклоалкан – циклопропан C₃H₆ – представляет собой плоский трехчленный карбоцикл:



Остальные циклы имеют неплоское строение вследствие стремления атомов углерода к образованию тетраэдрических валентных углов.



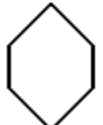
По правилам международной номенклатуры в циклоалканах главной считается цепь углеродных атомов, образующих цикл. Название строится по названию этой замкнутой ^{Глава 2}цепи с добавлением приставки "цикло"⁷⁹ (циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и т.д.). При наличии в цикле заместителей нумерацию атомов углерода в кольце проводят так, чтобы ответвления получили возможно меньшие номера. Так, соединение



следует назвать 1,2-диметилциклобутан, а не 2,3-диметилциклобутан, или 3,4-диметилциклобутан.

Молекулы циклоалканов содержат на два атома водорода меньше, чем соответствующие алканы. Например, бутан имеет формулу C_4H_{10} , а циклобутан – C_4H_8 . Поэтому общая формула циклоалканов C_nH_{2n} . Структурные формулы циклоалканов обычно изображаются сокращенно в виде правильных многоугольников с числом углов, соответствующих числу атомов углерода в цикле.

Циклоалканы $\text{C}_3 - \text{C}_6$

Структурные формулы	Название
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} $ 	циклопропан
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} $ 	циклобутан
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} $ 	циклопентан
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} $ 	циклогексан

Нафтенy имеют моноциклическое би-, три- и полициклическое строение. В моноциклической молекуле может быть от трех до шести метиленовых групп.

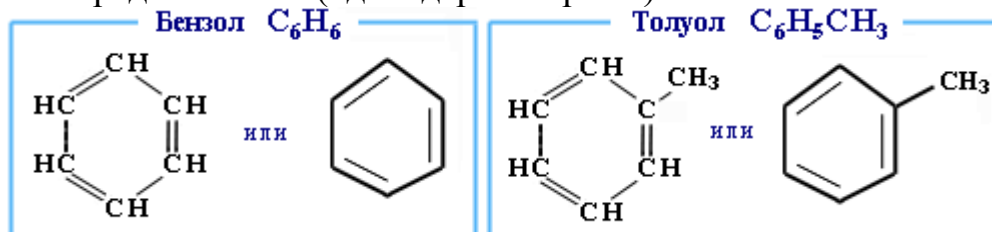
Общая формула моноциклических нафтенов имеет вид: C_nH_{2n} , а би- и трициклических структур: C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-4} соответственно.

Нафтенy, кроме моноциклических могут иметь неконденсированное и конденсированное строение. В неконденсированных структурах нафтенoвые циклы отделены (изолированы) друг от друга метиленовыми группами (CH_2), которых может быть несколько. Смежные структуры конденсированных нафтенoв содержат два общих атома углерода и состоят из различных комбинаций пяти- и шестичленных циклов, которые часто содержат также ароматические кольца и алкильные цепи. Нафтенy C_3 - C_4 являются газами, C_5 - C_7 жидкостями, C_8 и выше – твердыми веществами.

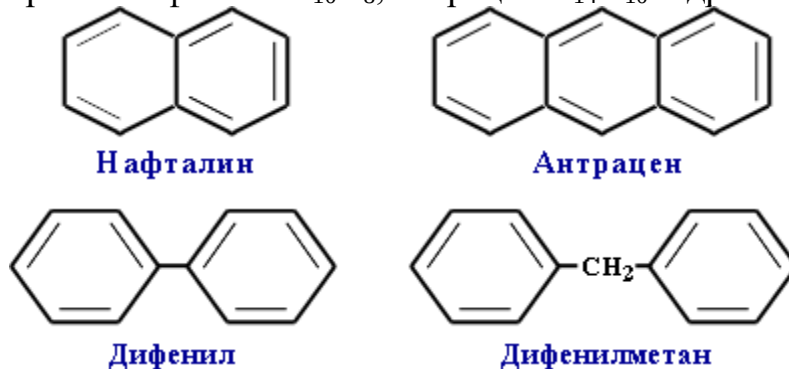
Содержание нафтенoв в нефтях колеблется в широких пределах, от 25 до 80 %. Среди соединений нефти нафтенy наименее токсичны и даже обладают стимулирующим действием на живые организмы.

- Ароматические УВ или арены (Ar) – это класс УВ, молекулы которых содержат устойчивые циклические группы атомов (бензольные ядра) с замкнутой системой сопряженных связей.

Простейшие представители (одноядерные арены):



Многоядерные арены: нафталин $C_{10}H_8$, антрацен $C_{14}H_{10}$ и др.

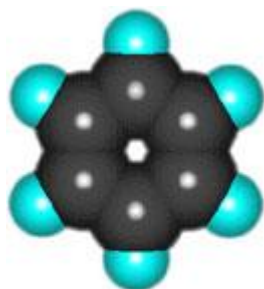


Термин "ароматические соединения" возник давно в связи с тем, что некоторые представители этого ряда веществ имеют приятный запах. Однако в настоящее время в понятие "ароматичность" вкладывается совершенно иной смысл.

Ароматичность молекулы означает ее повышенную устойчивость, обусловленную делокализацией π -электронов в циклической системе.

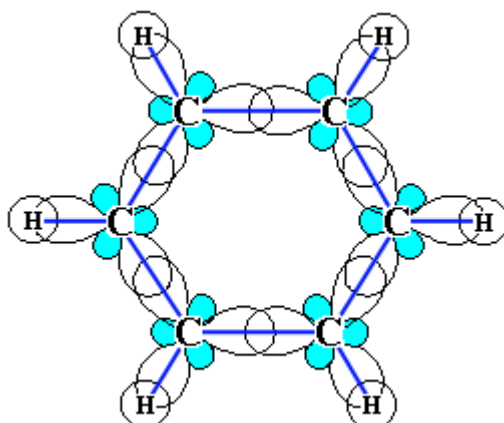
Бензол C_6H_6 – родоначальник ароматических углеводородов.

Каждый из шести атомов углерода в его молекуле связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями. Валентные углы между каждой парой σ -связей равны 120° . Таким образом, скелет σ -связей представляет собой правильный шестиугольник, в котором



Модель молекулы бензола

все атомы углерода и все σ -связи $C-C$ и $C-H$ лежат в одной плоскости:



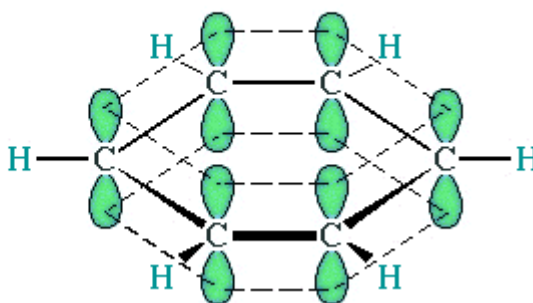
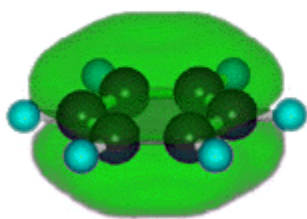
Глава 2

72

p -Электроны всех атомов углерода взаимодействуют между собой путем бокового перекрывания соседних $2p$ -АО, расположенных перпендикулярно плоскости σ -скелета бензольного кольца. Они образуют единое циклическое π -электронное облако, сосредоточенное над и под плоскостью кольца.

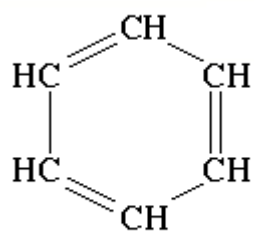
π -Электронное облако
в молекуле бензола

Схема делокализации
 π -электронов



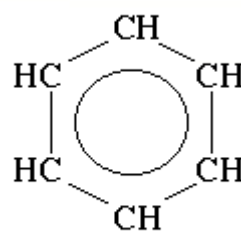
Все связи $C-C$ в бензоле равноценны, их длина равна 0,140 нм, что соответствует промежуточному значению между длиной простой связи (0,154 нм) и двойной (0,134 нм). Это означает, что в молекуле бензола между углеродными атомами нет чисто простых и двойных связей (как в формуле, предложенной в 1865 г. немецким химиком Ф.Кекуле), а все они выровнены (делокализованы). Поэтому структурную формулу бензола изображают в виде правильного шестиугольника (σ -скелет) и кружка внутри него, обозначающего делокализованные π -связи:

Бензол C_6H_6



Формула Кекуле

или



Формула
с делокализованными
связями

Формула Кекуле также нередко используется, но при этом учитывается, что она лишь условно передает строение молекулы.

Арены моноциклические, би-, три- и полициклические представлены на рисунке (рис. 3).

Арены, по сравнению с алканами и нафтенами содержатся в нефти, как правило, в меньших количествах, в основном от 10 до 25 %. Иногда их содержание достигает 50 %. Ароматические УВ являются наиболее токсическими компонентами нефтей. Например, при концентрации в воде всего 1% они убивают все водные растения.

Гибридные УВ. В молекулах УВ гибридного (смешанного) строения находятся различные структурные элементы: ароматические кольца, нафтен^{Глава 2}овые циклы и алкильные цепи (см. рис. 3). Сочетание этих структурных элементов может быть самым разнообразным. Гибридное строение в нефтях имеет от 20 до 50 % высокомолекулярных УВ.

Этиленовые УВ или алкены, олефины. Это - непредельные (ненасыщенные) УВ с открытой цепью, в молекулах которых между углеродными атомами имеется одна двойная связь. Как и предельные УВ, алкены образуют свой гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} . Простейшим представителем этого ряда и его родоначальником является этилен C_2H_4 ($H_2C=CH_2$).

Алкены обнаружены во многих образцах нефтей только в конце XX века в количестве до 8-10 %. Образуются они в результате радиолитического дегидрирования алканов при воздействии естественного радиоактивного излучения в недрах.

Неуглеводородные компоненты нефти являются производными углеводородов и разделяются на две группы.

В первую группу входят гетероорганические соединения, которые описываются точной химической формулой. Называются они по содержащемуся или преобладающему в них гетероатому и представлены сернистыми, кислородными и азотистыми соединениями.

Во вторую группу веществ входят высокомолекулярные соединения, структура которых сложна, и поэтому определяется неоднозначно. Эта группа представлена смолами и асфальтенами или смолисто-асфальтевыми веществами (САВ).

Смолы и асфальтены - это высокомолекулярные конденсированные циклические структуры, которые содержат гетероатомы и боковые алкильные цепи, состоящие из одновалентных радикалов: метила (CH_3), этила (C_2H_5), пропила (C_3H_7) и других.

Смолы имеют молекулярную массу от 500 до 2000 единиц и обладают хорошей растворимостью в органических растворителях и УВ.

Асфальтены – это продукты конденсации нескольких молекул смол, поэтому они являются твердыми веществами с кристаллоподобной структурой и не растворяются в алканах. Их молекулярная масса лежит в пределах от 1000-5000 до 10000 единиц. Однако имеются сведения, что она может достигать до сотен тысяч и даже миллионов единиц.

Сернистые соединения. В нефтях содержится более 250 индивидуальных органических и неорганических соединений, содержащих серу. Неорганические соединения представлены элементарной серой – S и сероводородом – H_2S . Основное количество серы, от 70 до 90 %, связано со смолами и асфальтенами.

Пределы изменения концентраций серы в элементном составе нефтей очень широки: от сотых долей процента до 6-8 %, и более.

Сернистые компоненты нефтей разделяются на агрессивные и неагрессивные соединения. Присутствие агрессивных соединений весьма нежелательно, так как они активно корродируют металлы, являются сильнейшими ката^{Глава 2}литическими ядами, экологически опасны и⁷⁴ придают нефти неприятный запах. Например, нефть Ишимбайского месторождения, содержащая 3,4 % серы, вызывает коррозию нефтепромыслового и нефтезаводского оборудования, выполненного из углеродистой стали, со скоростью 6,88 мм в год. Агрессивная сера представлена органическими и неорганическими соединениями, которые обладают кислотными свойствами. К ним относятся: элементарная сера – S, сероводород – H_2S , и меркаптаны – тиолы и тиофенолы.

К неагрессивным сернистым соединениям относятся сульфиды, дисульфиды, тиофан, тиофен и тиопиран – $C_5H_{10}S$.

Кислородные компоненты нефтей представлены 70 индивидуальными соединениями кислого и нейтрального характера, которые содержат кислород в виде различных функциональных групп: гидроксила ($-OH$), карбоксила ($-COOH$), карбонила ($>CO$), метоксила (ONH_3), оксигруппы ($=O$), пероксигруппы ($-O-O-$) и других. Кислород содержится в нефти в элементном составе в количестве от 0,05 до 3,6 %, что соответствует примерно от 0,5 до 36 % кислородных соединений.

Соединения кислого характера представлены кислотами и фенолами. Кислоты имеют различное строение: алифатическое ($Al-COOH$), нафтенное ($Nf-COOH$ или $Nf-(CH_2)_n-COOH$), в том числе и стероидное строение, а также ароматическое и гибридное строение.

Кроме фенола C_6H_5OH в нефтях присутствуют его гомологи, содержащие до шести конденсированных колец.

Кислородные соединения нейтрального характера представлены спиртами, алифатическими и циклическими кетонами и пероксидами.

Азотистые компоненты нефтей составляют более 50 индивидуальных соединений, которые разделяются на три группы.

Первая группа – это азотистые основания, которые реагируют с кислотами, образуя органические соли, поэтому сравнительно легко выделяются из нефти. Представлены они ароматическими гетероциклами: пиридином (C_5H_5N), анилином ($C_6H_5NH_2$), хинолином (C_9H_7N), акридином ($C_{13}H_9N$) и их гомологами.

Вторая группа – это нейтральные соединения, которые представлены ароматическими гетероциклами: пирролом (C_4H_4NH), индолом (C_8H_6NH),

карбазолом ($C_{12}H_8NH$) бензокарбазолом ($C_{16}H_{10}NH$), а также их гомологами и производными.

Третья группа - это порфирины, которые представляют собой сложные циклические металлоорганические азотсодержащие соединения.

Содержание азотистых соединений в нефти обычно не превышает нескольких процентов от её состава, а концентрация азота в элементном составе нефти находится в пределах от 0,01 до 1,7 %.

Реликтовые соединения или хемофоссилии. Эти соединения представляют особую группу веществ, которые одновременно присутствуют в углеводородном и в неуглеводородном составе нефтей, а также в ОВ осадочных пород.

Реликтовые химические соединения по своей структуре близки к некоторым биологическим веществам или их фрагментам: стероидам, терпенам и терпеноидам, порфиринам (хлорофилл, гем крови), аминокислотам и другим. Ниже на рисунках представлены химическая структура ванадилпорфирина, присутствующего в неуглеводородном составе нефтей



и его предшественника – хлорофилла.



Хемофоссилии являются устойчивыми соединениями, поэтому они почти в неизменном виде поступают из химических остатков организмов в осадки, сохраняются при литогенезе и переходят в состав нефтей. В ходе литогенеза в строении этих биологических веществ происходит небольшая перестройка углеродной структуры молекул и потеря функциональных групп. Поэтому хемофоссилии несут информацию об условиях образования и преобразования нефтематеринского ОВ и заключающих их осадков и горных пород.

Из УВ к хемофоссилиям относятся высокомолекулярные нормальные и изопреноидные алканы, а также полициклические нафтены, а из неуглеводородных компонентов нефти - порфирины, амиды кислот.

2.2 Физические свойства и фракционный состав нефтей

Физические свойства нефти косвенно отражают её химический состав и определяют товарные качества нефти. Они учитываются при составлении технологической схемы эксплуатации залежей, проектировании нефтепроводов. Диэлектрические свойства нефти и её способность люминесцировать используются при проведении поисково-разведочных работ.

Плотность нефти определяется ее массой в единице объема. В нормальных условиях она лежит в пределах от 0,73 до 1,04 г/см³.

В условиях залежи нефть содержит растворенный газ и отличается более высокой температурой. Поэтому в недрах плотность нефти меньше, чем в стандартных условиях от 15 до 40 % и более и может составлять всего 0,3-0,4 г/см³.

Газонасыщенность нефти. Нефть, за исключением высоковязких гипергенно измененных нефтей, всегда содержит в своем составе растворенные

газы. Газонасыщенность или газовый фактор (G_f) – это количество кубических метров природного газа, выделившегося в нормальных условиях при дегазации 1 м³ или 1 т пластовой нефти. Газонасыщенность нефти растет с ростом давления и может достигать значений 600-750 м³/т и более.

Обратная (ретроградная) растворимость нефти в газах. При повышенном давлении и большом объеме газа жидкие УВ переходят в парообразное состояние и растворяются в газах. Меньше всего нефть растворяется в метане. Растворимость компонентов нефти в газах падает с повышением молекулярной массы компонентов.

Давление насыщения пластовой нефти газом. Это давление, при котором нефть предельно насыщена газом, или давление, при снижении которого растворенный газ начинает выделяться из нефти.

Температура застывания и плавления. Эти параметры у различных нефтей зависят от их состава и лежат в широких пределах, от минус 35 до плюс 40 °С. Высокая температура застывания обуславливается высоким содержанием парафинов, а низкая температура – высоким содержанием смол.

Сила поверхностного натяжения. Это важнейшее свойство нефти. От неё зависит способность нефти перемещаться в пористых водонасыщенных пластах. С увеличением поверхностного натяжения растёт капиллярное давление. У воды поверхностное натяжение почти в три раза больше, чем у нефти, поэтому вода быстрее движется по мелким капиллярам.

Молекулярные силы сцепления между водой и породами также больше, чем между нефтью и породами, поэтому вода вытесняет нефть из мелких пустот пород в более крупные. Это обуславливает возможность самостоятельной струйной миграции нефти в водонасыщенных породах по системе сообщающихся крупных пор.

Оптические свойства. Нефть имеет цвет, обладает свойством вращать плоскость поляризации света, люминесцировать, преломлять проходящие световые лучи.

УВ бесцветны, поэтому цвет нефти зависит от содержания в ней неуглеводородных компонентов - в основном смол и асфальтенов. Чем их больше, тем темнее цвет нефти.

Электрические свойства. Нефть является диэлектриком и при трении электризуется. Удельное электрическое сопротивление обезвоженной нефти равно 10¹⁰-10¹⁴ Ом·м. Сопротивление нефтегазонасыщенных пород зависит от соотношения в пласте нефти и воды. Например, глины имеют удельное сопротивление от 1 до 10 Ом·м, а нефтенасыщенный песчаник – от 10-15 до 1000 Ом·м. Предельные значения электропроводности пород и минералов могут различаться в 10¹⁰ раз, то есть в 10 млрд. раз.

Фракционный состав нефти. Нефть содержит компоненты, выкипающие в широком интервале температур – от 35 до 600 °С и поэтому по степени летучести разделяется на составные части или фракции. Фракционный состав является важным показателем качества нефти.

На нефтеперерабатывающих заводах нефть подвергают физической и химической переработке. Процесс физической переработки является

первичным и основным. При этом происходит прямая перегонка нефти, которая заключается в термическом разделении нефти на фракции. Разделение основано на различии температур кипения (ТК) разных фракций, которые имеют различную молекулярную массу. Процесс прямой перегонки нефти разделяется на две стадии.

На первой стадии нефть перегоняют при атмосферном давлении и получают легкие светлые нефтепродукты или дистиллятные фракции, выкипающие до 350 °С:

- 1) бензин (УВ C_5-C_{10}) - ТК от 35 до 200 °С;
- 2) керосин (УВ $C_{11}-C_{13}$) – ТК от 200 до 250 °С;
- 3) газойль, дизельное топливо или легкие соляровые масла (УВ $C_{14}-C_{21}$) – ТК от 250 до 350 °С;
- 4) мазут.

Мазут является остатком при переработке тяжелых нефтей. Он состоит из УВ масляной фракции, смол, асфальтенов и гетероатомных соединений, которые составляют тяжелые темные фракции нефти, выкипающие при температуре выше 350 °С.

Мазут поступает на вторую стадию переработки, которая идет в вакууме или с водяным паром во избежание осмоления, то есть окисления при высокой температуре. При этом получают следующие фракции нефти:

- 1) масла соляровые (УВ $C_{22}-C_{25}$);
- 2) масла смазочные (УВ $C_{26}-C_{35}$);
- 3) гудрон или нефтяной пек (смолы, асфальтены и УВ $C_{36}-C_{60}$ и более).

Гудрон является остатком термической переработки мазута. Из него вырабатывают различные марки технического битума, широко используемого в строительстве, в том числе автомобильных дорог, а также получают нефтяной кокс. Используют гудрон и как котельное топливо.

Мазут может быть переработан и по топливному варианту. При этом его разгоняют на фракции, идущие на термический или каталитический крекинг для получения бензинов. Остатком переработки также является гудрон.

Кроме названных лёгких фракций выделяют более узкие, особенно в составе бензиновой фракции.

Нефти разных месторождений сильно отличаются по фракционному составу, что связано со степенью их катагенного или гипергенного изменения.

2.3 Геохимическая эволюция и физическая дифференциация нефтей

Факторы геохимической эволюции. Нефти, находящиеся в залежах могут изменять состав и свойства. Эти изменения происходят под влиянием катагенных, гипергенных и миграционных факторов (рис. 7). При этом катагенез и гипергенез определяют прямо противоположную направленность процессов изменения нефтей.

Катагенез нефтей. Среди категенных факторов главное значение имеет температура. Под её воздействием молекулярные структуры нефтей

распадаются на более простые и устойчивы соединения. Это: метан, низкомолекулярные гомологи метана и арены – бензол, нафталин. Наименее термоустойчивыми являются нафтенy. В общем, этот процесс называют метаморфизмом или метанизацией нефтей. При нормальных гидростатических давлениях он протекает в интервале температур от 120 до 180 °С.

В результате метанизации снижается плотность и вязкость нефтей, растёт доля бензиновой фракции и газонасыщенность. В пределе жидкие УВ переходят в газообразное состояние, а смолисто-асфальтеновые вещества превращаются в асфальтовые битумы термально-метаморфической линии: кериты и антраксо^{Глава 2}литы. ⁷⁸

Гипергенез нефтей. Гипергенез нефтей протекает в подзонах идио- и криптогипергенеза. Связан он с химическим окислением нефтей свободным кислородом и кислородом, растворенным в инфильтрационных водах. Гипергенез нефтей активно протекает также под воздействием анаэробных сульфатредуцирующих бактерий. Этот процесс биохимического окисления нефтей называется биodeградацией нефтей. При этом в первую очередь разрушаются алкановые УВ.

При гипергенезе нефтей в них увеличивается содержание нафтенoвых и ароматических УВ, смолисто-асфальтеновых веществ и гетероатомных соединений и одновременно уменьшается содержание алканов и бензиновой фракции. В результате растёт плотность и вязкость нефти, и она превращается в высоковязкие нефти (ВВН) и мальту, а затем другие природные битумы гипергенной линии: асфальты, асфальтиты, оксикериты и гуминокериты.

Физическая дифференциация нефтей. При фильтрации нефтей в порово-трещинном пространстве горных пород происходит адсорбция их тяжёлых компонентов: смол, асфальтенов, гибридных и нафтенoвых УВ, твердых парафинов. Происходит она также и за счёт опережающей миграции наиболее лёгких компонентов – алканов бензиновой фракции.

При этом химических превращений в нефтях не наблюдается, меняется только компонентный и фракционный состав нефтей. В результате в верхних частях разреза горных пород образуются залежи лёгких светлых нефтей – фильтратов, а на путях миграции образуются природные битумы фазово-миграционной линии: озокериты, гатчетиты. При поступлении газов или лёгких нефтей в залежи тяжёлых смолистых нефтей нерастворимые в алканах САВ выпадают в осадок. При высоких температурах в порах пород-коллекторов таких залежей образуются твёрдые битумы - кериты

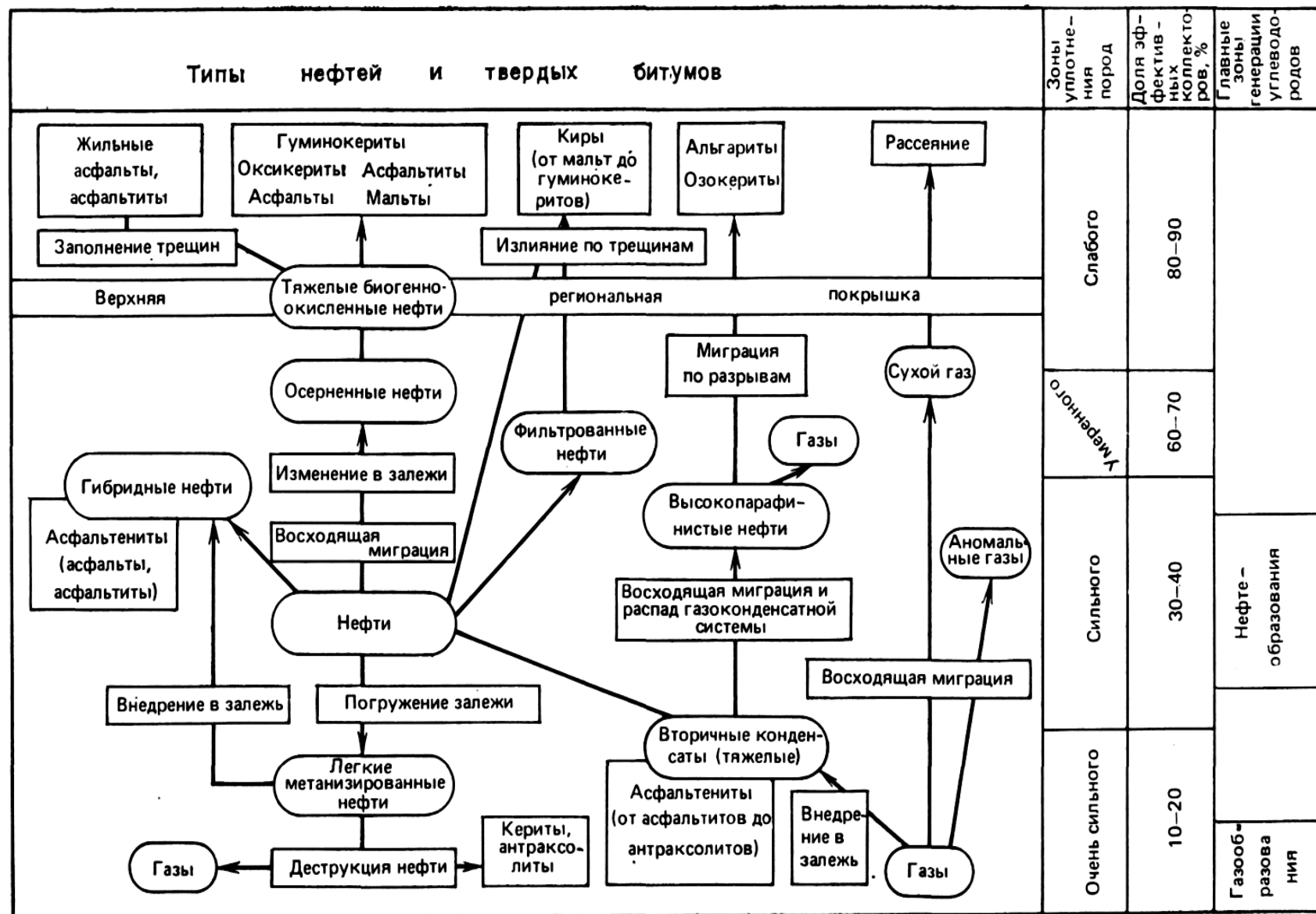


Рисунок - 7. Схема изменения нефтей и образования твердых битумов (по И.С. Гольдбергу, Б.А. Лебедеву)

1.2.4 Классификации нефтей

Классификации нефтей используются для оценки состава, качества, технологических свойств, изучения истории образования и преобразования нефтей. Для этих целей составлены различные химические, генетические и геохимические классификации, а также технологическая классификация.

В основе технологической классификации принятой в России, лежат признаки, которые определяют технологические свойства нефти - это содержание: серы, светлых фракций, выкипающих до 350 °С, выход базовых масел; индекс вязкости масел; и содержание парафина. Каждому признаку присвоен свой индекс и подиндексы, которые определяют количественные параметры признаков (табл. 3).

Таблица 3. Технологическая классификация нефтей (ГОСТ 912-66)

Класс нефтей по содержанию серы, %	Тип нефтей по содержанию фракций, выкипающих до 350 °С, %	Группа нефтей по содержанию масел, %	Подгруппа нефтей по индексу вязкости масел	Вид нефтей по содержанию парафина, %
I – менее 0,5	T ₁ – 45 и более	M ₁ – 25 и более	И ₁ – более 85	P ₁ – до 1,5
II – 0,51-2,0	T ₂ – 30,0-44,9	M ₂ - 15-25		P ₂ - 1,51-6,0
		M ₃ - 15-25	И ₂ - 40-85	
III – более 2,0	T ₃ - менее 30	M ₄ - менее 15		P ₃ более 6,0

Совокупность индексов образует шифр нефти, например: IT₂M₃I₁P₃ означает, что нефть содержит менее 0,5 % серы, 30,0-44,9 % лёгких светлых фракций, способна дать 15-25 % базовых масел в расчёте на нефть и 30-45 % в расчёте на мазут с индексом вязкости выше 85 и содержит более 6 % парафина. Используя эту классификацию, можно легко представить товарные свойства любой нефти, технологическую схему её переработки и выход конкретных нефтепродуктов.

В основе химических классификаций лежат данные о соотношении углеводородных компонентов в составе нефтей - алканов, нафтенов и аренов в целом или только в составе бензиновой фракции, а также - показатели содержания серы, САВ, твердых парафинов и плотности нефти.

Общепринятой химической классификации в настоящее время нет. Это отражает сложность данной проблемы. Среди классификаций последних десятилетий выделяются классификации М.А. Бестужева, Т.А. Ботневой (1987), А.Э. Конторовича, О.К. Стасовой. (1978) и Ал.А. Петрова (1984).

Генетические классификации основаны на учете признаков, которые характеризуют геолого-геохимические условия накопления ОВ и образования нефтей. Такую генетическую информацию несет состав и молекулярно-

массовое распределение в нефтях хемофоссилий, а также фациально-генетический тип ОВ и степень его преобразования (окисленности или метаморфизма).

Генетические классификации используются для установления генетической принадлежности или однородности нефтей как по разрезу, так и по площади нефтегазоносного региона, а также - для прогноза перспектив нефтегазоносности изучаемого региона.

Геохимические классификации основаны на учёте признаков вторичного изменения состава нефтей в залежах, которые контролируются катагенетическими, ^{Гива 4} гипергенными и миграционными факторами. Эти классификации также используются для прогноза нефтегазоносности, состава нефтей и направления их миграции. Примерами геохимических классификаций нефтей являются классификация В.А. Успенского, О.А. Радченко (1964); А.Н. Резникова (1968); В.С. Соболева (1978) и другие.

Контроль знаний модуля 1.2

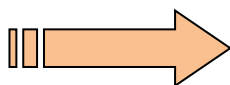
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите главные и основные компоненты элементного состава нефтей и их содержание в процентах.
1. Какие элементы численно преобладают в микроэлементном составе нефтей (металлы, неметаллы, галогены)?
2. Какие классы органических соединений образуют групповой состав нефтей?
3. Какие классы углеводородов (УВ) чаще преобладают в компонентном составе нефтей?
4. Алканы, с каким числом атомов углерода при нормальных условиях являются газами, жидкостями и твердыми веществами?
5. Какой тип УВ наиболее беден водородом?
6. Какие соединения нефти называются реликтовыми структурами (хемофоссилиями) и почему?
7. Какие факторы определяют плотность нефти независимо от условий её нахождения (пластовых, поверхностных), и какие факторы определяют плотность нефтей в пластовых условиях?
8. Какую информацию несет цвет нефти?
9. Назовите фракционный состав нефти.
10. Назовите сущность процесса метаморфизма и гипергенного изменения нефтей.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Двумя главными и тремя основными химическими элементами нефтей являются:
а- N, б- V, в- Cl, г- H, д- Br, е- O, ж- Ni, з- C, и- S, к- Si, л- P, м- Mg
- 2 Какая группа элементов численно преобладает в микроэлементном составе нефтей
а - металлы б - галогены в - неметаллы
- 3 Углеводородные компоненты нефтей представляют следующие четыре группы органических соединений:
а- алканы б- алкины в- арены
г- алкены (олефин) д- нафтенy е- углеводы
- 4 Неуглеводородные компоненты нефтей представляют следующие пять групп гетероорганических соединений:
а - кислородсодержащие б - алкены в - нафтенy г - алкины
д - фосфопротеиды е – арены ж – алканы з -
липиды
и - аминокислоты к – углеводы л – азотсодержащие
м – серосодержащие н смолы о- сфальтены
- 5 Алканы со следующими числами атомов углерода являются в нормальных условиях жидкими:
а – C₄-C₁₂ б – C₅-C₁₅ в – C₆-C₁₉ г - C₆-C₂₁
- 6 В составе нефтей к хемофоссилиям относятся:
а - химические соединения, близкие по структуре к некоторым биологическим веществам или их основным фрагментам
б – ароматические УВ
в – сульфиды
- 7 Лёгкие светлые фракции нефтей выкипают в следующем интервале температур:
а – 35-350 °C б – 35-200 °C в - 35-250 °C г -
35-400 °C
- 8 При температурах до 350 °C выкипают следующие три фракции нефтей:
а – дизельное топливо (газойль) б – керосин в – гудрон
г – мазут д – бензин е - масла смазочные
- 9 При метанизации (метаморфизме) нефтей их изменения идут в следующих четырёх направлениях:
а – увеличении газосодержания.
б – увеличении плотности и вязкости.
в – распаде молекулярных структур на более простые и устойчивые соединения.
г – увеличении содержания нафтенy.
д – увеличении содержания УВ бензиновой фракции.
е – увеличении доли гетероатомных соединений.
ж - увеличении доли алканов и аренов за счёт нафтенy
- 10 При биodeградации нефтей их изменения идут в следующих трёх направлениях:

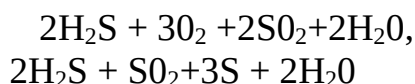
- а – увеличение доли гетероатомных соединений, смол и асфальтенов.
- б – увеличение плотности и вязкости нефтей.
- в – распад молекулярных структур на более простые и устойчивые соединения.
- г – увеличение содержания нафтенных и ароматических.
- д – увеличение содержания алканов и УВ бензиновой фракции.



ТЕМА №4. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА.

Газы. В составе газа, поступающего из скважин, обычно основную роль играет метан CH_4 . Содержание более тяжелых углеводородов снижается по мере увеличения размеров их молекул. Тем не менее в газах нередко обнаруживают следы нонана $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$. Среди неуглеводородных газов основными являются азот, углекислый газ и сероводород. В некоторых газах в небольшом количестве присутствует также гелий. Сухой газ состоит преимущественно из метана и этана, тогда как в жирном газе до 50 % и более может приходиться на пропан и различные изомеры бутана. Если в составе газовой шапки над нефтяной залежью много жирного газа, то в нефти будет содержаться большее количество бензиновых компонентов в сравнении с залежью, в газовой шапке которой преобладает сухой газ. В находящихся на больших глубинах и, как правило, более древних скоплениях нормальный бутан обычно преобладает над изобутаном. Если в составе газа велико содержание двуокиси углерода, то его можно использовать для получения «сухого льда», что особенно выгодно, когда месторождение расположено вблизи потенциального рынка для льда.

Ограничения, введенные на выброс сернистых газов в атмосферу, потребовали строительства предприятий по улавливанию H_2S из природного газа и газов, образующихся при перегонке нефти. Сероводород принадлежит к наиболее ядовитым из известных в настоящее время газов. Если в течение 30 мин дышать воздухом, содержащим 0,1 % H_2S , это приведет к смертельному исходу. Бурильщики не раз погибали от отравления H_2S , выделявшимся из устья скважины. На нефтеочистительных предприятиях сероводород превращают в серу по следующей схеме:



Сера необходима для производства серной кислоты и других содержащих серу продуктов.

СОСТАВ, СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Цель изучения – получить знание о природных газах как смесях веществ разного генезиса, которые в недрах могут находиться в разных формах, концентрациях, фазовых состояниях и образовывать залежи горючих, в том числе углеводородных, и негорючих газов.

Задачи – изучить:

71

- ✓ физические свойства и состав природных газов;
- ✓ классификационные признаки природных газов;
- ✓ зависимость состава различных типов залежей природных газов: газовых, газоконденсатных, растворённых в нефти, газовых гидратов от термобарических условий.

Уметь:

- 1) определять типы газовых залежей по их химическому составу;
- 2) определять фазовое состояние залежей по их газосодержанию (газовому фактору).

Природные газы – это смеси веществ, находящиеся в нормальных условиях в газообразном состоянии и газы, выделяющиеся из состава природных систем иного агрегатного состояния, например: пластовых вод и нефтей, газовых гидратов, которые находятся в твёрдом состоянии.

Природные газы являются компонентом среды обитания человека и ресурсной базой для производства - это источник энергии и ценнейшее химическое сырьё. Кроме того, газы несут информацию об эволюции Земли как планеты и процессах, происходящих в недрах.

Среди природных газов выделяются горючие газы - это газы, способные гореть в смеси с воздухом в нормальных условиях. Горючими газами являются углеводородные газы: метан, этан, пропан, бутан, а также сероводород, водород, окись углерода и их смеси, при суммарном содержании азота и углекислого газа менее 80 %. Кроме газообразной формы и фазового состояния природные газы, в том числе и горючие, широко распространены в земной коре в водорастворённом состоянии. В огромных объёмах они растворены в нефти и образуют твёрдые растворы с водой, так называемые газовые гидраты.

Газы являются продуктом биохимических и термokatалитических преобразований ОВ, а также продуктом глубинных процессов. Часто природные газы сопровождают скопления нефти, образуя двухфазные нефтегазовые и газонефтяные залежи

В мире открыто более 18 тысяч газовых и газоконденсатных месторождений, содержащих более 30 тыс. залежей, которые залегают преимущественно в осадочных породах. Их стратиграфический диапазон лежит в интервале от четвертичных до архейско-протерозойских отложений, при преобладающей концентрации запасов в меловых отложениях.

Глубина залегания месторождений варьирует от нескольких десятков метров до 8098 м (месторождение Миллс-Ранч, Северная Америка). Этим глубинам соответствует диапазон изменения пластовой температуры от минус 5 °С в зонах многолетнемерзлых пород до 250 °С в зоне катагенеза, и диапазон изменения давления от 0,5 до 140 МПа и более. Теоретически, нижняя граница газоносности лежит на глубинах порядка 15'000 км, то есть за пределами технико-экономических возможностей производства геологоразведочных работ.

Более одной трети разведанных промышленных запасов газа сосредоточено в ^{Глава 4} недрах России, а её доля в общемировой добыче газа составляет около 25 %. Основной целью геологии и геохимии газа, является научное обоснование направлений геологоразведочных работ, оценка прогнозных ресурсов и прирост промышленных запасов газа. Одной из важных задач является изучение ресурсов нетрадиционных источников газа: угольного, газогидратного и водорастворенного.

3.1 Основные физические свойства природных газов

Физические свойства природных газов имеют большое значение для изучения процессов миграции УВ, их фазовых превращений, формирования, разрушения и разработки залежей нефти и газа.

Состояние газа определяется тремя параметрами: давлением, температурой и плотностью. В качестве стандартных условий при термодинамических расчётах принимают температуру равную 0 °С и давление 0,1 МПа. При прочих расчётах температуру газов принимают равной 20 °С.

Абсолютная плотность газа (ρ) – это отношение массы сухого газа (m) к его объёму (v): $\rho = m / v$, выражаемое в килограммах на кубический метр (кг/м³) или в граммах на кубический сантиметр (г/см³). Выражается она и как отношение молекулярной массы газа в молях (M) к объёму моля (V_m): $\rho = M/V_m = M/22,4$ л.

Часто используется понятие об относительной плотности газов. Это отношение плотности газа к плотности воздуха, которое является безразмерной величиной. При атмосферном давлении и температуре 20 °С плотность сухого воздуха составляет 1,205 кг/м³, поэтому, например относительная плотность гелия равна 0,1; азота – 0,96; сероводорода – 1,2; углекислого газа - 1,5; криптона – 2,9.

Относительная плотность природных углеводородных газов зависит от их молекулярной массы, поэтому у метана она равна – 0,55, этана – 1,04, пропана - 1,5, изобутана и н-бутана – 2,0.

В общем, плотность газа зависит от его химического состава, молекулярной массы, давления и температуры. Она уменьшается с ростом температуры и растёт с повышением давления и молекулярной массы.

Критические параметры и состояние. Возможность существования газа в пластовых условиях в различных формах определяется термобарическими параметрами, то есть абсолютными значениями и соотношением температуры и давления.

К р и т и ч е с к а я т е м п е р а т у р а ($T_{кр}$) - это температура, при которой исчезают все различия между жидкостью и её паром и, следовательно, плотность жидкости и пара становится одинаковой. При температуре выше критической вещество может существовать только в газообразном состоянии. В этом случае газ нельзя превратить в жидкость без понижения температуры никаким увеличением давления.

Таким образом, газом называется вещество, находящееся в газообразном состоянии при температуре выше критической, а паром – вещество, находящееся в газообразном состоянии при температуре ниже критической. Следовательно, пар^{Гивва4} можно превратить в жидкость увеличением⁷³ давления, а газ – нельзя.

К р и т и ч е с к о е д а в л е н и е ($P_{кр}$). Это давление вещества, соответствующее его критической температуре.

К р и т и ч е с к о е с о с т о я н и е в е щ е с т в а. Состояние вещества называют критическим, если оно находится при критической температуре и критическом давлении.

Объем, занимаемый веществом при критическом состоянии называется критическим объемом ($V_{кр}$). Такой объем является наибольшим, который может занимать имеющаяся масса вещества в жидком состоянии. Значения $T_{кр}$, $P_{кр}$ и $V_{кр}$ называются критическими параметрами вещества.

Метан, азот, водород, кислород и инертные газы находятся в недрах при температуре выше критической, поэтому не могут превращаться в жидкое состояние. Пропан, бутан, этан, углекислый газ и сероводород могут находиться в пластовых условиях при температурах ниже критических, что создает возможность превращения их в жидкость. Жидкий углекислый газ обнаружен во включениях в минералах.

Давление насыщения (упругость водорастворенных газов) – это пластовое давление, при котором подземные воды насыщены газом до предела. В этом случае при снижении пластового давления газ начнет выделяться из жидкости в свободную фазу. Происходить это будет до тех пор, пока в жидкости вновь не установится равновесие между пластовым давлением и растворимостью газа при данных условиях.

Растворимость газа в жидкостях. В пластовой нефти и воде растворено огромное количество газа. Растворимость газа является его важнейшим свойством, которое определяет физические характеристики флюидных систем. Зависит она от состава и соотношения жидкостей и газа, а также от давления и температуры. При небольших температурах и давлениях, до 5 МПа, растворимость газов подчиняется закону Генри, по которому количество газа ($V_{г}$), растворенного при данной температуре в единице объема жидкости ($V_{ж}$), прямо пропорционально давлению газа (p).

Объем газа, растворенный в пластовых условиях в единице объема или массе жидкости и измеренный в нормальных условиях, называют газонасыщенностью (G). Газонасыщенность, выраженную в кубических метрах газа, содержащегося в 1 м³ или 1 т жидкости (м³/м³ или м³/т) называют также газовым фактором ($G_{ф}$).

Р а с т в о р и м о с т ь г а з а в н е ф т и. От количества газа, растворенного в пластовой нефти, зависят её вязкость, сжимаемость, термическое расширение, плотность.

Различные газы обладают разной растворимостью в нефтях, причем с уменьшением молекулярной массы газа его коэффициент растворимости снижается. Особенно плохо растворяется азот, затем метан. Хорошо растворяются в нефтях углекислый газ, этан и пропан.

Большое значение для растворимости газов имеет состав нефтей. В легких метановых нефтях лучше растворяются гомологи метана, а в тяжелых нефтях лучше растворяется метан.

Углеводородные газы хуже растворяются в нефтях с повышением температуры.

Р а с т в о р и м о с т ь г а з а в в о д е. Растворимость газовых компонентов в воде намного ниже, чем в нефти и зависит от состава газа, температуры, давления и минерализации воды. Наибольшей растворимостью обладают кислые газы (H_2S и CO_2). Они при растворении взаимодействуют с водой и образуют слабые кислоты – сероводородную (H_2S) и угольную (H_2CO_3). Растворимость сероводорода и углекислого газа при $0\text{ }^{\circ}C$ и давлении 0,1 МПа составляет соответственно 4,67 и 1,713 $м^3/м^3$.

Наименьшую растворимость имеют инертные газы, азот и углеводородные газы. Растворимость углеводородных газов в воде при $0\text{ }^{\circ}C$ и давлении 0,1 МПа в несколько десятков раз меньше, чем растворимость сероводорода. Метан растворяется в количестве 0,0556 $м^3/м^3$, этан 0,0987 $м^3/м^3$.

С повышением температуры растворимость газов в воде вначале падает, достигая минимума у разных газов при 60-100 $^{\circ}C$, а затем быстро растет, особенно при увеличении давления. С ростом минерализации воды растворимость уменьшается.

При высоких давлениях и температуре растворимость углеводородных газов в воде уменьшается от метана к бутану, то есть зависит от молекулярной массы газа.

Газонасыщенность пластовых вод обычно лежит в пределах от сотых долей единицы до 10 $м^3/м^3$ и более. Высокая газонасыщенность (2-4 $м^3/м^3$) наблюдается вблизи контуров газовых и газоконденсатных залежей. Она резко возрастает в условиях аномально высоких пластовых давлений и температур. Таким образом, газонасыщенность вод является важным показателем газоносности недр. При высокой газонасыщенности возможна рентабельная добыча газа из подземных вод.

Растворимость нефти в газе. Испарение жидкостей в обычных изотермических условиях усиливается при понижении давления, а конденсация пара при повышении давления. При снижении температуры в изобарических условиях испарение понижается, а при повышении температуры увеличивается.

Однако когда природные газы находятся в пластовых условиях в околокритическом состоянии, то нефть начинает растворяться в газах, переходя в парообразное состояние. С ростом пластового давления испарение нефти увеличивается. В результате образуются конденсатные газы - газоконденсаты

(ГК) или газоконденсатные системы (ГКС). И, наоборот, при падении давления начинается конденсация паров нефти.

Поскольку процессы испарения и конденсации в околокритических состояниях идут в обратном (аномальном) направлении по отношению к процессам, происходящим при обычных условиях, то их называют обратными или ретроградными.

Таким образом, газоконденсаты – это пластовые газообразные углеводородные системы, содержащие нефть в растворенном парообразном состоянии. При растворении нефти первыми начинают переходить в газовую залежь УВ с меньшей молекулярной массой. При дальнейшем повышении давления в неё переходят и более тяжелые УВ, а также смолы и другие неуглеводородные соединения. При снижении давления наоборот, первыми начинают конденсироваться более тяжелые соединения. Выпавшая жидкая фаза ГКС называется конденсатом.

Содержание конденсата в газоконденсатах оценивается конденсатным фактором (K_{ϕ}) или конденсатностью. K_{ϕ} – это количество граммов или кубических сантиметров стабильного конденсата, выделившегося в нормальных условиях из одного кубического метра пластового газа в процессе его сепарации. Это показатель обратный газовому фактору.

Газосодержание горных пород. Горные породы имеют G_{ϕ} от тысячных долей единицы, до десятков кубических метров на тонну. Наибольшим газосодержанием характеризуются ископаемые угли. Их газоносность повышается с глубиной и ростом степени метаморфизма углей, за исключением антрацитов, и достигает у каменных углей значений $50 \text{ м}^3/\text{т}$ горючей массы.

Вязкость газа – это внутреннее трение, возникающее при движении газа. В отличие от жидкости, вязкость газа растет с уменьшением молекулярной массы и увеличением температуры и давления. Это объясняется увеличением скорости движения и силы соударения молекул. Газы имеют очень низкую вязкость, например, вязкость метана при стандартных условиях в 100 раз ниже вязкости воды и составляет около $0,01 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Низкая вязкость газа обуславливает его способность относительно быстро перемещаться в пористых и трещиноватых горных породах при перепаде давления.

Диффузия газа или проникновение его молекул в другие вещества возможна практически в любой среде и подчиняется закону Фика: диффузия происходит в направлении убывания концентрации вещества. Она обусловлена тепловым движением молекул и является одним из механизмов переноса вещества, в результате которого происходит естественное выравнивание его концентрации в пространстве.

Скорость диффузии газа зависит от его свойств и концентрации, а также от свойств проницаемой среды: пористости, проницаемости, влагонасыщенности, структуры порового пространства и размера пор. Диффузия растет с повышением температуры и уменьшается с ростом молекулярной массы газа. Диффузия играет существенную роль при эмиграции УВ из нефтепроизводящих пород в коллекторы и обуславливает значительные потери газа из залежей, вплоть до их полного уничтожения.

Фильтрация газа или эффузия – это движение газа через пористую среду под влиянием перепада давления. Фильтрация газа также подчиняется закону Дарси, но в отличие от жидкостей, для газов в формулу вместо перепада давлений входит разность квадратов давлений, поэтому формула Дарси имеет следующий вид:

$$Q = \frac{K \cdot S}{\mu h} \cdot \frac{(P_2^2 - P_1^2)}{2},$$

где Q – количество газа, см^3 , проходящее в единицу времени через породу-коллектор с поперечным сечением S , см^2 ;

K – коэффициент ^{Глава 4} проницаемости породы 10^{-12} м^2 ;

76

μ – вязкость газа, $\text{Па} \cdot \text{с}$; h – длина пути в направлении движения, см ;

$(P_2^2 - P_1^2)$ – разность квадратов давлений, МПа .

Таким образом, Q представляет собой объем газа, измеренный при среднем давлении.

Всплывание газа. Масса газа, при давлении 10 МПа, составляет всего около 0,1 массы воды такого же объема. Разница плотностей воды и газа или нефти и газа составляет подъемную силу газа. Она служит причиной всплывания свободного газа в порах или трещинах пород, заполненных водой или нефтью. Это свойство газа имеет значение для процессов формирования залежей УВ. При больших объемах свободный газ вытесняет нефть из занятых ею ловушек.

Гидратообразование. Газы способны при определенных термобарических условиях создавать с водой твердые растворы, которые называются газовыми гидратами или кристаллогидратами.

3.2 Характеристика компонентов природных газов

Состав природных газов, находящихся в залежах может меняться за счет действия гидродинамических, биохимических, термобарических, неотектонических и других факторов.

Главным компонентом природных газов стратисферы, как правило, является метан. Основными компонентами являются углекислый газ, сероводород и азот. Их содержание может достигать в свободных газах 100 %. В малых концентрациях, в качестве примесей в природных газах присутствуют: гелий, аргон, водород и другие газы.

Метан (CH_4) – простейший насыщенный УВ. Представляет собой бесцветный газ, который легко загорается и горит бесцветным пламенем. Смеси метана с воздухом взрывоопасны уже при содержании метана в пределах 5 %. Метан не содержит связей между атомами углерода ($\text{C}-\text{C}$), которые менее прочные, чем связи между углеродом и водородом ($\text{C}-\text{H}$), поэтому обладает значительной химической и термической устойчивостью.

Метан очень широко распространен в природе и, как правило, является основным компонентом газовых, газоконденсатных и нефтегазовых залежей, а также попутных нефтяных, рудничного и болотного газов. Он может иметь различное происхождение: биохимическое, термокаталитическое, глубинное, радиохимическое и космическое. В отличие от своих газообразных гомологов,

метан имеет наибольшую подвижность, и одновременно наименьшую растворимость в воде и низкую способность к адсорбции. Поэтому при миграции он опережает другие углеводородные газы.

Тяжелые углеводородные газы (ТУВГ). К этим газам относятся газообразные гомологи метана: этан, пропан и бутан. Они появляются преимущественно в процессе образования нефти, поэтому считаются специфическими «нефтяными» газами.

Углекислый газ (диоксид углерода, CO_2). Это бесцветный газ, имеющий слабокислый запах и вкус. В составе атмосферы он содержится в объеме всего 0,03 %, но обладает сильным парниковым эффектом и при концентрации более 4 % токсичен. Углекислый газ хорошо растворяется в воде, образуя слабую угольную кислоту H_2CO_3 . Растворимость газа растет с увеличением давления. При температуре 20 °С и давлении 0,1 МПа в одном объеме воды растворяется 0,88 объема углекислого газа, а при давлении 30 МПа и температуре 100 °С может раствориться уже 30 объемов газа.

Природные воды, насыщенные углекислым газом, приобретают особую способность взаимодействовать с горными породами и образовывать стойкие эмульсии с ТУВГ. Такие эмульсии представляют собой воду, насыщенную мелкими пузырьками газа. При высоких давлениях углекислый газ способен растворять большие объемы УВ.

Углекислый газ может иметь различное происхождение, включая мантийное. В земной коре он образуется при окислении органических веществ, в том числе и УВ, при декарбоксилировании органических кислот и разложении бикарбонатов.

Сероводород (H_2S). Это бесцветный горючий газ с характерным неприятным и резким запахом, и очень высокой растворимостью в воде, которая является наибольшей среди природных газов. При растворении газа образуется слабая сероводородная кислота H_2S , поэтому сероводород, наряду с углекислым газом называют кислым газом.

Сероводород является сильным восстановителем и высокотоксичным газом, поражающим нервную систему. Поэтому рассматривается как вредная примесь к природным газам. Организм быстро привыкает к его запаху. Предельное допустимое содержание сероводорода в воздухе составляет 0,01 мг/л., а при концентрации более 0,1 % (0,1 мг/л) наступает мгновенная смерть, в связи с параличом дыхательного центра.

При концентрации в составе природных газов от 5 % и выше сероводород является ценным компонентом, поскольку служит сырьем для производства серы.

Сероводород может иметь различное происхождение. Он образуется при биохимическом окислении и термолизе ОВ, химическом и биохимическом восстановлении сульфатов сульфат-редуцирующими бактериями. Присутствует сероводород и в вулканических газах.

Основные компоненты нефти (максимальные концентрации 1—3 %) по данным Бестужева [55]

Углеводород	Формула	Максимальное содержание в нефти, вес. %
Нормальные парафины		
Пентан	C_5H_{12}	3,2
Гексан	C_6H_{12}	2,6
Гептан	C_7H_{16}	2,5
Октан	C_8H_{18}	2,0
Нонан	C_9H_{20}	1,8
Декан	$C_{10}H_{22}$	1,8
Парафины с разветвленной		
2-Метилпентан	C_6H_{14}	1,2
3-Метилпентан	C_6H_{14}	0,9
2-Метилгексан	C_7H_{16}	1,1
3-Метилгексан	C_7H_{16}	0,9
2-Метилгептан	C_8H_{18}	1,0
Пристан (изопреноид)	$C_{19}H_{40}$	1,1
Циклопарафины (нафтены)		
Метилциклопентан	C_6H_{12}	2,4
Циклогексан	C_6H_{12}	1,4
Метилциклогексан	C_7H_{14}	2,8
1,2-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	1,2
1,3-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	1,0
1,3-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	0,9
Ароматические углеводороды		
Бензол	C_6H_6	1,0
Толуол	C_7H_8	1,8
Этилбензол	C_8H_{10}	1,6
Л*-КсИЛОЛ	C_8H_{10}	1,0

Газы составляют все возрастающую часть нефтепродуктов на энергетическом рынке, и эта тенденция, видимо, сохранится, так как газ является наиболее чистым ископаемым топливом. Во многих странах теперь при проектировании заводов в районах крупных нефтяных месторождений предусматривается сохранение, а не сжигание большей части попутного газа. Значительные количества газа транспортируются к потребителю по трубопроводам, однако в настоящее время все возрастает перевозка газа в виде жидкости в танкерах. Сжиженный природный газ — это прежде всего метан, кипящий при $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сжиженный нефтяной газ обычно представлен пропаном и бутаном. Он сжимается под давлением при комнатной температуре. Газ в баллонах, используемых на фермах и для заправки определенных типов автомобилей, находится под давлением около 585 кг/см^2 . Так как поддержание низкой температуры требует больших затрат, сжиженный природный газ при его получении и транспортировке оказывается гораздо более дорогим, чем сжиженный нефтяной газ. Следовательно, первый, который перевозят обычно в танкерах, следует использовать прежде всего для удовлетворения потребностей крупных городов, пока его стоимость не станет более приемлемой.

Этилен, пропилен и бутилен (рис. 3-5) принадлежат к олефинам, которые отсутствуют в природном газе. Они образуются в процессе крекинга газойля и более тяжелых углеводородов с целью получения бензина. Высокотемпературный ($700\text{—}900\text{ }^{\circ}\text{C}$) крекинг парообразной фазы, осуществляемый при низком давлении, благоприятствует образованию олефинов. Некоторые из основных продуктов, которые получают из нефтяных газов, перечислены в табл. 3-7.

НАФТИДЫ

Нафтиды (Petroleum)—это битумы, состоящие главным образом из углеводородов, которые в газообразном или жидком состоянии находятся в природных резервуарах. Слово petroleum происходит от латинских petra (порода) и oleum (масло). В общем случае оно употребляется для обозначения любой смеси углеводородов, которую можно получить из буровой скважины. Так, некоторые нефти месторождения Дюшесн в бассейне Юинта, штат Юта, изливаются на поверхность в виде жидкости, сохраняющей пластовую температуру около $93\text{ }^{\circ}\text{C}$, но вскоре, охлаждаясь, затвердевают. Основными представителями нафтидов являются природный газ, который не конденсируется при стандартных температуре и давлении (760 мм рт. ст. , $15,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), конденсат, газообразный в недрах, но конденсирующийся на поверхности, и нефть.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ

Нафтиды почти нацело состоят из двух элементов — углерода и водорода в отношении 1,85 атома водорода на один атом углерода. Подчиненное значение имеют сера, азот и кислород; они составляют в большинстве нефтей менее 3 %. Кроме того в нафтидах присутствуют фосфор и тяжелые металлы, например ванадий и никель. В табл. 3-1 дается сравнение элементного

Таблица 3-1

Элементный состав природных веществ(в%)

	Нефть	Асфальт	Керог ен
Углерод	84,5	84	79
Водород	13	10	6
Сера	1.5	3	5
Азот	0.5	1	2
К пг.пород	0.5	2	Н
	100	100	100

Таблица 3-2

Таблица 3-2

Содержание азота, серы и кислорода в нефтях различных месторождений [191]

Месторождение	Географический район	✓ Возраст	Плотность, г/см ³	N	Содержание в нефти O	S
Эдлонгер	Западный Техас	Ордовик	0,823	0,018	0,082	0,19
Норт-Уорт-Бакстервил	»	Пермь	0,848	0,16	0,76	1,23
Винтон	Миссисипи	Поздний	0,959	0,18	0,28	3,05
Мереи	Луизиана	Миоцен	0,942	0,20	0,44	0,09
	Венесуэла	Ранний олигоцен	0,949	0,39	1,82	1,64
Ла-Пас	„	Палеоцен	0,910	0,44	0,97	2,56
Фрио	Южный	Олигоцен	0,904	0,49	0,66	0,26
Вафр* № 17	Нейтральная зона	Средний мел	0,918	0,55	1,24	7,90
УИЛМИН	Калифорния	Миоцен	0,937	0,65	0,51	1,51
Норт-	„	Плиоцен	0,975	0,77	1,45	1,14
Радатайн	Кувейт	Средний	0,870	0,82	1,81	7,70
Вафра № 1	Ис-	„ „	0,918	1,03	1,51	7,80
Мак-Элрой	Западный Техас	Пермь	0,868	1,61	0,89	2,60

состава нефти, природного асфальта и рассеянного органического вещества (керогена) осадочных пород. Следует отметить значительное увеличение содержания углерода при одновременном снижении роли серы, азота и кислорода относительно углерода в ряду: кероген — асфальт — нефть. Процесс формирования нафтидов, как будет показано позднее, заключается в генерации из керогена и последующей аккумуляции легких молекул, богатых водородом.

Так как водород является наиболее легким элементом, нефти с более высоким содержанием водорода имеют более низкую плотность. Так, например, плотность пенсильванской нефти с содержанием водорода 14,2% равна 0,862 г/см³ (33° API¹), тогда как нефть из Коалинги, штат Калифорния, содержащая 11,7% водорода, характеризуется плотностью 0,951 г/см³ (17° API). Данные элементного анализа, которые приведены в табл. 3-1, являются средними для нефтей всего мира. Некоторые нефти отличаются более высокими содержаниями азота, серы и кислорода (N, S, O), чем это показано в таблице. Эрдман [191] проанализировал группу нефтей различного возраста и происхождения, которые характеризовались повышенным в сравнении с обычным содержанием неуглеводородных компонентов. Эти данные приведены в табл. 3-2. Наиболее высокой концентрацией серы (7,9 %) отличалась нефть месторождения Вафра, азота (1,6%)—нефть из западного

Техаса, кислорода (1,8%)—венесуэльская нефть. Некоторые из этих нефтей легкие, но во всех отмечается относительно высокое содержание N, S и O.

Углерод и водород дают начало углеводородам, различающимся по строению и размерам молекул. Различия в физических и химических свойствах нафтидов обусловлены различиями в распределении углеводородов различного строения и размеров.

РАЗМЕР МОЛЕКУЛ

Наименьший ^{Глава 2}размер имеет молекула метана (молекулярный⁵² вес равен 16). Наиболее крупные молекулы характерны для асфальтенов с молекулярным весом в тысячи единиц. Между этими двумя крайними соединениями располагаются сотни других, структуры которых изменяются от самой простой до очень сложной. Углеводороды образуют ряды гомологов; это семейства молекул, члены которых обладают близкими свойствами, но отличаются размерами на одну CH_2 -группу. Строение углеводородов ряда парафинов выражается формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

где n может быть равно любому числу от 1 и до 60. По мере того как возрастают размеры молекул в ряду углеводородов-гомологов, газы сменяются жидкостями, а эти последние — твердыми веществами. Так, среди парафинов с неразветвленной цепью соединения с n , равным 1—4, являются газами, соединения с n , равным 5—16, — жидкостями, а вещества с $n > 16$ — твердыми веществами.

Нефть в процессе дистилляции разделяется на фракции, отвечающие соединениям с различным молекулярным весом. В обычной нефтеперегонной башне можно получать продукты, обладающие разными молекулярными размерами, от самых малых до самых больших: газ, бензин, керосин, легкий газойль (дизельное топливо), тяжелый газойль, смазочные масла и нефтяной остаток. Эти группы соединений, отличающиеся по размерам молекул, входящих в их состав, будут более подробно рассмотрены в разделе, посвященном применению нефти.

ВАРИАЦИИ В СТРОЕНИИ МОЛЕКУЛ

Различные структурные формы молекул углеводородов получили следующие названия: алканы — соединения с открытой цепью и с простыми связями между атомами углерода; цикло- алканы — алкановые кольца; алкены — углеводороды с одной или двумя двойными связями между атомами углерода; наконец, арены — углеводороды с одним или несколькими бензольными кольцами. Для большинства геологов-нефтяников и инженеров более привычны другие термины: парафины вместо алканов; нафтенy или циклопарафины вместо циклоалканов; олефины вместо алкенов и ароматические углеводороды вместо аренов. Далее в этой книге мы будем пользоваться преимущественно этими терминами.

Рассмотрение молекулярной структуры соединений невозможно без знакомства с условными и краткими структурными формулами, которые

приведены на рис. 3-1 и 3-2. На рис. 3-1 показано строение нормальных парафинов и парафинов с разветвленной цепью. На рис. 3-2 приведены структурные формулы олефина, нафтена (циклопарафина) и ароматических углеводородов.

Парафины C_nH_{2n+2} . Вслед за нафтенами углеводороды парафинового типа являются вторыми по значению компонентами нефти. Парафины преобладают в бензиновой фракции нефти и в залежах, находящихся на больших глубинах, зачастую в древних по возрасту природных резервуарах. По отношению к этой группе применимы также термины насыщенные и алифатические углеводороды. Парафины с неразветвленной цепью, примеры которых показаны в верхней части рис. 3.1, называются

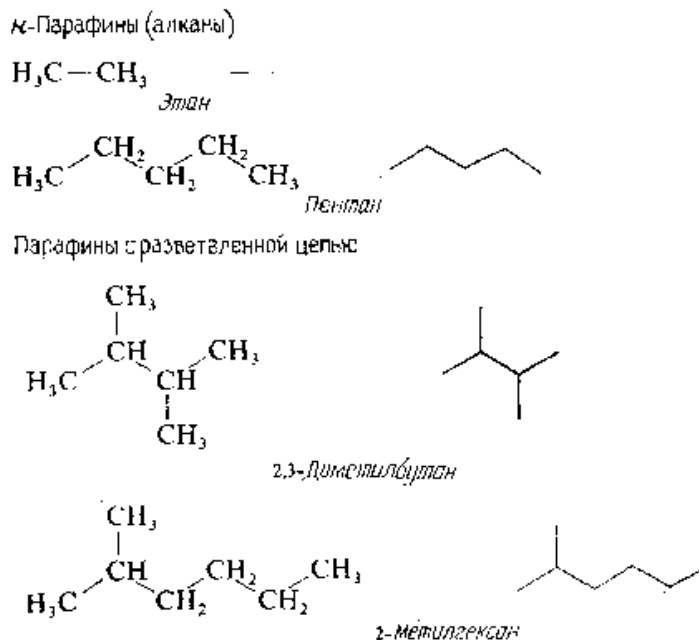


Рис. 3-1. Формулы нормальных и разветвленных алканов.

Слева — полная формула, справа — структурная.

нормальными парафинами или я-парафинами. Нормальные парафины образуют гомологичный ряд. В органической химии гомологичный ряд представляет собой ряд соединений, в котором каждый предыдущий член отличается от последующего на постоянную величину. я-Парафины в левой части рис. 3-3 образуют гомологичный ряд, так как каждый углеводород отличается от следующего на один атом углерода и 2 атома водорода, входящих в состав цепи. Члены ряда называются гомологами. К нормальным парафинам относятся только углеводороды с прямой неразветвленной цепью. В нефти их присутствует весьма ограниченное число — обычно менее 60 ($n=1-60$). Это облегчает их анализ в сравнении с другими соединениями нефти. Другие молекулярные типы представлены сотнями различных молекул, поэтому их идентификация гораздо труднее.

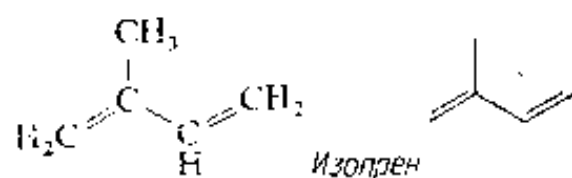
Слово парафин происходит от латинского *parum affinis*, что означает «слабое сродство». Нормальные парафины в реакциях с сильными кислотами, щелочами или окислителями относительно инертны. Серную кислоту, например, используют для очистки нормальных парафинов от примеси углеводородов других типов, чтобы их можно было применять в медицине и

для изготовления упаковочного материала для продуктов питания. Растения начали синтезировать парафины уже на ранних лапах геологической истории, создавая из них оболочки вокруг семян, спор, листьев и других органов, что обеспечивало их та 111.111 у от разрушения.

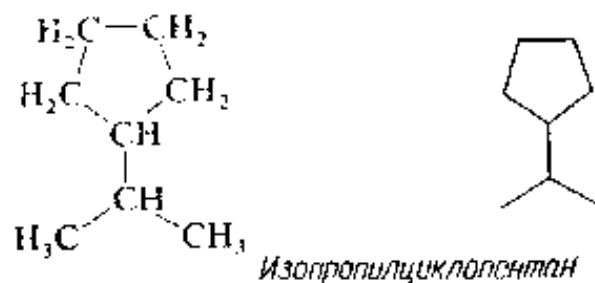
В процессе диагенеза и катагенеза осадков большая часть исходного органического вещества изменяется или разлагается, однако парафиновые пленки сохраняются до тех пор, пока порода не подвергнется высокотемпературному метаморфизму. Растения, произрастающие в засушливых пустынных районах, чтобы свести к минимуму потери влаги, создают особенно ^{Глава 2} твердые восковые покрытия. В связи с ⁵⁴этим во многих древних отложениях, сформировавшихся в зонах пустынь, содержатся преимущественно парафиновые углеводороды.

Помимо парафинов с прямой цепью могут образовываться парафины с разветвленной цепью (рис. 3-3). Если в составе нефти встречается примерно 60 парафиновых структур с прямой цепью, то теоретически, как это показано в табл. 3-3, может существовать свыше миллиона разветвленных парафиновых структур. В этой таблице приводится количество возможных изомеров, характеризующихся одинаковым числом атомов углерода в цепи, но обладающих боковыми цепями у различных атомов углерода. Все они отвечают формуле C_nH_{2n+2} . Различные соединения с одинаковой молекулярной формулой называются изомерами.

Олефин (алкен)



Нафтен (циклоалкан)



Ароматические углеводороды (арены)

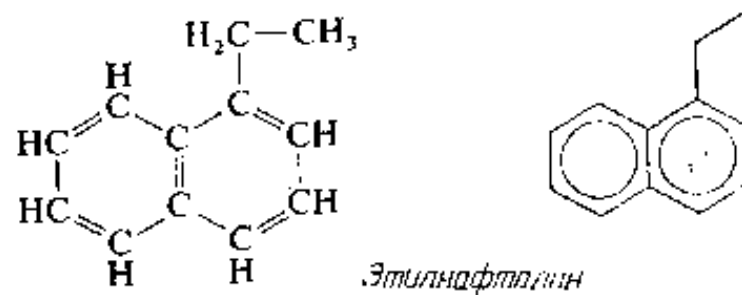
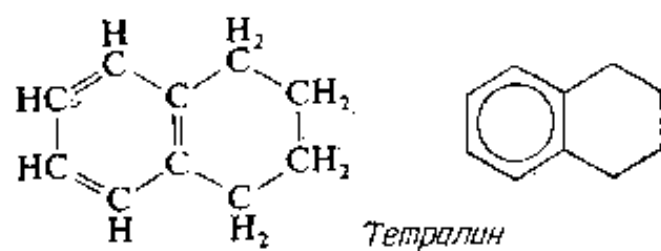
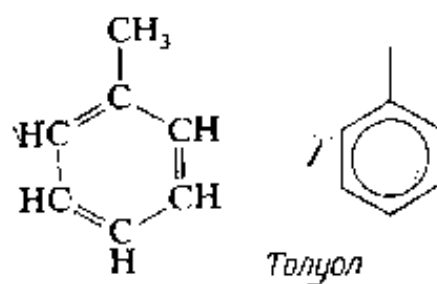
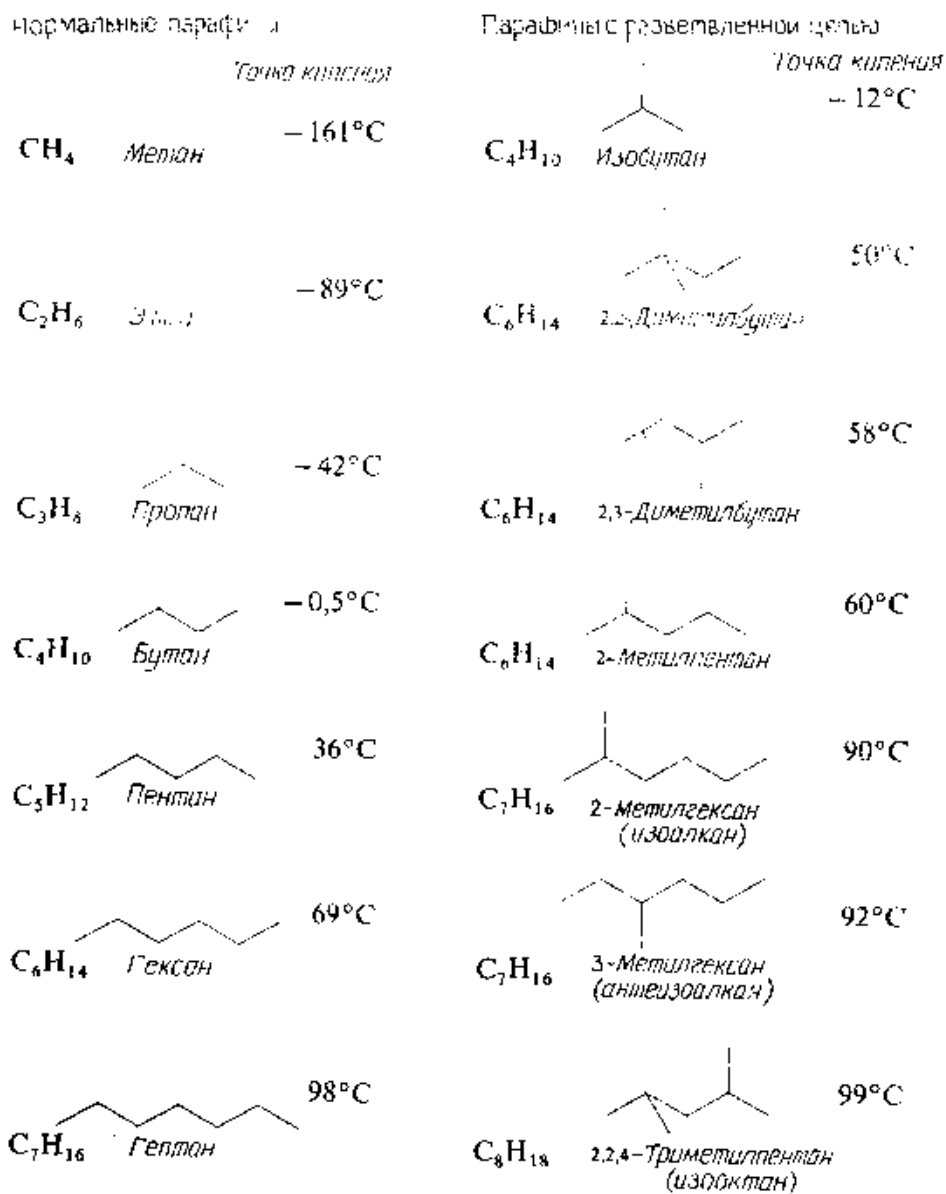


Рис. 3-2. Формулы олефина, нафтена и трех ароматических углеводородов.



5

Рис. 3.3. Структурные формулы некоторых нормальных и разветвленных парафиновых углеводородов нефти и газа.

В нижней части рисунка представлена формула изооктана, принятого за стандарт при определении октанового числа топлива, используемого в бензиновых двигателях.

Таблица 3-3

Возможное число изомеров углеводородов парафинового ряда

Углеводороды	Число изомеров	Углеводороды	Число изомеров
C_2, C_3	1 в каждом	C_{10}	75
C_4	2	C_{11}	159
C_5	3	C_{12}	355
C_6	5	C_{13}	802
C_7	9	C_{15}	4 347
C_8	18	C_{18}	60 523
C_{10}	35	C_{25}	36 797 588

К счастью, нефть возникла из ограниченного числа структур, находившихся в составе живых организмов, поэтому она не является смесью всех теоретически возможных изомеров. Однако значительное количество изомеров способно образовываться в процессе природного крекинга и трансформации органических структур по прошествии продолжительных отрезков геологического времени. Кроме того, не менее огромно разнообразие изомеров, возможных у нафтеновых и ароматических углеводородов. Поэтому нетрудно представить себе, как сложен состав нефти.

57

К настоящему времени в нефти было идентифицировано около 600 индивидуальных углеводородов. Американский нефтяной институт субсидировал работы по изучению углеводородных компонентов нефти, проводившиеся под руководством Ф. Д. Россини (1960), а позднее Б. Дж. Мэра (1967). Начиная с 1967 г. из нефти месторождения Понка-Сити удалось выделить 295 индивидуальных углеводородов, которые составляют около 60 % всей нефти. Оставшиеся 40 %, несомненно, включают тысячи соединений, многие из которых никогда не будут идентифицированы. Большая часть выявленных углеводородов принадлежит к ряду низкомолекулярных соединений от Q до C₂₀. Корреляцию нефтей можно проводить по индивидуальным углеводородам низкомолекулярного ряда. Использование для этих целей более высокомолекулярных форм требует сравнения групп соединений.

Точка кипения нормального парафина всегда несколько выше, чем точка кипения любого изопарафина с тем же самым молекулярным весом. Так, нормальный гептан кипит при более высокой температуре, чем два его изомера, представленные на рис. 3-3.

Среди парафинов, которые наиболее часто синтезируются растениями, выделяются нормальные парафины (алканы) и 2- или 3- метилизомеры. 2-Метилалкапы иногда называют изоалканами, а 3-метилалканы — антеизоалканами. Строение некоторых соединений этого типа показано в правом нижнем углу рис. 3-3.

Ковалентные связи атома углерода в парафиновых углеводородах обычно расположены под углом 109,5° друг к другу. Это соответствует углу между связями C—H в молекуле метана.

Нафтенy, или циклопарафины, C_nH_{2n}. Циклопарафины, которые образуются при замыкании атомов углерода в кольцо, являются наиболее распространенными молекулярными структурами в нефти. Нафтенoвые кольца (рис. 3-4) обычно содержат 5 или 6 атомов углерода вследствие того, что величина угла углерод-углеродных связей в этих кольцах приближается к 109,5°. В пятичленном кольце циклопентана углы между связями составляют 108°. Атомы углерода лежат в одной плоскости, и в кольце отсутствуют напряжения. Если бы шестичленное кольцо циклогексана полностью располагалось в одной плоскости, то углы между валентностями равнялись бы 120°. Чтобы избежать неизбежных при этом напряжений, цикл oгоко.n новое кольцо в действительности имеет конфигурацию склдки. Теоретически возможно образование кольца с числом атомов углерода более шести посредством еще большего искривления кольца. Действительно, в

нефти было идентифицировано несколько циклогептанов C_7H_{14} . Однако до сих пор не встречены кольца меньше C_5 и больше C_7 . В живых организмах образуются некоторые циклические структуры, выходящие за эти пределы, однако в нефти они не были обнаружены.

Нефть усредненного состава почти на 50 % состоит из наф- тенов, причем содержание их возрастает в более тяжелых фракциях и уменьшается в более легких. Для более тяжелых фракций характерна тенденция к объединению нафтененов в полициклические образования; последние представляют собой группу колец, в которых два или более атомов углерода являются общими для соседних колец. На рис. 3-4 в качестве примера приведена структура декалина. К наиболее распространенным наф- тенам относятся метилциклопентан и метилциклогексан, которые вместе составляют 2 % среднего состава нефти или более.

Нафтенены и парафины часто называются насыщенными углеводородами, так как все имеющиеся углеродные связи здесь насыщены водородом. Если из молекулы парафина удалить часть водорода, то возникнет одна, две или три двойные связи в зависимости от того, сколько атомов водорода удалено: два, четыре или шесть. При потере нафтеннами водорода возникают либо циклоолефины, либо ароматические углеводороды. В годы второй мировой войны метилциклогексан выделяли посредством ректификации с отбором концентрата и после удаления из него половины водорода получали толуол — исходный материал для производства тринитротолуола (ТНТ).

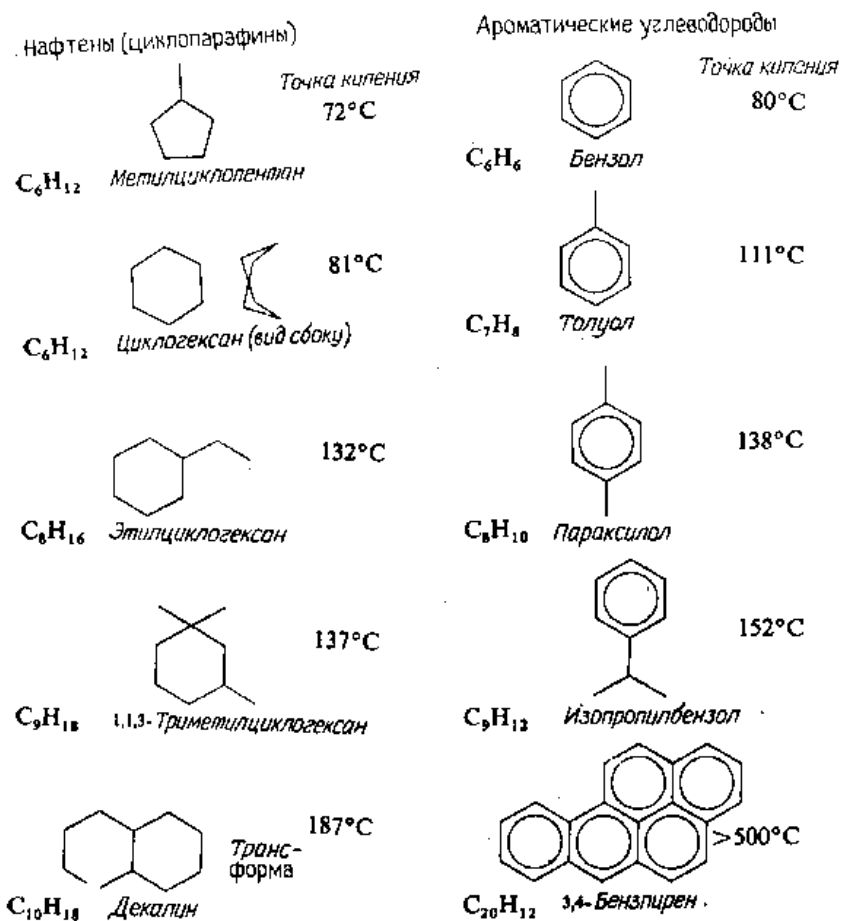


Рис. 3-4. Структурные формулы циклопарафиновых (нафтенновых) и аромати-

ческих углеводородов, содержащихся в нефти.

Все шестичленные кольца имеют искривленную форму. Циклогексан по очертаниям напоминает лодку с балансиром.

Ароматические углеводороды C_nH_{2n-6} . Название ароматические углеводороды появилось, когда из природных ароматических масел впервые были выделены приятно пахнущие соединения, например цимол. Впрочем, большинство углеводородов в чистом виде обладает очень слабым запахом. Сильный запах, свойственный нефти, вызван неуглеводородными соединениями. Все ароматические углеводороды содержат в структуре по крайней мере одно бензольное кольцо. Это — плоское кольцо (верхняя часть рис. 3-4) с шестью атомами углерода, в котором четвертая связь каждого атома углерода делится на все кольцо. Для простоты такое кольцо изображают с внутренним кружком. Это означает, что непарные электроны четвертой связи постоянно перемещаются между всеми атомами углерода в кольце. Ароматические углеводороды являются ненасыщенными, т. е. способны вступать в реакцию с водородом или другими элементами и присоединять их к кольцу. Содержание ароматических углеводородов в нефтях редко превышает 15 %. Они имеют тенденцию концентрироваться в тяжелых фракциях нефти, таких, как газойль, смазочные масла и нефтяной остаток, где их концентрации часто превышают 50%. Наиболее широко распространенные ароматические углеводороды в нефти — толуол (рис. 3-4) и метаксilen. Ароматические углеводороды обладают наиболее высокими октановыми числами, поэтому они являются ценными компонентами в бензиновых смесях. Однако в смазочных маслах они нежелательны, так как их вязкость меняется в зависимости от температуры в большей степени, чем вязкость других углеводородов.

Количество полициклических (с конденсированными кольцами) углеводородов (рис. 3-4) возрастает в ряду тяжелых газойль — смазочные масла — нефтяной остаток. Мак-Кей и Лейтам [400] обнаружили, что во фракции нефти месторождения Риклуз, штат Вайоминг, кипящей в интервале 335—530°C, содержатся структуры с шестью-восемью кольцами, а в более высококипящих фракциях, видимо, присутствуют еще более сложные комплексы с конденсированной структурой. Весьма вероятно, что полициклические молекулы фракции нефтяных остатков в отношении размеров и числа колец составляют непрерывный ряд, приближаясь по этим характеристикам к ас-фальтенам (рис. 3-5).

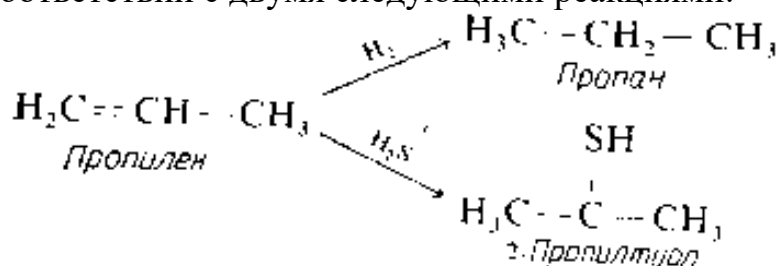
Полициклические ароматические углеводороды, встречающиеся в природе, изучались весьма интенсивно, так как некоторые из них, например 3,4-бензпирен, 3,4-бензфенантрен и 1,2,3, 4-дibenзфенантрен, представляют собой сильные канцерогены. Помимо того, что их находят в угольной смоле и нефти, они обычно выделяются при сгорании большинства органических материалов. Количество бензпирена в дыме, сопровождающем горение угля, достигает 300 мг/кг, в нефти — от 0,5 до 2 мг/кг, в загрязненном городском воздухе — 100 мкг/1000 м³, в дыме 100 сигарет — от 10 до 15 мкг, а в подгоревшем мясе — от 2 до 10 мкг/кг. Почти все копченые или жареные пищевые продукты, в том числе мясо, жаренное на углях, содержат канцерогены, подобные бензпирену.

Олефиновые углеводороды C_nH_{2n-2} . Два или большее число атомов углерода в составе олефиновых углеводородов имеют двойные связи, как это показано на рис. 3-5. Отсюда следует их большая реакционная способность в сравнении с другими типами углеводородов. Олефины гораздо более неустойчивы по сравнению с ароматическими углеводородами, которые также являются ненасыщенными. В отсутствие водорода или других элементов, способных взаимодействовать с ненасыщенным углеводородом, несколько олефинов вступают в реакцию между собой, образуя высокомолекулярные полимеры.

Многие углеводороды, которые образуются в растениях и животных, относятся к олефинам. Этилен C_2H_4 — основной газ, выделяющийся при созревании фруктов и овощей. Яблоки, груши, помидоры и зерно выделяют этилен в период созревания. В настоящее время этилен используют, чтобы контролировать созревание бананов, когда необходимо обеспечить их поступление на рынок.

Растительные масла и жиры рыбного происхождения отличаются высоким содержанием олефинов. Последние, как полагают, играют полезную роль в организме человека, контролируя отложение жировых веществ в артериях. Арахисовое и оливковое масло, а также жир рыбной печени и масло зародышей пшеницы содержат несколько олефиновых углеводородов. К олефинам относится сквален — промежуточный продукт биосинтеза холестерина, который обычно встречается в тканях организма человека. Витамин А и многие пигменты, например оранжевый пигмент моркови и красный пигмент помидор, также представляют собой олефины.

Олефины не обнаруживаются в нефтях, так как они еще в осадках быстро восстанавливаются водородом до парафинов или сероводородом до тиолов в соответствии с двумя следующими реакциями:



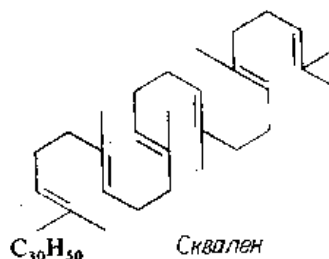
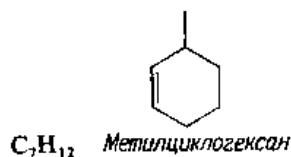
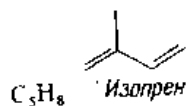
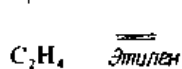
Изопрен, относящийся к диолефинам, следует рассматривать в качестве одной из важнейших структур в природе (рис. 3-5). Она, по-видимому, возникла в первых фотосинтезирующих организмах около $3,3 \cdot 10^9$ лет назад. Это основной строительный блок для многих, встречающихся в живых организмах углеводородных структур, к которым принадлежат терпены, каучук, многие пигменты, витамин А и стеролы. Изопрен является предшественником эфирных масел цветов, фруктов, семян и листьев. Среди биологических структур, принимающих участие в формировании углеводородов современных осадков, изопрен несомненно наиболее важный.

Хотя олефины представляют собой наиболее распространенные углеводороды живых организмов, в нефтях их встречают лишь в виде следов, так как они быстро восстанавливаются или полимеризуются с образованием

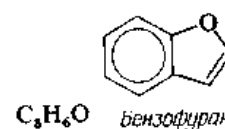
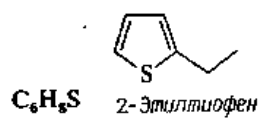
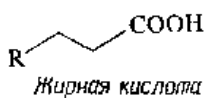
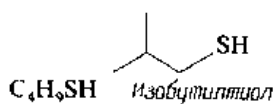
алканов уже в ходе раннего диагенеза. Олефины получают при перегонке нефти, они служат основным исходным материалом для нефтехимии.

Азот, серо- и кислородсодержащие соединения (асфальтовые компоненты). В пятую группу соединений с близкой молекулярной структурой выделяются соединения неуглеводородной природы. Это соединения, в молекулах которых содержатся атомы азота, серы и кислорода. Хотя указанные элементы присутствуют в небольшом количестве, значение их в неуглеводородной фракции нефти непропорционально велико, так как они входят в структуру многих молекул. Например, если бы асфальт состоял из одного-единственного соединения, отвечающего формуле $C_{30}H_{60}S$, то в нем до 80 % веса приходилось бы на углерод, 13 % — на водород и 7 % — на серу. При этом и нем не было бы ни одного углеводорода. Большая часть нефтяных остатков содержит высокий процент неуглеводородных компонентов.

Олефины



Азот-, серо- и кислородсодержащие соединения



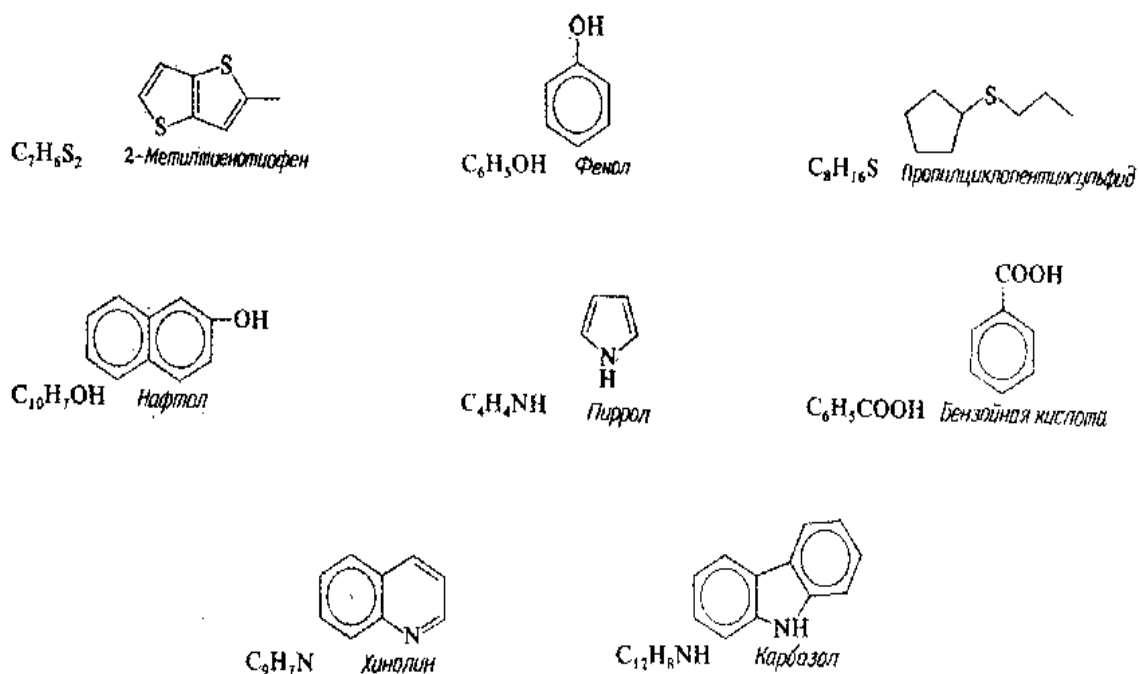


Рис. 3-5. Структурные формулы олефиновых углеводородов и (N, S, O)-соединений.

Скааден — предшественник стеролов состоит из шести изопреновых единиц. Гетероциклические соединения — образования, содержащие в кольце атом N, S или O. Они являются обычными компонентами фракции нефтяного остатка.

Неуглеводородные соединения в небольших количествах встречаются во фракциях, отвечающих всему диапазону температур кипения нефти. Примеры некоторых из них приведены на рис. 3-5. Сернистые соединения включают тиолы, сульфиды, тиофены и бензотиофены. К азотистым компонентам относятся пирролы, индолы, пиридины, хинолины и карбазолы. К кислородсодержащим соединениям принадлежат главным образом кислоты, характеризующиеся как прямой цепью, так и циклическим строением. Некоторые из них показаны на рис. 3-5, где R обозначает прямую или разветвленную парафиновую цепь. Карбоновые (алифатические с прямой цепью или циклические) кислоты и фенолы составляют 3,5 % нефти месторождения Мидуэй-Сансет в Калифорнии. Зейферту и Титеру [534] удалось идентифицировать в этой нефти до 40 классов карбоновых кислот, которые включали почти 200 соединений. Ролл и др. [487] выделили в четырех различных нефтях 13 классов сернистых соединений, которые объединяли 176 индивидуальных структур.

Образования, находящиеся в высококипящих фракциях нефти, зачастую нельзя отнести к какому-либо одному структурному типу из тех, что были описаны выше. Чтобы избежать путаницы, соединение определяют как ароматическое, если оно содержит по крайней мере одно ароматическое

кольцо, или как нефтеное, если в его структуре присутствует хотя бы одно кольцо циклопарафина. Наконец, его следует называть парафиновым, если в структуре отсутствуют и ароматические, и циклопарафиновые кольца. Образования, представляющие собой комбинацию ароматического кольца с открытой парафиновой цепью или циклопарафиновым кольцом, следует называть соответственно алкилароматическими или циклоалкилароматическими соединениями.

ТЕМА № 5. АТМОСФЕРНЫЕ ГАЗЫ. ИСТОЧНИКИ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ.

Взаимосвяз атмосферы и литосферы и приближение к литосфере, следствие взаимодействия кислорода воздуха с кислородом растворенной в воде.

Классификации природных атмосферных газов

Азот (N_2). Это бесцветный газ без запаха и вкуса. Его содержание в воздухе составляет 78,09 % по объему или 75,6 % по массе. Азот занимает четвертое место в космосе вслед за водородом, гелием и кислородом. Вместе с аммиаком NH_3 и хлоридом аммония NH_4Cl азот присутствует в вулканических газах. Азот несколько легче воздуха, и плохо растворим в воде и нефти. В 100 объемах воды растворяется примерно два объема азота. В нормальных условиях молекулярный азот N_2 инертен. Непосредственно он соединяется только с литием.

Азот может иметь атмосферное, биохимическое и глубинное происхождение. В верхней части осадочного чехла он чаще всего имеет атмосферное происхождение.

Гелий (He). Это инертный безвалентный благородный газ без цвета и запаха. По распространенности в космосе он занимает второе место после водорода. На Земле распространенность гелия ниже, примерно на 10 порядков, что объясняется его утратой вместе с другими летучими элементами ещё в начальном периоде формирования планеты.

Гелий является ценным компонентом природных газов. Его промышленные запасы в природных газах сосредоточены преимущественно в палеозойских породах древних платформ, где преобладают газы с концентрацией гелия от 0,05 до 0,2 %. Газы с содержанием гелия не менее 1,0 % относятся к уникальным месторождениям гелия.

Аргон (Ar). Это инертный благородный газ. Известно три стабильных изотопа аргона: ^{36}Ar , ^{38}Ar и ^{40}Ar . Резко преобладает изотоп ^{40}Ar , который имеет почти целиком радиогенное происхождение. Большая часть изотопов ^{36}Ar , ^{38}Ar имеет первичное (космическое) происхождение и ныне сконцентрирована главным образом в атмосфере. Генезис аргона тесно связан с генезисом азота.

Водород (H_2). Это самый легкий газ без цвета и запаха. Он в 14,3 раза легче воздуха; температура кипения минус 252,6 °С. Водород самый распространенный элемент космоса. Его содержание в литосфере и гидросфере Земли составляет 1 % по весу, в морской воде 10 %, а в атмосфере – всего 10^{-4} %.

В нормальных условиях молекулярный водород взаимодействует лишь с наиболее активными элементами – галогенами. При повышении температуры и давления вступает в реакцию с большинством металлов, с образованием гидридов. Железо и никель способны поглощать в одном объеме десятки и сотни объемов водорода, не образуя при этом гидридов.

Реагируя со щелочными металлами, водород выступает в качестве окислителя, во всех других случаях он является восстановителем. В условиях земной коры водород обладает высокой химической активностью и миграционной способностью, поэтому в природных газах его высокие концентрации, достигающие 20-28 %, обнаруживаются очень редко, а низкие концентрации от 0,001 до 0,1 % фиксируются постоянно. В осадочный чехол нефтегазоносных провинций водород проникает из фундамента по разломам.

Первую классификацию природных газов составил В.И. Вернадский, в 1912 году. В этой классификации газы были разделены на три группы: 1) по форме или условиям нахождения в природе; 2) по источникам происхождения или генезису; 3) по химическому составу.

На основании учета этих факторов позже был создан целый ряд классификационных схем природных газов. Кроме них существуют классификации газов по их практической ценности и содержанию полезных компонентов.

Классификации природных газов по условиям (формам) нахождения в природе. В наиболее общем виде выделяются следующие три формы существования природных газов:

- 1) свободные газы атмосферы;
- 2) водорастворенные газы гидросферы (океанов, морей, озер, прудов и рек);
- 3) газы земной коры.

Газы этих форм постоянно взаимодействуют, то есть переходят из одних условий существования в другие.

Наиболее разнообразны условия нахождения газов в земной коре, где они находятся в двух основных формах: рассеянной и концентрированной (табл. 4).

Рассеянные формы газов содержатся в открытых и закрытых порах горных пород, сорбированы минеральной частью пород и рассеянным ОВ, растворены в пластовых водах и микронефти.

Концентрированные формы газов являются объектами поисково-разведочных работ и разработки. Находятся они в газовых скоплениях, растворены в залежах нефти и в пластовых водах.

Таблица 4. Формы нахождения природных газов в земной коре (В.В. Доценко; 2007)

Рассеянные формы	Концентрированные формы
Растворенные в пластовых водах	Залежи свободных газов; например, Уренгойское газовое месторождение содержит 10 трлн. м ³ газа
Растворенные в микронепти (протонепти) Глава 4	Растворенные в залежах нефти; например, нефтяные месторождения Большой Бурган и Гавар содержат по 1 трлн. м ³ газа, растворенного в нефти
Содержащиеся в открытых и закрытых порах горных пород в свободном состоянии	Водорастворенные газы пластовых вод, при их высоком газосодержании, порядка 5-10 м ³ на 1 м ³ или на 1 т. воды
Сорбированные минеральной частью горных пород	Сорбированные торфами, углями и горючими сланцами
Сорбированные рассеянным органическим веществом осадочных пород	Залежи газовых гидратов
Поглощенные (окклюдированные) микроскопическими полостями минералов	Газовые струи (проявления) из магматических очагов, грязевых вулканов, разрушающихся газовых залежей

Например, Уренгойское газовое месторождение содержит 10 трлн. м³ свободного газа, нефтяные месторождения Большой Бурган и Гавар содержат более 10 млрд. т извлекаемых запасов нефти каждое. В нефтях этих месторождений растворено по 1 трлн. м³ газов. Огромные объёмы газа существуют в виде залежей твёрдых газовых гидратов на дне Мирового океана.

Генетические классификации природных газов. Газы образуют различные смеси, в которых определить генезис отдельных компонентов не всегда возможно. Существует много генетических классификаций газов, в которых выделяется различное количество генетических классов и типов газов. В **таблице 5** дано сопоставление наиболее известных схем генетических классификаций, которые показаны в ней в несколько упрощённом виде. Наиболее краткой из них является классификация газов В.И. Ермакова и др. (1990), в которой все природные газы разделены на три большие группы: биогенную, литогенную и органолитогенную.

Таблица 5. Сопоставление схем генетических классификаций природных газов разных авторов

А.Л. Козлов (1950)		
А. Газы земной коры		Б. Газы миграционного характера
1. Биохимические: CH ₄ , CO ₂ , C _n H _{2n+2} , N ₂ , H ₂ S, O ₂ , NH ₃ и др.		1. Космического происхождения: все инертные газы
Глава 4		66
2. Природных химических реакций (обменного разложения): CO ₂ , H ₂ S и др.		2. Воздушного происхождения: N ₂ , O ₂ , инертные газы
3. Метаморфического происхождения: CO ₂ , H ₂ S, CH ₄ , C _n H _m , CO, N ₂ , HCl, HF, NH ₃ , B(OH) ₃ , Cl, SO ₂ , H ₂ , сульфиды, хлориды		3. Магматические (газы подкоровых глубин): вероятно, те же, что и газы метаморфического происхождения
4. Радиоактивного происхождения: He, эманации радия (Ra), тория (Th), Ar, Xe		
5. Радиохимического происхождения: H ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO, C _n H _{2n+2} , CO ₂ и др.		
6. Ядерных реакций: все элементарные газы		
И.В. Высоцкий (1954)		
А. Газы, формирующиеся в земной коре: 1. Биохимические: CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ , C _n H _m 2. Литологические: CO ₂ , газы вулканических извержений H ₂ S 3. Радиоактивные He, O ₂ , H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C _n H _m	Б. Циркуляционные газы: 1. Атмосферные: N ₂ , O ₂ , CO ₂	В. Реликтовые (космические) газы: 1. Космические (?): редкие инертные газы
А.А. Карцев (1969)		
Газы земного генезиса		Космогенные газы
1. Хемогенные газы: CO ₂ , H ₂ S и др.		1. Инертные газы: N ₂ , Ar
2. Радиогенные газы: He, Ar и др.		
3. Биогенные газы: O ₂ , H ₂ , H ₂ S и многие др.		
4. Техногенные газы: CO ₂ и др.		
М.И Суббота и А.В. Романюк		
I. Биохимические газы: CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , CO, N ₂ O, NO ₂ , H ₂ , NH ₃ , H ₂ S, C ₂ H ₄ , O ₂		
II. Газы химического генезиса: CO ₂ , CH ₄ , CO, C _n H _{2n} , H ₂ и др.		
III. Газы дегазации мантии: CH ₄ , H ₂ , NH ₃ , N ₂ , CO ₂ , SO ₂ , H ₂ S, CO, H ₂ O и др.		
IV. Газы радиоактивного распада и радиохимического генезиса: He, Ar, Rn, H ₂ , O ₂		
V. Газы, образующиеся под воздействием космических лучей: H, He, H ₂ , O ₂ , N ₂ , O ₃		
В. И. Ермакова и др. (1990)		

Биогенные: O ₂ , CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , H ₂ S, NH ₃ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀	Органолиитогенные: CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ , CO ₂ , H ₂ , H ₂ S и др.	Литогенные: CO ₂ , H ₂ , H ₂ S, He, Ar, Xe, SO ₂ , N ₂ , CO, HCl, HF, Cl, NH ₃ Rn и др.

1. Биогенные газы образуются в результате жизнедеятельности различных организмов, а также разложения и преобразования органических и минеральных веществ в биосфере.

2. Органолиитогенные газы образуются при термической деструкции (углефикации) $Q_{\text{гва}}$ в зоне катагенеза и метagenеза, вплоть до истощения его продуктивности и превращения в графит.

3. Литогенные газы образуются в результате физико-химических и радиоактивных процессов в минеральном скелете водонасыщенных осадочных пород в зоне катагенеза, метagenеза и метаморфизма, а также в магматических породах земной коры и мантии.

Классификации природных газов по химическому составу. По химическому составу классифицируются газы конкретных форм или условий нахождения в природе. Существует большое количество различных химических классификаций. Отличаются они шириной охвата форм газов и соответственно количеством выделенных классов газов по химическим компонентам и их количественным содержанием. Широко известна комплексная классификация природных газов, составленная в 1966 году В.А. Соколовым. В ней, по условиям нахождения газов в природе, выделено восемь типов, указан их химический состав и происхождение (табл. 6).

Среди газов литосферы классифицируются свободные газы газовых и газоконденсатных месторождений и газы, растворенные в нефти; газы, растворенные в подземных водах; газы угольных месторождений (угленосных бассейнов); газы залежей газовых гидратов; газы метаморфических, магматических пород и рудных месторождений; газы грязевых вулканов; вулканические газы.

Газы газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений образуют разнообразные смеси, состоящие из углеводородных и неуглеводородных компонентов. По преобладающим компонентам можно выделить 13 типов газов: углеводородные, азотные, углекислые, сероводородные и другие типы, которые представлены различными сочетаниями вышеназванных газов, например азотно-углеводородные, углекисло-азотно-углеводородные, углеводородно-углекислые и так далее.

Иногда углеводородные газы разделяют на классы в зависимости от количественного содержания отдельных компонентов: углекислого газа, сероводорода, азота, гелия и других газов.

Таблица 6. Классификация природных газов по условиям нахождения, химическому составу и генезису (по В.А. Соколову, 1966)

Тип газа по условиям нахождения в природе	Химический состав		Происхождение газа
	Основные компоненты	Важнейшие примеси	
I. Газы атмосферы	N_2, O_2	Ar, CO_2 , Ne, He, Kr, Xe, H_2 , O_3	Смесь газов химического, биохимического и радиогенного происхождения (He, Ar)
II. Газы земной поверхности: 1) почвенные и подпочвенные 2) болотные и торфяные 3) морских субаквальных осадков	CO_2, N_2, O_2	Ar, CH_4 , N_2O , H_2 , благородные газы (из атмосферы)	CO_2 , CH_4 , N_2O , H_2 преимущественно биохимического происхождения, эти газы примешаны к атмосферному воздуху
	CH_4 , CO_2 , N_2	Ar, H_2 , CO, NH_3 , N_2O , H_2S , благородные газы (из атмосферы)	CH_4 , CO_2 , H_2 , NH_3 , N_2O , H_2S преимущественно биохимического происхождения
	CO_2 , CH_4 , N_2	H_2 , NH_3 , H_2S , Ar	Все газы, кроме благородных, преимущественно биохимического происхождения
III. Газы осадочных пород: 1) нефтяных месторождений 2) газовых месторождений 3) угольных месторождений 4) соленосных отложений 5) пластовых вод	CH_4 , ТУВГ, N_2	CO_2 , H_2S , He, Ar, H_2	Все газы, кроме благородных, главным образом химического происхождения. Имеется примесь газов биохимического и иного происхождения (частично H_2S и др.). На значительных глубинах, где вследствие повышения температуры нормальная деятельность микроорганизмов прекращается, биохимические газы отсутствуют
	CH_4 , C_2H_6 , N_2 , CO_2	ТУВГ, H_2S , He, Ar, H_2 ,	
	CH_4	CO_2 , N_2 , H_2 , ТУВГ, H_2S , NH_3 , He, Ar	
	CH_4 , N_2 , H_2 , CO_2 ,	H_2S , ТУВГ, N_2 , H_2	
	CH_4 , CO_2 , H_2 , N_2 , O_2	ТУВГ, H_2S , H_2 , Ar	

IV. Газы океанов и морей	CO ₂ , N ₂	NH ₃ , H ₂ S, O ₂ , Ar	NH ₃ , H ₂ S, O ₂ и частично CO ₂ биохимического происхождения, часть CO ₂ и N ₂ образуется химическим путем, а Ar имеет радиогенное происхождение. В верхние слои океанов и морей CO ₂ , N ₂ и O ₂ попадают из атмосферы
V. Газы метаморфических пород	CO ₂ , N ₂ , H ₂	CH ₄ , H ₂ S, TУВГ, He, Ar	Газы, кроме благородных, химического происхождения
VI. Газы магматических пород	CO ₂ , H ₂	N ₂ , H ₂ S, He, Ar. На больших глубинах SO ₂ , HCl, HF	

Тип газа по условиям нахождения в природе	Химический состав		Происхождение газа
	Основные компоненты	Важнейшие примеси	
VII. Газы вулканические: 1) высокотемпературные (из лавовых озер и др.) 2) фумарольные (100-300 °C) 3) термальных источников	CO ₂ , H ₂ , SO ₂ , HCl, HF CO ₂ , H ₂ , H ₂ S, SO ₂ CO ₂ , SO ₂	N ₂ , CO, NH ₃ , He, Ar CO, HCl, HF, N ₂ , NH ₃ , He, Ar N ₂ , CO, NH ₃ , He, Ar	Все газы, кроме благородных, химического происхождения. Они представляют собой в той или иной степени изменённые газы, поступающие из верхней мантии с примесью газов из вышерасположенных оболочек
VIII. Газы космоса	H ₂ , H, He	CO, радикалы CH, CH ₂ , OH и другие, ионизированные атомы элементов Ne, N, Ar	Все газы являются результатом ядерных, радиационно-химических и химических реакций

3.4 Химический состав газов газовых залежей

Состав газов газовых залежей. Свободные природные газы образуют скопления, состоящие из углеводородных и неуглеводородных компонентов. Главное значение имеют углеводородные компоненты: метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 и бутан C_4H_{10} , а также пары жидких УВ. Среди них преобладает метан.

Среди неуглеводородных компонентов преобладают: азот, углекислый газ и сероводород. Иногда каждый из этих газов может превышать 50 % и даже достигать 100 % в составе газовых залежей. В меньших количествах в залежах присутствуют следующие газы: водород, гелий, аргон, ксенон, окись углерода, а также пары воды и ртути.

Природный газ, в котором суммарное содержание углеводородных газовых компонентов превышает 50 %, называется углеводородным.

Природный газ, способный гореть в смеси с воздухом при нормальных условиях называется горючим. Горючими являются газовые смеси, содержащие УВ, сероводород, водород и окись углерода.

Качество газа, как энергоносителя, зависит от содержания метана. При содержании в газовой смеси этана и других углеводородных газов более 2-3 % они становятся ценным химическим сырьём, которое используется в производстве синтетического каучука, полиэтилена, пластмасс и других веществ.

В зависимости от количественного соотношения метана и его гомологов углеводородные газы разделяются на сухие, тощие (полужирные) и жирные.

Сухие газы состоят на 95-99 % из метана. Сухими они называются потому, что практически не образуют конденсат.

Тощие газы состоят из метана на 90-95 % и содержат пары жидких углеводородов, которые при снижении давления образуют конденсат в количестве от 10 до 30 $\text{см}^3/\text{м}^3$.

Жирные газы также состоят в основном из метана, но его содержание составляет менее 90 %. Содержат они и ТУВГ, а также - пары жидких высококипящих УВ, которые при снижении давления образуют конденсат в количестве более 30 $\text{см}^3/\text{м}^3$. Имеются жирные газы с преобладанием неуглеводородных компонентов.

К чисто газовым залежам относятся скопления газа, в которых при стандартных условиях отсутствует жидкая фаза или конденсат, то есть сухие газы или же скопления тощих газов, в которых содержание конденсата не достигает промышленных концентраций (25-30 $\text{см}^3/\text{м}^3$). Газы с содержанием конденсата выше 25-30 $\text{см}^3/\text{м}^3$ относятся к конденсатным газам или газоконденсатам.

В геохимии широко используется такой показатель, как «коэффициент сухости» - это - отношение процентного содержания метана к сумме его гомологов: $\text{CH}_4 / \text{C}_2\text{H}_6 + \text{высшие}$, или применяется его обратная величина – коэффициент жирности.

Формирование состава газовых залежей. Углекислый газ. Содержание углекислого газа в газовых залежах изменяется от долей процента до 100 %.

Источниками углекислого газа в природных газах являются процессы окисления УВ и частично ОВ. В ряде случаев углекислый газ имеет термокаталитическое, поствулканическое или метаморфическое происхождение. Например, углекислым газом обогащены газовые месторождения, расположенные вблизи вулканических областей, областей недавней тектонической активизации и метаморфизации карбонатных пород. Накопление углекислого газа в пластовых водах, а в последствии и в залежах, может происходить в результате глубинного выщелачивания карбонатов при температуре немногим более 100 °С.

71

Сероводород. Концентрация сероводорода в природных газах обычно составляет от 0,01 до 25 %, но иногда она достигает 100 %.

Сероводород чаще всего образуется в результате биологического восстановления сульфатов подземных вод сульфат-редуцирующими бактериями.

На больших глубинах в жестких термобарических условиях сероводород образуется в результате термокаталитического преобразования сернистых компонентов нефтей и химического восстановления сульфатов УВ.

При температурах более 200 °С и в присутствии воды возможно превращение метана с образованием и углекислого газа и водорода. При наличии в породах сульфатов водород восстанавливается до сероводорода. В результате формируются залежи смешанного углекисло-сероводородно-углеводородного состава. Поэтому газы, находящиеся в толщах карбонатных пород, которые контактируют или чередуются с сульфатными породами часто обогащены сероводородом.

Часть сероводорода, возможно, имеет глубинное происхождение.

Азот. В целом, содержание азота в природных газах увеличивается с возрастом вмещающих пород, и колеблется от сотых долей процента до 90-99 %. Азот в залежах может иметь атмосферное и биогенное происхождение и небольшое его количество – глубинное происхождение. Иногда высокие концентрации азота связаны с его хорошими миграционными свойствами. В таких случаях повышенные концентрации азота в газах отмечаются в месторождениях, которые находятся вдали от очагов генерации УВ то есть на периферии областей газонакопления. Например, в России пояс азотных газовых залежей, в которых содержание биогенного азота превышает 99 %, протягивается по западной окраине Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, по территории Татарстана и Удмуртии.

Водород. Этот газ способен мигрировать через толщи, непроницаемые для углеводородных газов, поэтому его скопления в осадочной толще возможны только при наличии очень надёжных низкопроницаемых покрышек. В составе залежей свободных газов водород обычно содержится в незначительном количестве. Повышенные его концентрации, достигающие 3,5 % отмечены во многих месторождениях Западного Предкавказья, характеризующихся значительной тектонической нарушенностью. Известны немногочисленные залежи природных газов, содержащие от 13 до 28 % водорода.

Гелий. В залежах свободных газов гелий содержится от тысячных долей процента до 9 %. Залежи газов с концентрацией гелия выше 0,05 % относятся к промышленным месторождениям гелия. Гелий, содержащийся в свободных и нефтяных газах, имеет радиогенное и глубинное происхождение.

Аргон. Его концентрации составляют от 0,003 до 0,5 %. В залежах углеводородных газов аргон может иметь атмосферное или радиогенное происхождение. Атмосферный или воздушный аргон попадает в газовые залежи посредством инфильтрационных вод. Доля аргона различного генезиса определяется по отношению разных изотопов.

Неон, криптон, ксенон. Содержание этих редких газов находится в пределах от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-9}$ %.

Ртуть. Природные газы могут содержать пары ртути в концентрациях, представляющих промышленный интерес. В основном концентрация ртути лежит в незначительных пределах от $1 \cdot 10^{-8}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ г/м³. Но иногда она может достигать очень высоких значений от 3 до 14 г/м³.

3.5 Формирование газоконденсатных систем, их состав и свойства

Газоконденсатные системы, газоконденсаты или конденсатные газы являются свободными жирными газами, которые в естественных условиях недр насыщены парами жидких УВ, а иногда содержат гетероатомные соединения, включая смолы и асфальтены.

Таким образом, газоконденсаты – это пластовые газообразные углеводородные системы, содержащие жидкие компоненты нефти в растворенном парообразном состоянии.

К конденсатным газам или к газоконденсатам относятся жирные газы с содержанием конденсата выше 25-30 см³/м³. Сухие и тощие газы, в которых содержание конденсата не достигает промышленных концентраций (менее 25-30 см³/м³), относятся к чисто газовым залежам.

Среди компонентов в ГКС преобладает метан, а среди ТУВГ – этан. Доля пентанов в сумме с высшими УВ в среднем составляет 3,5 %, но может превышать 13 %. Кроме углеводородных компонентов в ГКС могут присутствовать неуглеводородные компоненты, среди которых наиболее распространены сероводород, углекислый газ и азот.

Образование ГКС можно объяснить практической несжимаемостью нефти, и сверхсжимаемостью газов, за счет которой плотность газов при повышении давления в пластовых условиях становится идентичной или даже выше плотности отдельных компонентов нефтей. Таким образом, характерной особенностью газоконденсатов является их подчинение законам обратного (ретроградного) испарения и конденсации.

Существование газоконденсатных систем связано в основном с глубиной их залегания, поскольку от неё зависит пластовое давление и температура. ГКС находятся на глубинах от 700 (Елшанское месторождение) до 6000 м. Пластовое давление в них колеблется в широких пределах: от 7,5 до 62 МПа и

выше, а пластовая температура – от 24 до 195 °С. Конденсаты ГКС, расположенных на больших глубинах, приближаются по своим свойствам к нефтям. Однако на этих же глубинах могут находиться и легкие ГКС. Нижний предел существования ГКС ограничен температурой, поскольку с её высокими значениями связаны процессы термодеструкции и метанизации жидких УВ.

По происхождению газоконденсаты разделяются на первичные и вторичные. Первичные газоконденсаты непосредственно генерируются ОВ осадочных пород на больших глубинах ниже главной зоны нефтеобразования и выше зоны генерации сухих газов. Предельная глубина их существования зависит от температуры.

Вторичные газоконденсаты формируются при погружении нефтегазовых или газонефтяных залежей. В результате увеличения давления и температуры происходит ретроградное испарение, растворение и термодеструкция жидких УВ. Тяжелые фракции нефти при этом выпадают в осадок и превращаются в порах коллектора в природные битумы – кериты или антраксолиты. Например, такие случаи зафиксированы в Западном Предкавказье, где установлено, что газонефтяные залежи в новейшее время испытали погружение с глубины 900 м до 5210 м. при этом пластовое давление возросло от 9 до 70,3 МПа, а температура от 50 до 177 °С.

Залежи вторичных газоконденсатов часто имеют нефтяную оторочку и повышенное содержание конденсата. Конденсатный фактор является очень важной характеристикой ГКС и может достигать 1500 г/см³.

В стандартных условиях конденсаты представляют собой жидкости, обычно прозрачные, бесцветные или слабоокрашенные в коричневатый или зеленоватый цвет. Различают сырые и стабильные конденсаты. Сырые конденсаты отличаются от стабильных наличием в них при нормальных условиях растворенных и ещё не дегазированных газообразных УВ, содержание которых достигает 20-30 % по весу.

Конденсаты характеризуются большим разнообразием физических свойств и химического состава. Плотность стабильного конденсата меняется от 0,62 до 0,84 г/см³, температура кипения находится в пределах от 30 до 250 °С. Однако встречаются конденсаты, конец кипения которых лежит в пределах 350-500 °С. Сырые конденсаты начинают кипеть при температуре 24 °С.

Состоят конденсаты в основном из УВ. Иногда они содержат до 5 % смол, до 0,3 % асфальтенов, и до 1,4 % серы. Некоторые конденсаты содержат до 20 % парафина. В целом, по сравнению с нефтью, конденсаты состоят из более простых и легких компонентов.

По термодинамическому и фазовому состоянию газоконденсатные залежи образуют три группы:

1. Чисто газоконденсатные (однофазные залежи).
2. Нефтегазоконденсатные (двухфазные залежи), когда размеры парообразной части залежи значительно больше размеров нефтяной оторочки.
3. Газоконденсатнефтяные – это нефтяные залежи с газоконденсатными шапками.

ТЕМА №6. ГАЗЫ ПОДЗЕМНЫХ ГОРНЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД. ГАЗЫ

встречающие в составе осадочных пород горных минералов. Горные породы как источники газов. Возможности предсказания источников газов изучая этих Закономерностей.

МЕТАМОРФИЗМ

Глава 4

74

Изменения минералов, вызванные действием высоких температур и давлений на больших глубинах, геохимики называют метаморфическими. Полагают, что низкотемпературный метаморфизм происходит при температурах 200—300°C. В этом интервале температур каолинит превращается в мусковит. Видимо, в этом же диапазоне температур заканчивается образование метана из органического вещества, которое постепенно превращается в антрацит и графит. Как отмечалось выше, высокоэнергетические реакции, начинающиеся в этом интервале температур, быстро заканчиваются, оставляя в породах черный углеродный остаток. Конечными продуктами преобразования любого осадочного органического вещества являются метан и графит. Термическое изменение органического вещества заканчивается на этой стадии низкотемпературного метаморфизма. При температурах выше 250°C органическое вещество уже не генерирует значительное количество углеводородов. Отношение Н/С керогена при этой температуре обычно меньше 0,3, что типично для керогена филлита. Скважина, пройденная в кембрийско-ордовикских отложениях формации Арбакл в бассейне Анадарко, Оклахома, достигла глубины 9144 м, где отношение Н/С в керогене оказалось равным 0,25. Это ниже эмпирически установленного минимума для образования метана (0,3).

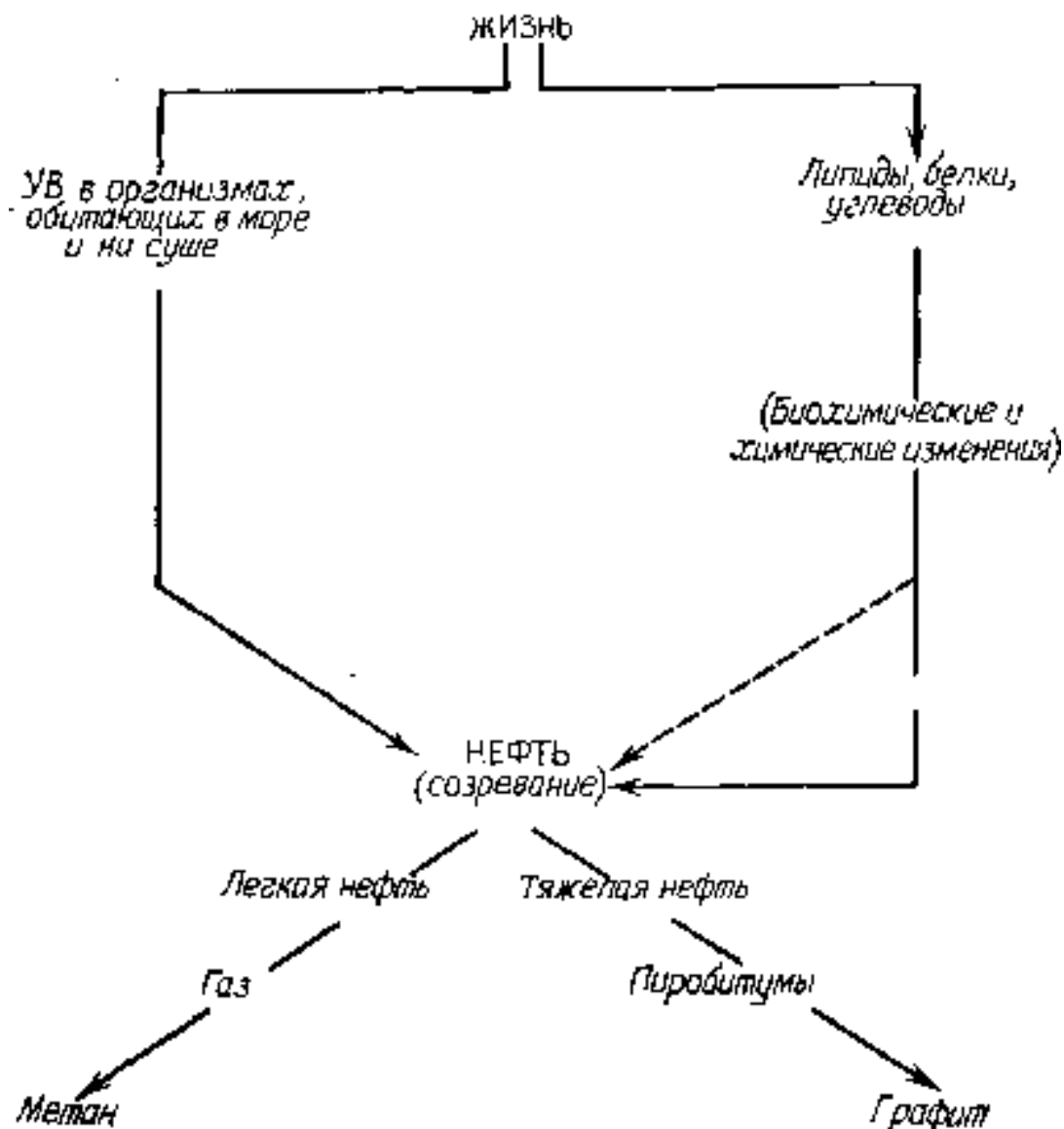


Рис. 4-25. Происхождение и эволюция нафтидов.

Весь процесс генерации нефти и газа может быть представлен в виде схемы, показанной на рис. 4-25. Некоторые углеводороды образуются в живых организмах и попадают в нефть в мало измененном виде. Другие углеводороды являются продуктами микробных процессов и раннедиагенетического преобразования липидов, белков и углеводов. Большинство углеводородов нефти и газа (вероятно, 80—95 %) образуется в результате термического преобразования керогена. Этот процесс называют созревaniem или термическим изменением на стадии катагенеза. Образовавшаяся нефть продолжает изменяться и в материнских породах, и в залежах, в конечном счете превращаясь в метан, пиробитумы и графит.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Образование углеводородов в результате термического изменения органического вещества осадочных пород обуславливает температурную зональность распределения нефти и газа и земной коре. Процессы миграции мало влияют на картину распределения углеводородов, так как более 80 %

углеводородов 12* в большинстве тонкозернистых осадочных отложений являются автохтонными [301]. В табл. 4-14 приведены результаты приблизительного определения массы углерода, присутствующего в виде углеводородов и асфальтовых (неуглеводородных) соединений в трех зонах созревания органического вещества [301]. Углеводороды подразделяются на следующие группы: метан (C_1), этан + пропан ($C_2 + C_3$), бутаны—тетрадеканы ($C_4—C_{14}$), пента- деканы—тетраконтаны ($C_{15}—C_{40}$). По терминологии нефтяников первые две группы соответствуют газу, третья группа включает бензин, керосин и легкий газойль, а в четвертую группу входят фракции от газойля до смазочного масла. В остатке ($>C_{40}$) содержатся в основном асфальтовые (неуглеводородные) соединения.

На рис. 4-26 показано относительное содержание разных фракций углеводородов в породах на стадиях диагенеза, катагенеза и метаморфизма. Заштрихованные площади соответ-

Таблица 4-14

Количество углеводородов и растворимых асфальтовых соединений в осадочных породах (неколлекторах) земной коры

Фация зрелости ОВ	Незрелое ОВ	Зрелое ОВ *	Метаморфизованное
Стадия преобразования ОВ	Диагенез	Катагенез **	Метаморфизм
Диапазон температур	0-50 °C	50-200 °C	>200 °C
Масса углерода, 10 ⁸ г			Сумма
Углеводороды			
C_1	2	20	3 25
C_2+C_3	0,001	2	0 2
C_4-C_{14}	1	37	0 38
$C_{15}—C_{40}$	20	179	1 200
Асфальтовые соединения	110	164	1 275
Сумма	133	402	5~ 540

* ОВ — органическое вещество. Согласно представлениям Эванса I; Стэплина [198] о фациях «метаморфизма органического вещества», температура окончания стадии зрелого органического вещества (образование нефти и газоконденсата) составляет около 175 °C. Их фация метаморфизованного органического вещества соответствует началу образования сухого газа. В этой книге нижней границей зоны катагенеза считается температура около 200 °C, близкая к температуре прекращения образования сухого газа.

** Включает третью (буроугольную) подстадию протокатагенеза, мезо-катагенез и первую подстадию апокатагенеза, отвечающую отошленно-спекающимся углям [635].

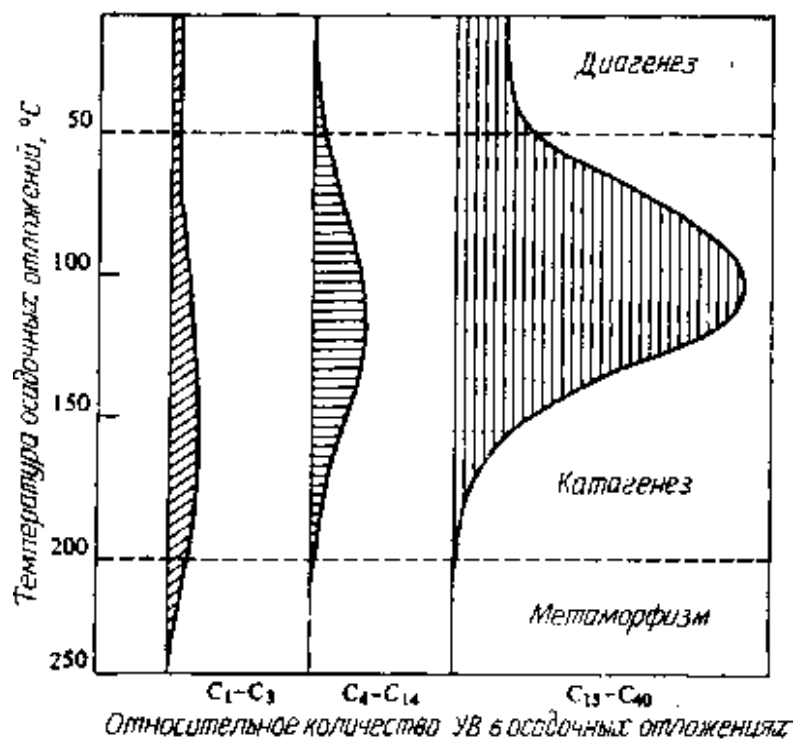


Рис. 4-26. Количественное распределение углеводородов в тонкозернистых породах-неколлекторах

зависимости от глубины (по Ханту [301]).

Площади, ограниченные кривыми, пропорциональны массе углерода,

входящего в углеводороды, присутствующего в осадочных отложениях на каждой из этих стадий. Температуры максимумов концентраций составляют 150—160°C для C^*-C_3 (преобладает метан), 110—120°C для C_4-C_{14} и 100°C для $C_{15}-C_{40}$.

На стадию диагенеза приходится около 7 % углеводородных газов, 9 % жидких углеводородов и 40 % асфальтовых соединений; на стадию катагенеза — 82 % газов, 91 % жидких углеводородов и 60 % асфальтовых соединений, а на стадию метаморфизма — около 11 % газов и следы растворимых углеводородов и асфальтовых соединений. Следовательно, наибольшее количество углеводородов и асфальтовых соединений содержится в зоне катагенеза. Действительно, в большинстве исследованных бассейнов основная масса углеводородов приходится на интервал температур от 60 до 150°C.

Следует подчеркнуть, что эти кривые показывают распределение углеводородов, количество которых выражено в массе углерода, в породах-неколлекторах. Для пород-коллекторов картина была бы иной вследствие большей подвижности легких углеводородов. Хедберг (личное сообщение, 1977) отмечал, что для многих нефтяных залежей в главной зоне образования нефти газовый фактор выражался цифрами от нескольких сотен до тысячи и газ представлен в основном метаном. Если построить диаграммы, аналогичные рис. 4-26, для распределения залежей нефти и газа в осадочном разрезе по данным Вассоевича и др. [635], то площадь, ограниченная кривой $Q-C_3$, составит от одной трети до половины суммы площадей, ограниченных двумя другими кривыми.

На стадии диагенеза в осадках присутствуют в основном высокомолекулярные углеводороды и асфальтовые соединения, содержание

которых достаточно высокое. В результате аккумуляции этих веществ могли бы образоваться тяжелые асфальтовые нефти. Примером такой асфальтовой нефти ранней генерации является асфальт месторождения Розел-Пойнт, проникающий в Большое Соленое озеро, штат Юта, из современных осадков. Такие нефти ранней генерации встречаются очень редко. Большая часть асфальтовых залежей, приуроченных к верхней части разреза, содержит старые нефти, подвергшиеся выветриванию и биохимической дегградации.

Глава 4
Схема распределения углеводородов, приведенная на рис. 4-26, показывает, что образование почти всех углеводородов, за исключением метана, заканчивается к концу стадии катагенеза. Это значит, что при бурении на больших глубинах, где температуры гораздо выше 200°C, остается надеяться на то, что ранее образовавшиеся углеводороды не рассеялись в результате диффузии или не подверглись деструкции при высокотемпературных реакциях.

Оценка количества метана в породах фации метаморфизованного органического вещества основана на очень ограниченном количестве данных. Эти цифры будут уточняться по мере получения новых данных при бурении глубоких скважин. Высокотемпературный метан образуется за счет разложения как нефти, так и керогена. Однако некоторые геохимики, например Бейлисс (личное сообщение, 1976), исследовавшие большое количество образцов из многих осадочных бассейнов, установили, что в тонкозернистых породах при температурах, значительно превышающих 200°C, метан часто отсутствует или содержится только в виде следов. Это означает, что либо основное образование метана заканчивается раньше, либо метан, образующийся при высоких температурах, быстро рассеивается в результате диффузии или разрушается. Известно, что при высоких температурах элементная сера взаимодействует с метаном, в результате чего образуется сероводород. Баркер и Кемп [44] считают, что при высоких температурах метан может взаимодействовать с водой, образуя углекислый газ и водород.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Нефть состоит из углеводородов, часть которых непосредственно унаследована от живых организмов, а часть образовалась в результате термического преобразования первоначально неуглеводородного биоорганического вещества после его захоронения в осадках. На долю первых приходится около 9 % всех углеводородов в осадочных отложениях, на долю вторых — 91 %.

2. Количество углеводородов, образовавшихся без участия организмов, очень незначительно с точки зрения их промышленного использования.

3. Хемофоссилии — это молекулы, углеродный скелет которых может быть прослежен от живых организмов до современных осадков, осадочных пород и нефти. Типичные хемофоссилии — порфирины (хлорофилл), терпеноиды (пристан, фитан, стераны, гопаны), нечетные «-парафины и изо- и антеизоалканы.

4. Органическое вещество пород (кероген) включает структуры, унаследованные от углеводов, белков и липидов, при термическом

преобразовании которых образуются углеводороды. Липиды по составу ближе всего к углеводородам и являются наиболее вероятными предшественниками нефтеобразующих соединений.

5. Углеводороды в живых организмах, как правило, имеют очень простой состав; среди биоуглеводородов преобладает лишь несколько соединений в отличие от нефтей, которые представляют собой сложную смесь сотен углеводородов.

6. Нечетные «-парафины и олефины $C_{15}—C_{2i}$ синтезируются в морских организмах, в то время как наземные растения синтезируют главным образом более высокомолекулярные «-парафины и олефины $C_{27}—C_{35}$. Растения солончатых водоемов синтезируют олефины $C_{19}—C_{27}$.

7. Продуктами биосинтеза и раннего диагенеза являются нечетные «-парафины, 2- и 3-метилпарафины, нафтенy (из терпеноидов и стероидов) и следы ароматических углеводородов, образующихся за счет ароматизации нафтенов и терпеноидов и разложения лигнина.

8. Три главные стадии образования нафтидов в осадочных отложениях земной коры: диагенез — биохимическое, физическое и химическое изменение органического вещества, предшествующее заметному воздействию температуры; катагенез — термическое изменение органического вещества; метаморфизм — высокотемпературное преобразование. Приблизительные температурные границы этих стадий: $50—60^{\circ}\text{C}$, $175—200^{\circ}\text{C}$ и $>200^{\circ}\text{C}$ соответственно. Наибольшее количество углеводородом нефти образуется из органического вещества осадочных отложений при температурах от 60 до 150°C .

9. Самый важный фактор образования нафтидов — термическая история материнских пород.

10. Углеводороды нефти отщепляются от органо-минерального комплекса в результате реакций, кажущаяся энергия активации которых $10—20$ ккал/моль. Каталитический крекинг, видимо, является главным процессом образования углеводородов в осадочных отложениях при температурах до $\sim 125^{\circ}\text{C}$. При более высоких температурах усиливается роль термического крекинга.

11. В осадочных бассейнах порог интенсивного образования нефти соответствует температурам от 50 до 130°C . В конкретных условиях эта температура зависит от состава керогена, каталитической активности минерального вещества, химических условий в материнских породах и скорости осадконакопления. Порог образования нефти в любой скважине может быть установлен путем геохимического исследования шлама.

12. Для оценки перспектив нефтегазоносности осадочного бассейна нужно знать его термическую историю. Нефть может образовываться в древних бассейнах со сравнительно низкими температурами пород и в молодых бассейнах с высокими геотермическими градиентами. В молодых осадочных бассейнах с низкими температурами пород нефть не может образовываться, если не считать присутствующих здесь следов нефти, а в древних непрерывно погружавшихся бассейнах с высокими температурами пород она обычно уже разрушена.

13. Распределение нефти и газа в осадочных породах земной коры

следующее. Около 7 % углеводородных газов, 9 % жидких углеводородов и 40 % асфальтовых углеводородных соединений приходится на зону диагенеза. Зона катагенеза содержит 82 % газа, 91 % жидких углеводородов и 60 % асфальтовых веществ. В зоне метаморфизма находится около 10 % углеводородных газов и следы более высокомолекулярных углеводородов.

14. В тонкозернистых породах с температурами, значительно превышающими 200°C, обнаружено лишь небольшое количество метана. Следовательно, температура 200—250°C является пределом для образования метана в материнских породах. Если глубоко погребенные залежи теряют значительное количество метана в результате физических или химических процессов, поиски промышленных залежей на глубинах более 9000 м могут оказаться малоперспективными.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- American Association of Petroleum Geologists (AAPG). Origin of petroleum. Reprint Series Nos. 1 and 9 (selected papers reprinted from Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists). Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 402 pp., 1950—1969.
- Breger J. A. Organic geochemistry. New York: Pergamon Press, 658 pp., 1963.
- Davis J. B. Petroleum microbiology. New York: Elsevier, 604 pp., 1967.
- Dott R. H., Reynolds M. J. Sourcebook for petroleum geology, Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 471 pp., 1969.
- Eglinton G., Murphy M. T. J. Organic geochemistry. New York: Springer-Verlag, 828 pp., 1969.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества,—М.: Наука, 315 стр., 1964,
- Вассоевич Н. Б. Источник нефти — биогенное углеродистое вещество.— Природа, № 3, стр. 58—69, .

Тема №7. Геохимия газов нефти и газоконденсатов. Основные закономерности перемещения флюидов и образования сборов.

Развитие представлений о происхождении нефти и газа и их значение для науки и практики

Представления о происхождении нефти развиваются более двух тысячелетий, начиная с версий античных ученых. Длительное время эти представления имели фантастический характер.

В начале XVIII века немецкий ученый И. Генкель связал образование нефти с ОВ - остатками растений и животных. Несколько позже французский ученый Б. Де Молье за исходное вещество горючих ископаемых также принял ОВ, содержащиеся в морских отложениях. При этом вулканические процессы он объяснил их горением.

Русский исследователь М.В. Ломоносов в работе «О слоях земных» (1763) предположил, что нефть выгоняется подземным жаром из каменных углей в виде маслянистой жидкости и поступает в трещины и полости горных пород.

В начале XIX века известный немецкий ученый А. Гумбольдт (1805) предложил гипотезу о неорганическом происхождении нефти, основанную на фактах присутствия УВ в продуктах извержения вулканов. Во второй половине XIX века немецкий химик Ганн (1864), французские химики М. Бертло (1865), М. Биассон (1873), С. Клоэц (1878) в результате лабораторных экспериментов получили широкую гамму УВ при обработке высокоуглеродистого чугуна минеральными кислотами, а также хлоридами в присутствии углекислого газа. Затем в рамках неорганической концепции происхождения нефти появились карбидная гипотеза Д.И Менделеева (1877), обоснованная им лабораторными экспериментами и геологическими наблюдениями, космическая гипотеза В.Д Соколова (1889) и другие гипотезы.

Таким образом, в начале XIX века чётко обозначились два направления решения проблемы происхождения нефти: органическое и неорганическое.

Сложность проблемы происхождения нефти и газа связана с их специфическим свойством – способностью мигрировать в земной коре вместе с пластовыми водами, поэтому о месте рождения нефти и газа можно судить только по косвенным признакам.

Отдавая должное сложности рассматриваемой проблемы, английский геолог С. Пауэрс в первой четверти XX века сказал: «Ко времени, когда из земли будет извлечен последний баррель нефти, еще не будет создана гипотеза её образования, в равной мере удовлетворяющая всех заинтересованных, и согласующаяся со всеми мыслимыми геологическими условиями».

Интенсивное развитие нефтяной промышленности в первой половине XX века показало, что проблема происхождения нефти имеет не только научное, но и большое практическое значение. Знание геологических и геохимических условий образования нефти и газа необходимо для определения направлений,

методологии и методики поисков их месторождений, а также для оценки ресурсов нефти и газа на Земле.

Оценивая итоги разработки проблемы происхождения нефти и газа Ю.И. Пиковский (2000) отметил, что весь XX век геологи вели интенсивные исследования в этой области, но в конце столетия, как и на его пороге, существуют две различные концепции – органическая и неорганическая. При этом сторонники этих концепций убеждены в том, что проблема решена однозначно.

4.2 Различия органических и неорганических концепций. Основные гипотезы и факты неорганической концепции

Главные отличия в решении проблемы происхождения УВ связаны в основном с источником углерода, лежащем в основе соединений нефти и газа - биогенным, исходящим от живых организмов, или абиогенным, поступающим из мантии Земли. Отличия касаются также условий и энергетических источников процессов нефтегазообразования.

В органической теории, источниками УВ считаются биOLIPIды, или жиры и жироподобные вещества, и биополимеры: аминокислоты, углеводы и лигнин живого вещества (ЖВ), преобразуемые в процессе литогенеза в геOLIPIды, или битумоиды и геополимеры. К геополимерам относятся различные гуминовые вещества.

Энергетическим источником преобразования ОВ на стадии диагенеза является деятельность анаэробных бактерий, а на стадии катагенеза – температура недр. При этом образование нефти и газа происходит при низкотемпературных условиях - нефти до 170 °С, а максимум образования термokatалитических газов от 180 до 250 °С.

Неорганические концепции отличаются большим разнообразием представлений об образовании нефти и газа. Источниками УВ считаются: окись углерода, углекислый газ, вода, карбонаты, карбиды и гидриды металлов, а также метан, простейшие углеводородные радикалы (CH, CH₂, CH₃) и другие УВ глубинного происхождения. Неорганические концепции исходят из жестких термобарических условий образования нефти и газа, характерных для верхней мантии и низов земной коры. Считается также, что образованию УВ могут способствовать резкие перепады давления, электромагнитных и акустических полей, которые вызываются землетрясениями.

В настоящее время среди гипотез неорганического происхождения нефти выделяются:

- 1) глубинная магматическая гипотеза Н.А. Кудрявцева (1951-1973);
- 2) баровакуумная гипотеза И.В. Гринберга (1965, 1982);
- 3) гипотеза дегазации мантии Земли П.Н. Кропоткина, Б.М. Валяева (1965);
- 4) космические гипотезы Ф. Хойла (1956) и В.П. Порфирьева (1957, 1967);

5) экзогенная космическая гипотеза Ю.Р. Каграманова и А.Е. Егикяна (2003);

6) газогеохимические и флюидогеохимические гипотезы К.А. Аникиева (1989), Т. Голда и С. Сотера (1985), В.И. Дюнина и А.В. Корзун (2001, 2003) и другие.

Неорганические гипотезы обоснованы термодинамическими расчётами, показывающими возможность существования УВ в условиях мантии Земли при температурах до 1500-1700 °С и давлениях до 6500 МПа, лабораторными экспериментами и фактическими данными. В настоящее время установлено, что более 15 % мировых запасов нефти и газа связаны с магматическими породами и корой выветривания фундамента осадочных бассейнов.

Основные факты неорганической концепции.

Неорганические концепции опираются на следующие факты.

1. Установленное наличие радикалов, углеродистых соединений и УВ в газопылевых облаках межзвёздной среды, в атмосферах Юпитера и спутника Сатурна Титана. Наличие метана в атмосферах планет-гигантов Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна.

2. Наличие битумоподобных веществ в метеоритах, в составе которых присутствуют н-алканы, изопреноиды (пристан и фитан), порфирины, а также углеводы, аминокислоты, жирные кислоты, и даже оптически активные вещества. Среднее содержание ОВ в углистых хондритах достигает 5 %.

3. Присутствие углеродистых соединений, а также водорода, окиси углерода, спиртов, метана и некоторых, более сложных УВ в продуктах магматизма мантийного происхождения, в гидротермальных системах современного и древнего вулканизма.

4. Результаты термодинамических теоретических расчётов, указывающие на возможность существования метана и тяжёлых УВ в условиях мантии Земли.

5. Результаты лабораторных экспериментов по синтезу УВ из неорганических компонентов (мрамора, кальцита, вюстита FeO и дистиллированной воды) при давлениях и температурах, соответствующих условиям верхней мантии.

6. Восполнение запасов УВ во многих залежах в процессе их разработки, то есть существование месторождений с самовоспроизводящимися запасами.

7. Установленные в разных регионах увеличения дебитов скважин, вплоть до фонтанирования после их различных простоев и землетрясений.

8. Молодой кайнозойский возраст многих залежей природного газа и нефти древних платформ, не согласующийся с возрастом вмещающих пород.

9. Наличие уникальных и крупных по запасам месторождений нефти и газа в кристаллических породах фундамента, а также следы присутствия УВ в изверженных, метаморфических и метасоматических породах.

4.3 Основные положения и факты органической теории

Согласно органической теории процесс нефте- и газообразования развивается периодически, стадийно, длительно и непрерывно, имеет региональный характер и прямо связан с тектогенезом и литогенезом.

Формирование месторождений происходит в течение двух следующих этапов: нефтегазообразования и нефтегазонакопления.

Этап нефтегазообразования изучается в основном геохимией нефти и газа и разделяется на следующие три стадии.

1. Стадия накопления или седиментогенеза биогенного ОВ. Эта стадия протекает в субаквальной анаэробной восстановительной среде глинистых и карбонатных осадков.

2. Стадия биохимического преобразования ОВ или диагенеза. Главным фактором диагенеза является деятельность микроорганизмов. Диагенез ОВ протекает при погружении осадков в зону пластовых температур от 0 до 20-50 °С. В результате ОВ преобразуется в гуминовые и сапропелевые кислоты и битумоиды, а минеральный осадок в диагенезе литифицируется и превращается в осадочную породу.

3. Стадия термokatалитического преобразования ОВ или катагенеза, генерации и эмиграции УВ. Главным фактором катагенеза является температура. Катагенез ОВ протекает при погружении осадочных пород в зону температур от 20-50 до 300 °С. В начале катагенеза гуминовые и сапропелевые кислоты переходят в новую, нерастворимую форму – нерастворимое ОВ или кероген. Кероген нерастворим в воде, органических растворителях, кислотах и щелочах.

На стадии катагенеза кероген глинистых и карбонатных пород производит битумоиды или микронепть. Поэтому данные породы называются нефте- и газопроизводящими. Битумоиды диффузно рассеяны в породе и состоят из смол, асфальтенов и УВ. На этой же стадии происходит и эмиграция или первичная миграция жидких и газообразных УВ из нефте- и газопроизводящих пород в смежно расположенные породы-коллекторы.

Наиболее интенсивная генерация и первичная миграция жидких УВ происходит при температурах от 110 до 170 °С, а газа - при температурах от 180 до 250 °С.

При температуре выше 300 °С ОВ осадочных пород полностью теряет свой генерационный или нефтегазопроизводящий потенциал и переходит в зону метаморфизма, где превращается в органический графит.

Этап нефтегазонакопления изучается в основном геологией нефти и газа и разделяется на две стадии.

1. Стадия вторичной миграция нефти и газа и формирования месторождений. Миграция нефти и газа протекает в породах-коллекторах природных резервуаров, а их аккумуляция или накопление происходит в ловушках природных резервуаров.

2. Стадия переформирования или разрушения залежей нефти и газа происходит в результате изменения условий залегания нефти и газа в ловушках и действия следующих факторов: тектонического, денудационно-эрозионного, гидродинамического, физико-химического, химического и биохимического, термально-метаморфического и диффузионного.

Основные факты органической теории.

1. Наличие в составе нефтей хемофоссилий и свойство нефтей вращать плоскость поляризации света.
2. Генетическая связь между составом нефтей и составом ОБ нефтепроизводящих пород.
3. Всеобщее проявление вертикальной фазово-генетической или термобарической зональности нефте- и газообразования, нефте- и газонакопления в разрезе осадочного чехла.
4. Наличие залежей УВ в линзах песчаников, находящихся в толщах пластичных, практически непроницаемых пород.
5. Формирование сингенетичных залежей нефти в сапропелево-кремнисто-глинистых нефтепроизводящих породах.
6. Образование нефтяных УВ в илах современных морей и озёр.
7. Залегание основной части скоплений нефти и газа в осадочной оболочке Земли.

Таблица 3-2

4.4 Варианты решения проблемы происхождения нефти и газа в органической теории. Гибридные представления о происхождении нефти газа

В настоящее время органическая теория считается наиболее разработанной и обоснованной. На её основе написаны руководящие документы Министерства топлива и энергетики и Министерства природных ресурсов, а также все учебники по геологии и геохимии нефти и газа, как в России, так в других странах.

Тем не менее, в последние годы увеличивается число фактов, не укладывающихся в рамки классической органической теории. Поэтому в ней развиваются новые модификации:

1. Плитотектоническая модель, связывающая происхождение нефти с тектоникой литосферных плит. (Х. Хедберг, О.Г. Сорохтин, С.А. Ушаков, В.В. Федынский, Л.И. Лобковский, В.П. Гаврилов).
2. Высокотемпературный флюидодинамический вариант (А.В. Кудельский, К.И. Лукашев).
3. Флюидодинамическая модель (Б.А. Соколов; 1985).
4. Тектоно-механико-химическая (динамокатагенетическая или тектонодинамическая) модель (Ю.А. Пещуха).

Гибридные, или смешанные представления о происхождении нефти газа появились и развиваются на основе учета данных органической и неорганической концепций. Они допускают возможность образования нефти и газа одновременно за счёт органических и неорганических источников углерода и водорода при различном их вкладе в этот процесс. Среди них можно выделить:

- 1) геодинамическую микстгенетическую (смешанную) концепцию В.П. Гаврилова;
- 2) концепцию полигенеза нефти и газа А.Н. Дмитриевского.

В заключение главы, можно сделать вывод, что основные различия, или противоречия, в органических и неорганических концепциях касаются процессов нефтегазообразования.

Что касается процессов нефтегазонакопления, то здесь имеются сходства. Накопление УВ происходит в ловушках осадочного чехла и верхней части фундамента осадочных бассейнов (ОБ). При этом органические концепции отдают предпочтение латеральной миграции УВ в струйной форме по пластам коллекторам, а неорганические концепции вертикальной миграции флюидов по зонам разломов.

Контроль знаний модуля 1_4

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему проблема происхождения нефти и газа имеет не только научное, но и большое практическое значение?
2. Назовите основные гипотезы неорганического происхождения нефти и газа и их главные различия.
3. Назовите основные факты неорганических гипотез.
4. Почему органическая концепция происхождения нефти и газа называется теорией?
5. Назовите основные положения и факты классической теории органического происхождения нефти и газа.
6. Какие концепции происхождения нефти и газа называются конвергентными.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Первыми органическую гипотезу происхождения нефти предложили:
а - И. Генкель, Б. де Молье, М.В. Ломоносов
б – Э. Ленц, С. Протт, С. Клоэц
в - А. Гумбольдт, М. Бертло, М.Г. Биассон
 - 2 Первыми неорганическую гипотезу происхождения нефти предложили и развивали:
а – Ж. Бюффон, Дж. Геттон, Дж. Ньюбери
б – А. Гумбольдт, М. Бертло, М.Г. Биассон, М. Кокланд, Д.И. Менделеев, В.Д. Соколов
в - И. Генкель, Б. де Молье, М.В. Ломоносов
 - 3 Органическая теория происхождения нефти газа опирается на пять основных фактов:
а - наличие органических соединений и УВ в космическом веществе
б – наличие хемофоссилий в нефтях
в - вертикальная фазово-генетическая зональность нефтегазообразования
- и
нефтегазонакопления

- г - наличие залежей УВ в линзах песчаников, изолированных глинами
 д - наличие органических соединений и УВ продуктах магматизма
 е – генетическая связь между составом и нефтей и органическим веществом нефтепроизводящих пород
 ж – формирование месторождений нефти и газа в осадочных бассейнах
 з - распространение залежей нефти и газа вниз по разрезу нефтегазоносных бассейнов
 до фундамента включительно
 и – образование нефтяных УВ в илах современных морей и озёр
- 4 Неорганические гипотезы происхождения нефти газа опираются на пять основных фактов:
- а - вертикальная фазово-генетическая зональность нефтегазообразования и нефтегазонакопления
- б - наличие органических соединений и УВ продуктах магматизма, таблица 3-2
- в - наличие залежей УВ в линзах песчаников, изолированных глинами
- г - распространение залежей нефти и газа вниз по разрезу нефтегазоносных бассейнов до фундамента включительно
- д - наличие хеомфоссилий в нефтях
- е - наличие органических соединений и УВ в космическом веществе
- ж – существование углеводородной дегазации в «холодных» немагматических условиях сквозных проницаемых зон
- з- результаты лабораторных экспериментов и термодинамических расчётов
- 5 Главные отличия органической и неорганической концепции происхождения нефти и газа связаны с решением двух вопросов:
- а – с источником углерода б – энергетическими источниками образования УВ
- в – с факторами миграции УВ г – типом органического вещества
- 6 В органической теории происхождения нефти и газа источниками УВ считаются две группы веществ:
- а – биополимеры б – окись углерода в – углекислый газ
- г – вода д – карбонаты е – карбиды и гидриды металлов
- ж – метан з – УВ-радикалы (CH, CH₂, CH₃) и - биополимеры
- 7 В неорганической концепции происхождения нефти и газа источниками УВ считаются семь веществ и групп веществ:
- а –жиры б – окись углерода в - аминокислоты
- г – углекислый газ д – углеводы е – вода
- ж – карбонаты з – лигнин и – карбиды и гидриды металлов
- к – метан л – липоиды м - УВ-радикалы (CH, CH₂, CH₃)
- 8 В решении этого вопроса в органической и неорганической концепции происхождения нефти и газа имеются сходства:
- а – аккумуляция УВ происходит в ловушках осадочного чехла и верхней части фундамента осадочных бассейнов
- б – миграция УВ происходит вертикально по зонам глубинных разломов

в – энергетическими источниками образования УВ является деятельность бактерий и температура

9 Сложность проблемы происхождения нефти и газа связана:

а – с выбором энергетических источников образования УВ

б – со способностью нефти и газа мигрировать в земной коре

в – с выбором источников углерода и водорода

10 Согласно теории органического происхождения нефти и газа процессы нефтегазообразования и нефтегазонакопления развиваются в рамках следующих четырёх стадий:

а – седиментогенеза и диагенеза ОВ

б – гипергенеза ОВ

в – катагенеза ОВ, генерации и эмиграции УВ

г – метаморфизма ОВ

д – миграции нефти и газа

е – формирования и переформирования месторождений

ж – биодегградации УВ

з – денудации пород и залежей УВ

Таблица 3-2

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

6. Жизнь на Земле возникла $3,1 \cdot 10^9$ — $3,3 \cdot 10^9$ лет назад, однако наиболее резкий скачок в эволюционном развитии, повлекший за собой увеличение видового многообразия, произошел между $0,8 \cdot 10^9$ — $1,0 \cdot 10^9$ лет назад.

7. Неметаморфизованные докембрийские породы моложе $2 \cdot 10^9$ лет в районах, где они слабо нарушены, перспективны на поиски нефтяных скоплений, хотя шансы пробурить пустую скважину в данном случае более высоки, чем в районах развития позднефанерозойских отложений.

8. Отношение углерода карбонатов к органическому углероду составляет примерно 5:1. Отношение углерод,с микро- нефти в тонкозернистых породах, не являющихся коллекторами, к углероду нефти, образовавшей промышленные скопления, составляет 240 : 1. Отношение же всего органического углерода осадочных пород к углероду нефти достигает И ООО : 1.

9. В результате фракционирования, которому подвергся первичный углерод на Земле, углерод карбонатов оказался обогащенным более тяжелым изотопом ^{13}C , тогда как органический углерод обогащен более легким изотопом ^{12}C . В органическом углероде содержание ^{13}C почти на 27 ‰ меньше, чем в углероде карбонатов. Для нефти характерны те же значения $\delta^{13}\text{C}$, что и для органического углерода в целом.

10. Нефть появилась в течение последнего миллиарда лет в результате преобразования остатков весьма небольшой части организмов, обитавших на Земле.

11.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Cloud P. Adventures in earth history. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 992 p., 1970.

Faure G. Principles of isotope geology. New York: Wiley, 464 p., 1977.

Hoefs J. Stable isotope geochemistry. New York: Springer-Verlag, 140 p., 1973.

Schopf J. W. Precambrian Paleobiology: Problems and Perspectives. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 3, 213—249, 1975.

Тема №8. Химический состав газов в нефтяных и газовых добичах. Изучение химических составов нефти и изучение изотопов. Геохимические закономерности перемещения нефти в земных корах.

Химический состав газов газонефтяных и нефтяных залежей

Таблица 3-2

Газы газонефтяных и нефтегазовых залежей. Газонефтяные и нефтегазовые залежи являются двухфазными. Свободный газ в них залегают совместно с нефтью. При этом в нефтегазовых залежах газ занимает основной объём ловушки и располагается над нефтяной частью залежи, называемой нефтяной оторочкой. В газонефтяных залежах газ занимает меньший объём ловушки. Газовая часть такой залежи называется газовой шапкой, а добываемые газы называются попутными.

Попутные газы представляют собой смесь свободного газа газовой шапки и газа, растворенного в нефти - нефтяного газа. Их состав отличается от газов газовых залежей и зависит от состава, плотности нефти и растворимости в нефти индивидуальных газовых компонентов.

В газовых шапках метан обычно находится в меньших количествах по сравнению залежами сухих и газоконденсатных газов. Газы газовых шапок отличаются также повышенным содержанием ТУВГ и паров жидких УВ, более тяжелых, чем гексан C_6H_{14} . Иногда их суммарное содержание превышает содержание метана. Из ТУВГ в большинстве случаев преобладает пропан C_3H_8 .

Нередко в составе газов газовых шапок встречаются высокие концентрации неуглеводородных газов: азота, углекислого газа или сероводорода. При этом азот и углекислый газ могут резко преобладать.

Химический состав газов, растворенных в нефти. Газы, растворённые в нефти называются нефтяными или попутными нефтяными. Нефтяной газ представляет собой смесь газо- и парообразных углеводородных и неуглеводородных компонентов, выделяющихся из пластовой нефти при её дегазации в газосепараторах в результате изменения давления и температуры.

Качественный состав попутных нефтяных газов не отличается от природных свободных газов. Они содержат метан, его гомологи, азот, углекислый газ, сероводород, гелий, аргон и другие компоненты. Однако количественное отличие часто бывает весьма существенным. Содержание метана в них может не превышать 20-30 %, зато значительно больше его

гомологов, включая высшие УВ. Поэтому нефтяные газы относятся к жирным. Среди газообразных и парообразных УВ часто преобладают пропан и бутан.

Состав углеводородной части нефтяных газов тесно связан с составом нефти. Легкие метановые нефти сопровождаются жирными газами, состоящими на 20-80 % из гомологов метана. Тяжелые нефти наоборот, содержат преимущественно метан. Из неуглеводородных газов существенное значение имеют углекислый газ, сероводород и особенно азот, который может быть преобладающим компонентом.

3.7 Газовые гидраты

Все газы, за исключением водорода, гелия, неона и н-бутана, а также легколетучие органические жидкости, молекулы которых имеют размеры, не превышающие 0,69 нм, при соответствующих давлениях и температурах образуют твёрдые растворы с водой, называемые газовыми гидратами, газогидратами или клатратами. Внешний вид газогидратов (ГГ) напоминает снег или фирн (рыхлый лед).

При образовании ГГ полости кристаллической решетки, образованной молекулами воды с помощью прочной водородной связи (рис. 8) заполняются молекулами только одного определённого газа. При этом один объем воды связывает от 70 до 300 объемов газа, поэтому плотность газогидратов меняется в широком диапазоне, от 0,8 до 1,8 г/см³. В полостях решётки газ удерживается силами Ван-дер-Ваальса, которые имеют электрическую природу.

Общая идеальная формула газовых гидратов $M \cdot nH_2O$, где M – 1 моль конкретного газа. Значения n меняются от 5,75 до 17, в зависимости от состава газа и условий образования гидратов. В реальных условиях n может быть больше, вследствие неполного заполнения полости решетки гидрата молекулами газа – гидратообразователя. 1 м³ воды может удержать в гидратном состоянии 200 м³ метана, тогда как растворимость метана в воде в аналогичных условиях не превышает 2-3 м³.

Условия образования газогидратов определяются составом газа, температурой, давлением и минерализацией воды. Обычно газогидраты образуются при температуре ниже 30 °С и повышенном давлении. Например, при 0 °С гидрат метана образуется при давлении 3 МПа, а при температуре 25 °С уже при давлении 40 МПа. Таким образом, чем выше температура, тем выше необходимо давление для образования ГГ.

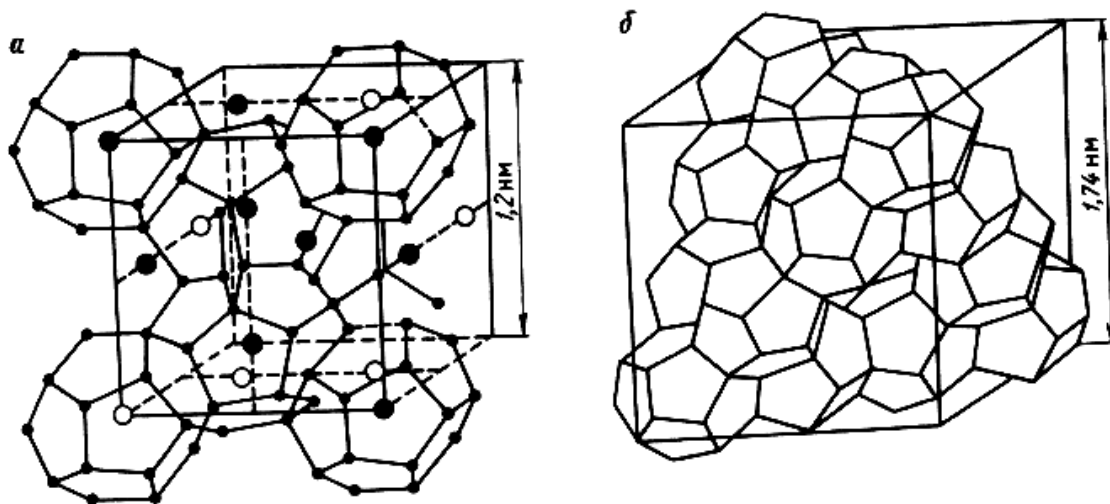


Рисунок - 8. Кристаллическая решетка газового гидрата
(по Ю.Ф. Макагону; 1985)

Таблица 3-2

Элементарные ячейки гидрата: а – структура I, образуемая лёгкими компонентами углеводородных газов; б – структура II, образуемая тяжёлыми компонентами углеводородных газов

Кроме того, на равновесные условия образования газогидратов оказывает большое влияние минерализация воды: чем она больше, тем более низкие температуры или более высокие давления необходимы для образования гидратов. Поскольку в гидрат переходит лишь пресная вода, то при их образовании минерализация оставшейся пластовой воды растёт.

Непосредственно в воде ГГ не образуются потому, что там концентрация растворенного газа не достигает необходимых значений. Образуются они в водонасыщенных осадках и на разделах горная порода-вода, так как на поверхности минеральных частиц имеется слой адсорбированных молекул газа. Образуются ГГ и из свободного газа на разделе: газ-вода.

Образование газогидратов может происходить в пласте в процессе разработки газовой залежи, в стволе скважины или в газопроводе, поэтому прежде чем газ подают потребителям, его осушают.

Условиям образования ГГ в природе соответствуют зоны многолетнемерзлых пород, а также морские и озерные осадки, лежащие на достаточной глубине. Сезонные колебания температуры воды в Мировом океане захватывают только верхний слой толщиной около 100 м. Затем колебания сглаживаются и на глубинах ниже 1500-2000 м температура становится постоянной в пределах от 2 до 3 °С и только в Арктике падает до минус 0,7 и даже до минус 1,4 °С. Поэтому образование гидратов происходит в глубоких акваториях не зависимо от широты. Например, гидраты метана образуются на глубинах от 500 до 600 м, а в полярных широтах верхняя граница гидратообразования приближается к поверхности.

В настоящее время установлено, что условиям гидратообразования соответствует до 23 % площади континентов, особенно Евразии и 90 % площади Мирового океана. Ресурсы гидратного в десятки тысяч раз превышают мировые запасы природного газа. В России газогидраты могут

занимать около половины территории суши, которая промерзает на глубину то 500 до 1000 м. Обнаружены они также в придонных осадках Балтийского, Черного и Каспийского морей, озера Байкал.

Ресурсы гидратного газа в акваториях, связывают как с биохимическими газами, так и с глубинными, в том числе катагенетическими газами.

НАФТИДЫ

Нафтиды (Petroleum)—это битумы, состоящие главным образом из углеводородов, которые в газообразном или жидком состоянии находятся в природных резервуарах. Слово petroleum происходит от латинских petra (порода) и oleum (масло). В общем случае оно употребляется для обозначения любой смеси углеводородов, которую можно получить из буровой скважины. Так, некоторые нефти месторождения Дюшесн в бассейне Юинта, штат Юта, изливаются на поверхность в виде жидкости, сохраняющей пластическую температуру около 93 °С, но вскоре, охлаждаясь, затвердевают. Основными представителями нафтидов являются природный газ, который не конденсируется при стандартных температуре и давлении (760 мм рт. ст., 15,6 °С), конденсат, газообразный в недрах, но конденсирующийся на поверхности, и нефть.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ

Нафтиды почти нацело состоят из двух элементов — углерода и водорода в отношении 1,85 атома водорода на один атом углерода. Подчиненное значение имеют сера, азот и кислород; они составляют в большинстве нефтей менее 3 %. Кроме того в нафтидах присутствуют фосфор и тяжелые металлы, например ванадий и никель. В табл. 3-1 дается сравнение элементного

Таблица 3-1

Элементный состав природных веществ(в%)

	Нефть	Асфальт	Кероген
Углерод	84,5	84	79
Водород	13	10	6
Сера	1.5	3	5
Азот	0.5	1	2
К пг.пород	0.5	2	Н
	100	100	100

Таблица 3-2

Содержание азота, серы и кислорода в нефтях различных месторождений [191]

Месторождение	Географический район	✓ Возраст	Плотность, г/см ³	N	Содержание в нефти O	S
Эдлон>'е;л гер	Западный Техас	Ордовик	0,823	0,018	0,082	0,19
Норт-Уорт-	»	Пермь	0,848	0,16	0,76	1,23
Бакстервилл	Миссисипи	Поздний	0,959	0,18	0,28	3,05
Винтон	Луизиана	Миоцен	0,942	0,20	0,44	0,09
Мереи	Венесуэла	Ранний оли-	0,949	0,39	1,82	1,64
Ла-Пас	„	Палеоцен	0,910	0,44	0,97	2,56
Фрио	Южный	Олигоцен	0,904	0,49	0,66	0,26
Вафр* № 17	Нейтральная	Средний	0,918	0,55	1,24	7,90
УИЛМИНГТ	Калифорния	Миоцен	0,937	0,65	0,51	1,51
Норт-	„	Плиоцен	0,975	0,77	1,45	1,14
Равдатайн	Кувейт	Средний	0,870	0,82	1,81	7,70
В а ф р а № I	Ис- „ „	„ „	0,918	1,03	1,51	7,80
Мак-Элрой	Западный Техас	Пермь	0,868	1,61	0,89	2,60

состава нефти, природного асфальта и рассеянного органического вещества (керогена) осадочных пород. Следует отметить значительное увеличение содержания углерода при одновременном снижении роли серы, азота и кислорода относительно углерода в ряду: кероген — асфальт — нефть. Процесс формирования нафтидов, как будет показано позднее, заключается в генерации из керогена и последующей аккумуляции легких молекул, богатых водородом. Так как водород является наиболее легким элементом, нефти с более высоким содержанием водорода имеют более низкую плотность. Так, например, плотность пенсильванской нефти с содержанием водорода 14,2% равна 0,862 г/см³ (33° API), тогда как нефть из Коалинги, штат Калифорния, содержащая 11,7% водорода, характеризуется плотностью 0,951 г/см³ (17° API). Данные элементного анализа, которые приведены в табл. 3-1, являются средними для нефтей всего мира. Некоторые нефти отличаются более высокими содержаниями азота, серы и кислорода (N, S, O), чем это показано в таблице. Эрдман [191] проанализировал группу нефтей различного возраста и происхождения, которые характеризовались повышенным в сравнении с обычным содержанием неуглеводородных компонентов. Эти данные приведены в табл. 3-2. Наиболее высокой концентрацией серы (7,9 %) отличалась нефть месторождения Вафра, азота (1,6%)—нефть из западного Техаса, кислорода (1,8%)—венесуэльская нефть. Некоторые из этих нефтей легкие, но во всех отмечается относительно высокое содержание N, S и O.

Углерод и водород дают начало углеводородам, различающимся по строению и размерам молекул. Различия в физических и химических свойствах нафтидов

обусловлены различиями в распределении углеводородов различного строения и размеров.

РАЗМЕР МОЛЕКУЛ

Наименьший размер имеет молекула метана (молекулярный вес равен 16). Наиболее крупные молекулы характерны для асфальтенов с молекулярным весом в тысячи единиц. Между этими двумя крайними соединениями располагаются сотни других, структуры которых изменяются от самой простой до очень сложной. Углеводороды образуют ряды гомологов; это семейства молекул, члены которых обладают близкими свойствами, но отличаются размерами на одну CH_2 -группу. Строение углеводородов ряда парафинов выражается формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

где n может быть равно любому числу от 1 и до 60. По мере того как возрастают размеры молекул в ряду углеводородов-гомологов, газы сменяются жидкостями, а эти последние — твердыми веществами. Так, среди парафинов с неразветвленной цепью соединения с n , равным 1—4, являются газами, соединения с n , равным 5—16, — жидкостями, а вещества с $n > 16$ — твердыми веществами.

Нефть в процессе дистилляции разделяется на фракции, отвечающие соединениям с различным молекулярным весом. В обычной нефтеперегонной башне можно получать продукты, обладающие разными молекулярными размерами, от самых малых до самых больших: газ, бензин, керосин, легкий газойль (дизельное топливо), тяжелый газойль, смазочные масла и нефтяной остаток. Эти группы соединений, отличающиеся по размерам молекул, входящих в их состав, будут более подробно рассмотрены в разделе, посвященном применению нефти.

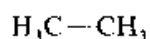
ВАРИАЦИИ В СТРОЕНИИ МОЛЕКУЛ

Различные структурные формы молекул углеводородов получили следующие названия: алканы — соединения с открытой цепью и с простыми связями между атомами углерода; цикло- алканы — алкановые кольца; алкены — углеводороды с одной или двумя двойными связями между атомами углерода; наконец, арены — углеводороды с одним или несколькими бензольными кольцами. Для большинства геологов-нефтяников и инженеров более привычны другие термины: парафины вместо алканов; нафтены или циклопарафины вместо циклоалканов; олефины вместо алкенов и ароматические углеводороды вместо аренов. Далее в этой книге мы будем пользоваться преимущественно этими терминами.

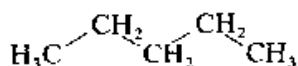
Рассмотрение молекулярной структуры соединений невозможно без знакомства с условными и краткими структурными формулами, которые приведены на рис. 3-1 и 3-2. На рис. 3-1 показано строение нормальных парафинов и парафинов с разветвленной цепью. На рис. 3-2 приведены структурные формулы олефина, нафтена (циклопарафина) и ароматических углеводородов.

Парафины C_nH_{2n+2} - Вслед за нафтенами углеводороды парафинового типа являются вторыми по значению компонентами нефти. Парафины преобладают в бензиновой фракции нефти и в залежах, находящихся на больших глубинах, зачастую в древних по возрасту природных резервуарах. По отношению к этой группе применимы также термины насыщенные и алифатические углеводороды. Парафины с неразветвленной цепью, примеры которых показаны в верхней части рис. 3.1, называются

н-Парафины (алканы)

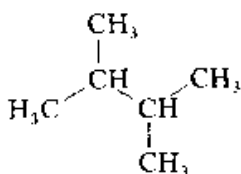


Этан

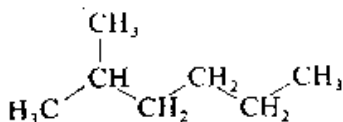


Пентан

Парафины с разветвленной цепью



2,3-Диметилабутан



2-Метилгексан

Рис. 3-1. Формулы нормальных и разветвленных алканов.
Слева — полная формула, справа — структурная.

нормальными парафинами или н-парафинами. Нормальные парафины образуют гомологичный ряд. В органической химии гомологичный ряд представляет собой ряд соединений, в котором каждый предыдущий член отличается от последующего на постоянную величину. н-Парафины в левой части рис. 3-3 образуют гомологичный ряд, так как каждый углеводород отличается от следующего на один атом углерода и 2 атома водорода, входящих в состав цепи. Члены ряда называются гомологами. К нормальным парафинам относятся только углеводороды с прямой неразветвленной цепью. В нефти их присутствует весьма ограниченное число — обычно менее 60 ($n = 1-60$). Это облегчает их анализ в сравнении с другими соединениями нефти. Другие молекулярные типы представлены сотнями различных молекул, поэтому их идентификация гораздо труднее.

Слово парафин происходит от латинского *parum affinis*, что означает «слабое сродство». Нормальные парафины в реакциях с сильными кислотами, щелочами или окислителями относительно инертны. Серную кислоту, например, используют для очистки нормальных парафинов от примеси углеводородов других типов, чтобы их можно было применять в медицине и для изготовления упаковочного материала для продуктов питания. Растения начали синтезировать парафины уже на ранних этапах геологической истории, создавая из них оболочки вокруг семян, спор, листьев и других органов, что обеспечивало их от разрушения.

В процессе диагенеза и катагенеза осадков большая часть исходного органического вещества изменяется или разлагается, однако парафиновые пленки сохраняются до тех пор, пока порода не подвергнется высокотемпературному метаморфизму. Растения, произрастающие в засушливых пустынных районах, чтобы свести к минимуму потери влаги, создают особенно твердые восковые покрытия. В связи с этим во многих древних отложениях, сформировавшихся в зонах пустынь, содержатся преимущественно парафиновые углеводороды.

Помимо парафинов с прямой цепью могут образовываться парафины с разветвленной цепью (рис. 3-3). Если в составе нефти встречается примерно 60 парафиновых структур с прямой цепью, то теоретически, как это показано в табл. 3-3, может существовать свыше миллиона разветвленных парафиновых структур. В этой таблице приводится количество возможных изомеров, характеризующихся одинаковым числом атомов углерода в цепи, но обладающих боковыми цепями у различных атомов углерода. Все они отвечают формуле C_nH_{2n+2} . Различные соединения с одинаковой молекулярной формулой называются изомерами.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. По каким критериям классифицируются природные газы?
2. Назовите формы существования концентрированных газов в земной коре.
3. Назовите главный компонент, основные компоненты и важнейшие примеси природных горючих газов.
4. Что понимается: а) под газовым фактором; б) под конденсатным фактором?
5. В каком фазовом состоянии находятся газоконденсатные залежи?
6. Какие газы называются: а) сухими, б) тощими, в) жирными; г) попутными, д) попутными нефтяными?
7. Назовите характерную физическую особенность газоконденсатов.
8. При каких условиях образуются газовые гидраты?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Природные газы классифицируются по четырём факторам:

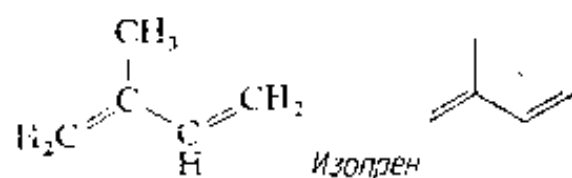
а – генезису	б – критическим параметрам
в – растворимости в воде	г – форме нахождения в природе
д – химическому составу	е – плотности и вязкости
ж - растворимости в УВ	з – практической ценности
- 2 Наиболее разнообразные формы природных газов существуют:

а – в атмосфере	б – земной коре
в – в гидросфере (океаны, моря, озера, пруды и реки).	
- 3 В земной коре существует шесть концентрированных форм газов:

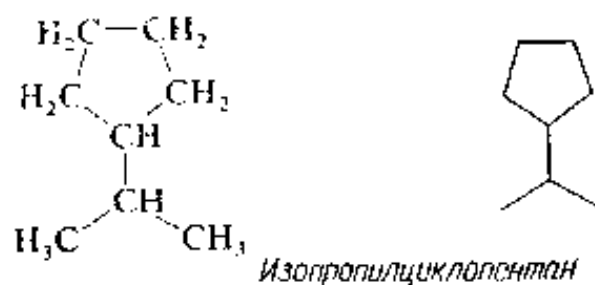
а - водорастворенны газы	б - окклюдированные газы

- В — газообразном

Олефин (алкен)



Нафтен (циклоалкан)



Ароматические углеводороды (арены)

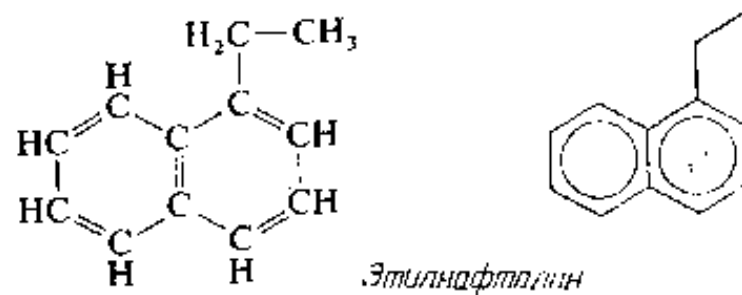
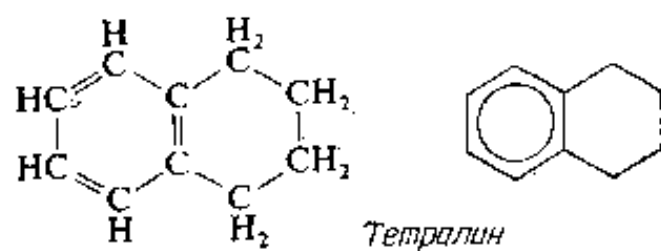
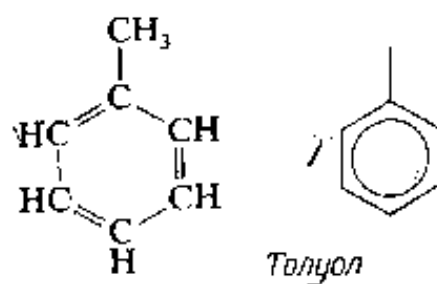


Рис. 3-2. Формулы олефина, нафтена и трех ароматических углеводородов.

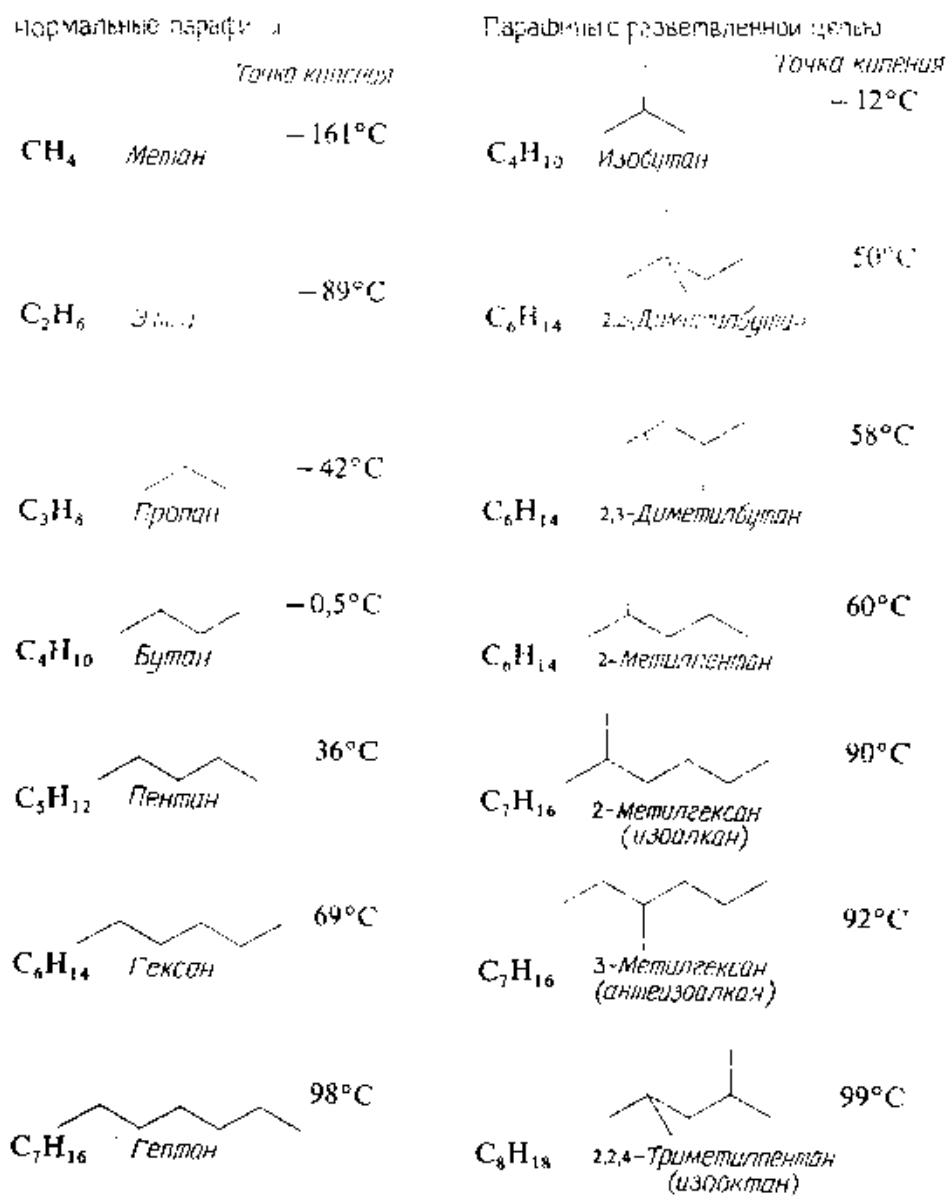


Рис. 3.3. Структурные формулы некоторых нормальных и разветвленных парафиновых углеводородов нефти и газа.

В нижней части рисунка представлена формула изооктана, принятого за стандарт при определении октанового числа топлива, используемого в бензиновых двигателях.

Таблица 3-3

Возможное число изомеров углеводородов парафинового ряда

Углеводороды	Число изомеров	Углеводороды	Число изомеров
С ₂ , С ₃	1 в каждом	С ₁₀	75
С ₄	2	С ₁₁	159
С ₅	3	С ₁₂	355
С ₆	5	С ₁₃	802
С ₇	9	С ₁₅	4 347
С ₈	18	С ₁₈	60 523
С ₉	35	С ₂₅	36 797 588

К счастью, нефть возникла из ограниченного числа структур, находившихся в составе живых организмов, поэтому она не является смесью всех теоретически возможных изомеров. Однако значительное количество изомеров способно образовываться в процессе природного крекинга и трансформации органических структур по прошествии продолжительных отрезков геологического времени. Кроме того, не менее огромно разнообразие изомеров, возможных у нафтеновых и ароматических углеводородов. Поэтому нетрудно представить себе, как сложен состав нефти.

К настоящему времени в нефти было идентифицировано около 600 индивидуальных углеводородов. Американский нефтяной институт субсидировал работы по изучению углеводородных компонентов нефти, проводившиеся под руководством Ф. Д. Россини (1960), а позднее Б. Дж. Мэра (1967). Начиная с 1967 г. из нефти месторождения Понка-Сити удалось выделить 295 индивидуальных углеводородов, которые составляют около 60 % всей нефти. Оставшиеся 40 %, несомненно, включают тысячи соединений, многие из которых никогда не будут идентифицированы. Большая часть выявленных углеводородов принадлежит к ряду низкомолекулярных соединений от Q до C_{20} . Корреляцию нефтей можно проводить по индивидуальным углеводородам низкомолекулярного ряда. Использование для этих целей более высокомолекулярных форм требует сравнения групп соединений.

Точка кипения нормального парафина всегда несколько выше, чем точка кипения любого изопарафина с тем же самым молекулярным весом. Так, нормальный гептан кипит при более высокой температуре, чем два его изомера, представленные на рис. 3-3.

Среди парафинов, которые наиболее часто синтезируются растениями, выделяются нормальные парафины (алканы) и 2- или 3- метилизомеры. 2-Метилалкапы иногда называют изоалканами, а 3-метилалканы — антеизоалканами. Строение некоторых соединений этого типа показано в правом нижнем углу рис. 3-3.

Ковалентные связи атома углерода в парафиновых углеводородах обычно расположены под углом $109,5^\circ$ друг к другу. Это соответствует углу между связями $C-H$ в молекуле метана.

Нафтены, или циклопарафины, C_nH_{2n} . Циклопарафины, которые образуются при замыкании атомов углерода в кольцо, являются наиболее распространенными молекулярными структурами в нефти. Нафтеновые кольца (рис. 3-4) обычно содержат 5 или 6 атомов углерода вследствие того, что величина угла углерод-углеродных связей в этих кольцах приближается к $109,5^\circ$. В пятичленном кольце циклопентана углы между связями составляют 108° . Атомы углерода лежат в одной плоскости, и в кольце отсутствуют напряжения. Если бы шестичленное кольцо циклогексана полностью располагалось в одной плоскости, то углы между валентностями равнялись бы 120° . Чтобы избежать неизбежных при этом напряжений, цикл огибает новое кольцо в действительности имеет конфигурацию складки. Теоретически возможно образование кольца с числом атомов углерода более шести посредством еще большего искривления кольца. Действительно, в нефти было

идентифицировано несколько циклогептанов C_7H_{14} . Однако до сих пор не встречены кольца меньше C_5 и больше C_7 . В живых организмах образуются некоторые циклические структуры, выходящие за эти пределы, однако в нефти они не были обнаружены.

Нефть усредненного состава почти на 50 % состоит из наф- тенов, причем содержание их возрастает в более тяжелых фракциях и уменьшается в более легких. Для более тяжелых фракций характерна тенденция к объединению нафтенов в полицикли- ческие образования; последние представляют собой группу колец, в которых два или более атомов углерода являются общими для соседних колец. На рис. 3-4 в качестве примера приведена структура декалина. К наиболее распространенным наф- тенам относятся метилциклопентан и метилциклогексан, которые вместе составляют 2 % среднего состава нефти или более.

Нафтенy и парафины часто называются насыщенными углеводородами, так как все имеющиеся углеродные связи здесь насыщены водородом. Если из молекулы парафина удалить часть водорода, то возникнет одна, две или три двойные связи в зависимости от того, сколько атомов водорода удалено: два, четыре или шесть. При потере нафтенами водорода возникают либо циклоолефины, либо ароматические углеводороды. В годы второй мировой войны метилциклогексан выделяли посредством ректификации с отбором концентрата и после удаления из него половины водорода получали толуол — исходный материал для производства тринитротолуола (ТНТ).

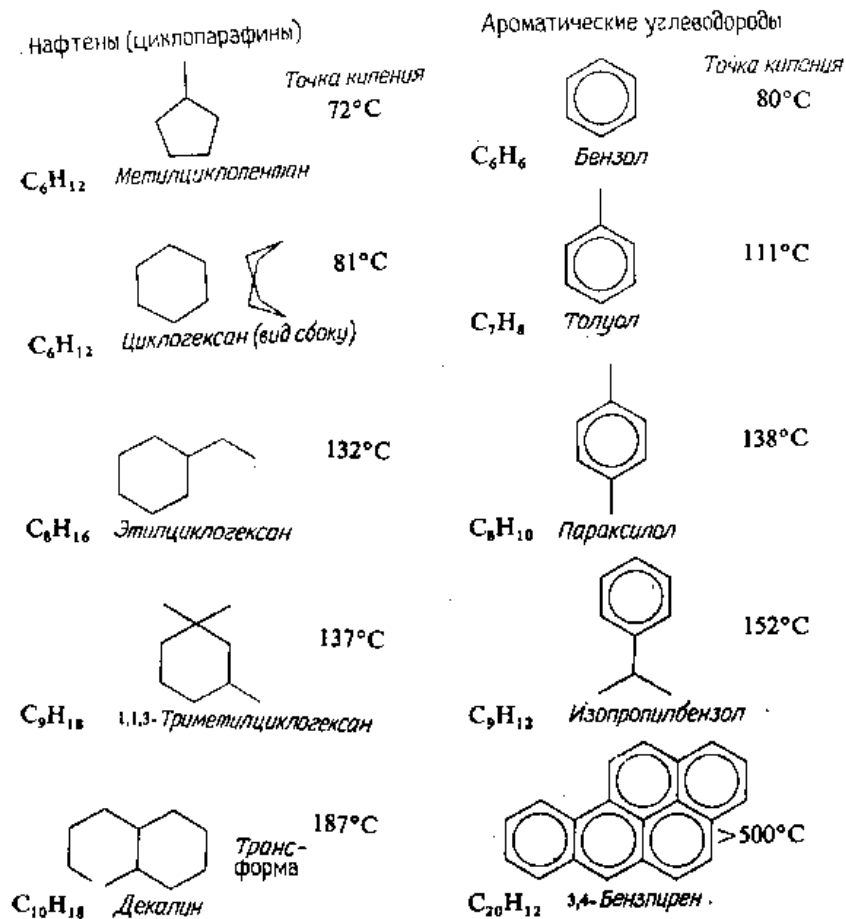


Рис. 3-4. Структурные формулы циклопарафиновых (нафтеновых) и ароматических углеводородов, содержащихся в нефти.

Все шестичленные кольца имеют искривленную форму. Циклогексан по очертаниям напоминает лодку с балансиром.

Ароматические углеводороды C_nH_{2n-6} . Название ароматические углеводороды появилось, когда из природных ароматических масел впервые были выделены приятно пахнущие соединения, например цимол. Впрочем, большинство углеводородов в чистом виде обладает очень слабым запахом. Сильный запах, свойственный нефти, вызван неуглеводородными соединениями. Все ароматические углеводороды содержат в структуре по крайней мере одно бензольное кольцо. Это — плоское кольцо (верхняя часть рис. 3-4) с шестью атомами углерода, в котором четвертая связь каждого атома углерода делится на все кольцо. Для простоты такое кольцо изображают с внутренним кружком. Это означает, что непарные электроны четвертой связи постоянно перемещаются между всеми атомами углерода в кольце. Ароматические углеводороды являются ненасыщенными, т. е. способны вступать в реакцию с водородом или другими элементами и присоединять их к кольцу. Содержание ароматических углеводородов в нефтях редко превышает 15 %. Они имеют тенденцию концентрироваться в тяжелых фракциях нефти, таких, как газойль, смазочные масла и нефтяной остаток, где их концентрации часто превышают 50%. Наиболее широко распространенные ароматические углеводороды в нефти — толуол (рис. 3-4) и метаксilen. Ароматические углеводороды обладают наиболее высокими октановыми числами, поэтому они являются ценными компонентами в бензиновых смесях. Однако в смазочных маслах они нежелательны, так как их вязкость меняется в зависимости от температуры в большей степени, чем вязкость других углеводородов.

Количество полициклических (с конденсированными кольцами) углеводородов (рис. 3-4) возрастает в ряду тяжелый газойль — смазочные масла — нефтяной остаток. Мак-Кей и Лейтам [400] обнаружили, что во фракции нефти месторождения Риклуз, штат Вайоминг, кипящей в интервале 335—530°C, содержатся структуры с шестью-восемью кольцами, а в более высококипящих фракциях, видимо, присутствуют еще более сложные комплексы с конденсированной структурой. Весьма вероятно, что полициклические молекулы фракции нефтяных остатков в отношении размеров и числа колец составляют непрерывный ряд, приближаясь по этим характеристикам к асфальтенам (рис. 3-5).

Полициклические ароматические углеводороды, встречающиеся в природе, изучались весьма интенсивно, так как некоторые из них, например 3,4-бензпирен, 3,4-бензфенантрен и 1,2,3, 4-дibenзфенантрен, представляют собой сильные канцерогены. Помимо того, что их находят в угольной смоле и нефти, они обычно выделяются при сгорании большинства органических материалов. Количество бензпирена в дыме, сопровождающем горение угля, достигает 300 мг/кг, в нефти — от 0,5 до 2 мг/кг, в загрязненном городском воздухе — 100 мкг/1000 м³, в дыме 100 сигарет — от 10 до 15 мкг, а в подгоревшем мясе — от

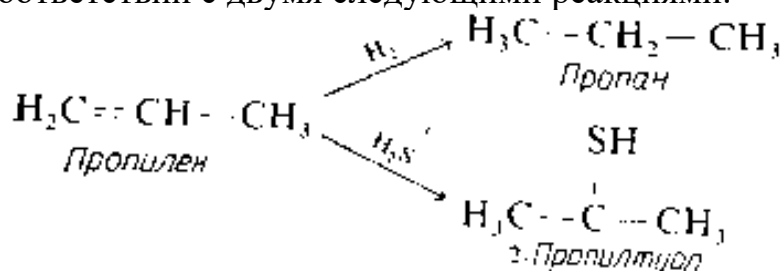
2 до 10 мкг/кг. Почти все копченые или жареные пищевые продукты, в том числе мясо, жаренное на углях, содержат канцерогены, подобные бензпирену.

Олефиновые углеводороды C_nH_{2n} . Два или большее число атомов углерода в составе олефиновых углеводородов имеют двойные связи, как это показано на рис. 3-5. Отсюда следует их большая реакционная способность в сравнении с другими типами углеводородов. Олефины гораздо более неустойчивы по сравнению с ароматическими углеводородами, которые также являются ненасыщенными. В отсутствие водорода или других элементов, способных взаимодействовать с ненасыщенным углеводородом, несколько олефинов вступают в реакцию между собой, образуя высокомолекулярные полимеры.

Многие углеводороды, которые образуются в растениях и животных, относятся к олефинам. Этилен C_2H_4 — основной газ, выделяющийся при созревании фруктов и овощей. Яблоки, груши, помидоры и зерно выделяют этилен в период созревания. В настоящее время этилен используют, чтобы контролировать созревание бананов, когда необходимо обеспечить их поступление на рынок.

Растительные масла и жиры рыбного происхождения отличаются высоким содержанием олефинов. Последние, как полагают, играют полезную роль в организме человека, контролируя отложение жировых веществ в артериях. Арахисовое и оливковое масло, а также жир рыбной печени и масло зародышей пшеницы содержат несколько олефиновых углеводородов. К олефинам относится сквален — промежуточный продукт биосинтеза холестерина, который обычно встречается в тканях организма человека. Витамин А и многие пигменты, например оранжевый пигмент моркови и красный пигмент помидор, также представляют собой олефины.

Олефины не обнаруживаются в нефтях, так как они еще в осадках быстро восстанавливаются водородом до парафинов или сероводородом до тиолов в соответствии с двумя следующими реакциями:



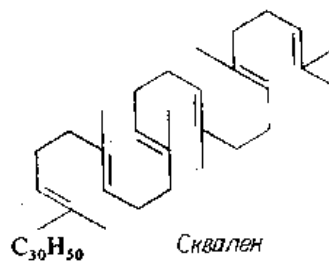
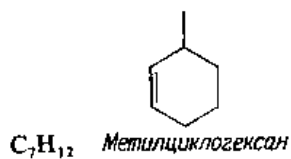
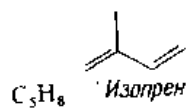
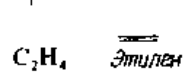
Изопрен, относящийся к диолефинам, следует рассматривать в качестве одной из важнейших структур в природе (рис. 3-5). Она, по-видимому, возникла в первых фотосинтезирующих организмах около $3,3 \cdot 10^9$ лет назад. Это основной строительный блок для многих, встречающихся в живых организмах углеводородных структур, к которым принадлежат терпены, каучук, многие пигменты, витамин А и стеролы. Изопрен является предшественником эфирных масел цветов, фруктов, семян и листьев. Среди биологических структур, принимающих участие в формировании углеводородов современных осадков, изопрен несомненно наиболее важный.

Хотя олефины представляют собой наиболее распространенные углеводороды живых организмов, в нефтях их встречают лишь в виде следов, так как они

быстро восстанавливаются или полимеризуются с образованием алканов уже в ходе раннего диагенеза. Олефины получают при перегонке нефти, они служат основным исходным материалом для нефтехимии.

Азот, серо- и кислородсодержащие соединения (асфальтовые компоненты). В пятую группу соединений с близкой молекулярной структурой выделяются соединения неуглеводородной природы. Это соединения, в молекулах которых содержатся атомы азота, серы и кислорода. Хотя указанные элементы присутствуют в небольшом количестве, значение их в неуглеводородной фракции нефти непропорционально велико, так как они входят в структуру многих молекул. Например, если бы асфальт состоял из одного-единственного соединения, отвечающего формуле $C_{30}H_{60}S$, то в нем до 80 % веса приходилось бы на углерод, 13 % — на водород и 7 % — на серу. При этом и нем не было бы ни одного углеводорода. Большая часть нефтяных остатков содержит высокий процент неуглеводородных компонентов.

Олефины



Азот-, серо- и кислородсодержащие соединения

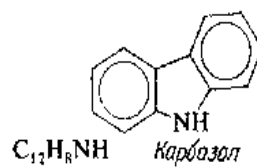
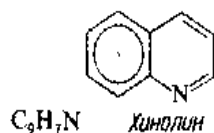
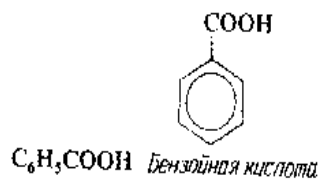
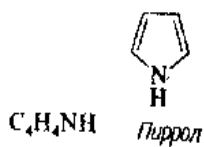
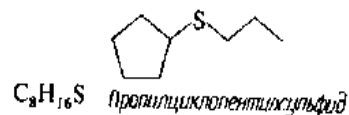
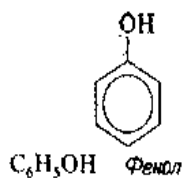
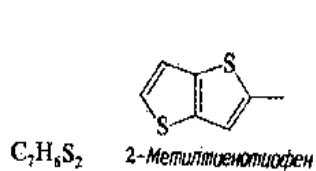
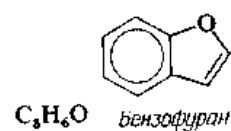
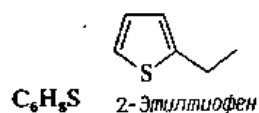
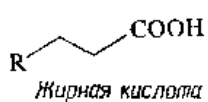
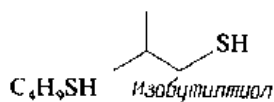


Рис. 3-5. Структурные формулы олефиновых углеводородов и (N, S, O)-соединений.

Скааден — предшественник стеролов состоит из шести изопреновых единиц. Гетероциклические соединения — образования, содержащие в кольце атом N, S или O. Они являются обычными компонентами фракции нефтяного остатка.

Неуглеводородные соединения в небольших количествах встречаются во фракциях, отвечающих всему диапазону температур кипения нефти. Примеры некоторых из них приведены на рис. 3-5. Сернистые соединения включают тиолы, сульфиды, тиофены и бензотиофены. К азотистым компонентам относятся пирролы, индолы, пиридины, хинолины и карбазолы. К кислородсодержащим соединениям принадлежат главным образом кислоты, характеризующиеся как прямой цепью, так и циклическим строением. Некоторые из них показаны на рис. 3-5, где R обозначает прямую или разветвленную парафиновую цепь. Карбоновые (алифатические с прямой цепью или циклические) кислоты и фенолы составляют 3,5 % нефти месторождения Мидуэй-Сансет в Калифорнии. Зейферту и Титеру [534] удалось идентифицировать в этой нефти до 40 классов карбоновых кислот, которые включали почти 200 соединений. Ролл и др. [487] выделили в четырех различных нефтях 13 классов сернистых соединений, которые объединяли 176 индивидуальных структур.

Образования, находящиеся в высококипящих фракциях нефти, зачастую нельзя отнести к какому-либо одному структурному типу из тех, что были описаны выше. Чтобы избежать путаницы, соединение определяют как ароматическое, если оно содержит по крайней мере одно ароматическое кольцо, или как нефтеное, если в его структуре присутствует хотя бы одно кольцо циклопарафина. Наконец, его следует называть парафиновым, если в структуре отсутствуют и ароматические, и циклопарафиновые кольца. Образования, представляющие собой комбинацию ароматического кольца с открытой парафиновой цепью или циклопарафиновым кольцом, следует называть соответственно алкилароматическими или циклоалкилароматическими соединениями.

СОСТАВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТИ

Перегонка является основным методом выделения из нефти полезных продуктов. Когда энтузиасты пытались получить деньги под бурение скважины Дрейка, они принесли образец из Тайтесвиллского природного нефтепроявления проф. Бенджамину Сил лиману из Йейла, чтобы определить ценность нефти. Силлиман поместил нефть в перегонную колбу и разогнал на 8 фракций, каждую из которых подробно описал. Его результаты показывали, что из этой нефти можно получать осветительное масло более высокого качества по сравнению с большинством других масел, известных в то время. Это решило дело с финансированием скважины Дрейка.

На современных нефтеперегонных предприятиях перерабатываются в непрерывно действующих ректификационных колоннах тысячи тонн нефти в день. Здесь используется тот же принцип, что и в перегонной колбе Силлимана. Ректификационная колонна равнозначна нескольким перегонным колбам:

дистиллят из первой колбы конденсируется во второй и вновь подвергается перегонке, в результате которой в третьей колбе скапливается новый дистиллят. Как видно на рис. 3-6, вместо колб в колонне находятся так называемые конденсационные тарелки. Пар, выходящий из одной камеры, поднимается в камеру, расположенную выше, и проходит через находящуюся в этой камере конденсированную жидкость (см. врезку на рис. 3-6). Чем выше в колонне расположена очередная тарелка, тем более легкие и с меньшим размером атомов соединения конденсируются на ней. Самой верхней тарелки достигает легкая бензиновая фракция, которая и выводится через верх колонии наружу.

По мере удаления газов^{6S} в основании колонны скапливаются вещества, состоящие из молекул настолько большого размера^{Часть I} и таких тяжелых, что они неспособны проходить через первую тарелку. Ректификационные колонны могут быть оборудованы различными внутренними устройствами для конденсации паров, однако эффективность любого из них измеряется числом тарелок, причем каждая колпачковая тарелка -жвпвалептна первичной перегонной колбе.

Ректификационная колонна, изображенная на рис. 3-6, действует безостановочно. Продукты перегонки выводятся на разных ее уровнях, в то время как в колонну непрерывно поступает свежая нефть. Пределы кипения различных фракций нефти, указанные на рис. 3-6, пригиты на нефтеперегонных предприятиях побережья Мексиканского залива. В других районах нефтеперегонные заводы могут работать по другой схеме с несколько иными интервалами кипения и соответственно другим составом конечных продуктов.

Схема конденсационной гпарелки

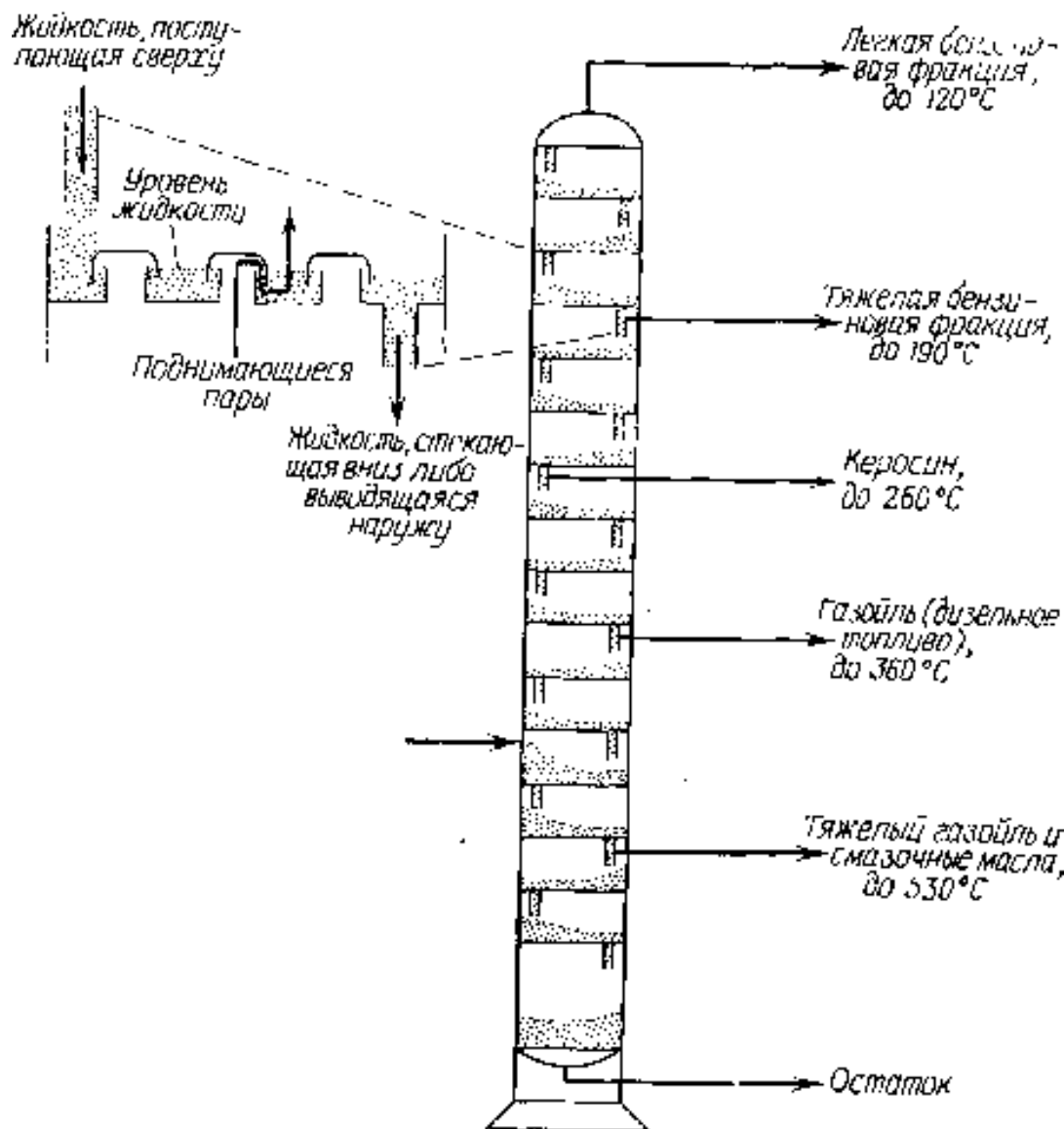


Рис. 3-6. Дистилляционная колонна.

Состав типичной нефти, имеющей плотность 0,850 г/см³, что соответствует 35° API, приведен в табл. 3. Групповой состав может значительно отличаться от приведенного в таблице.

Таб л и ц а 3-4

Состав нефти с плотностью 0,850 г/см

6S	Фракция нефти	Об. %
	Бензин C5—Cю	27
	Керосин Си—C13	13
	Дизельное топливо C]4—Ci8	12
	Тяжелый газойль Ci9—C25	10
	Смазочные масла C26—C40	20
	Остаток (>C4o)	18
	Всего	100

Молекулярный тип	Вес. %
IPфЛфппм	25
11 «1 (j) 1Ч1ГЫ	50
Ароматические	17
Асфальтные соединения	8
Всего	100

Для усредненной нефти характерно повышенное содержание парафинов в бензиновой фракции и увеличение роли ароматических углеводородов и асфальтовых компонентов в нефтяном остатке. Однако встречаются высокопарафинистые нефти, у которых в остатке твердые парафины преобладают над асфальтенами. Плотность нефтей, выраженная в градусах API, меняется в зависимости от размера и типа молекул, входящих в ее состав. Так как углерод тяжелее водорода, плотность углеводородов обычно возрастает при уменьшении отношения числа атомов водорода к числу атомов, углерода. Поэтому приведенные в табл. 3-5 плотности возрастают в ряду гексан—циклогексан—бензол (значения, выраженные в градусах API, уменьшаются), так как в этом ряду уменьшается величина отношения Н/С. Высокопарафинистая нефть легче ароматической или асфальтовой нефти, даже если в последних одинаково распределение молекул по размерам. Однако различия размеров молекул сильнее сказываются на плотностях, чем различия их структуры. Нефть, содержащая 50 % бензиновой фракции, всегда легче нефти, наполовину состоящей из веществ, входящих во фракцию смазочных масел, независимо от молекулярной структуры самих соединений. Большая

плотность крупных молекул затухает вариации, вызываемые преобладанием в составе нефти соединений того или иного типа.

Таблица 3-5

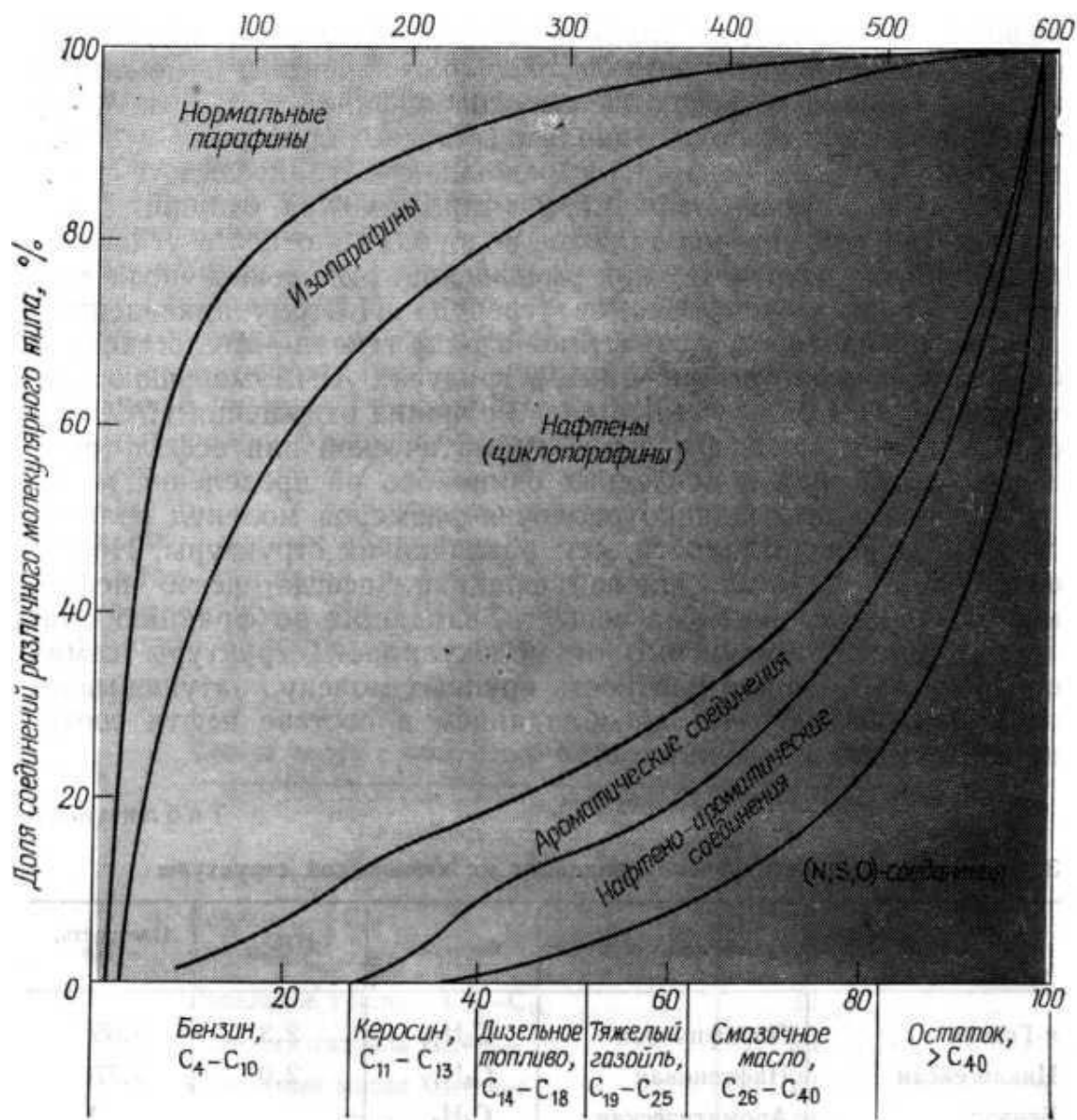
Зависимость плотности углеводородов от их химической структуры

Углеводороды	Химическая структура	Формула	H/C ат	Плотность, г/см ³
н-Гексан	Парафиновая	C ₆ H ₁₄	2,3	0,6594
Циклогексан	Нафтеновая	C ₆ H ₁₂	2,0	0,7786
Бензол	Ароматическая	C ₆ H ₆	1,0	0,8790

На рис. 3-7 показано распределение различных типов углеводородов (по размеру молекул) во всех фракциях диапазона температур кипения нафтеновой нефти. В легкой бензиновой фракции этой нефти преобладают изо- и циклопарафины, так как в ней находятся только два ароматических углеводорода, бензол и толуол, которые кипят ниже 130°C. При переходе от бензиновой фракции нефти к более тяжелым ее фракциям содержание ароматических углеводородов вначале заметно возрастает (и керосиновой фракции), затем оно медленно повышается вплоть до тяжелых смазочных масел. В нефтяном остатке ароматические и (N, S, O)-соединения составляют около 75 %.

Содержание нормальных парафинов и изопарафинов снижается в тяжелых фракциях нефти. Однако для ароматических и нафтеновых соединений, входящих в их состав, характерны боковые ответвления: прямые и разветвленные углеродные цепи. В процессе крекинга этих тяжелых фракций должны высвобождаться огромные количества парафинов.

Точка кипения, °C



Содержание в нефти, об. %

Рис. 3-7. Химический состав нефти.

Смолы, твердые парафины и асфальтены на рис. 3-7 не представлены, так как они не входят в число продуктов перегонки нефти. Их выделяют из фракции тяжелых смазочных масел и нефтяного остатка посредством экстракции растворителями. Соединения, входящие во фракцию смол, нерастворимы в пропане, но растворимы в пентане. Асфальтены же растворимы в бензоле, но не растворяются в пентане.

Как упоминалось выше, Россини с сотрудниками [504] установил, что до 60 % всей нефти из Понка-Сити приходится только на 295 соединений. Хотя углеводороды с числом атомов углерода в цепи больше 15 могут быть представлены сотнями молекул с различной структурой, в значительном количестве встречается лишь несколько из них. Бестужев [55] предложил называть эти наиболее широко распространенные углеводороды «преобладающими соединениями». Некоторые из их числа представлены в табл. 3-6. Интересно, что среди изопарафинов доминируют 2- и 3-метилалканы, а также пристан. Наиболее важными в количественном отношении соединениями среди всех структурных групп углеводородов (за исключением

w-алканов), формирующихся в процессе биосинтеза, являются 2- и 3-метил-изомеры.

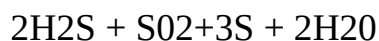
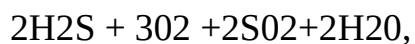
Кольца циклопарафинов с одной метильной группой встречаются чаще, чем незамещенные кольца. Нет ничего необычного в том, что содержание метилциклопентанов в нефти в 20 раз больше, чем циклопентана. Метилзамещенные ароматические углеводороды (толуол и этилбензол) также находятся в более высоких концентрациях в сравнении с незамещенными бензольными кольцами.

Со времен второй мировой войны нефтепродукты стали доминировать не только на энергетическом рынке, но также в химической индустрии. Нефть стала настоящей лампой Аладдина в производстве бесчисленного количества изделий, которые способствовали прогрессу цивилизации. Нефть — исходное сырье примерно для 7000 химических продуктов. Так как энергетический рынок является гораздо более емким в сравнении с рынком химических материалов, не удивительно, что лишь менее 3 % продукции нефтеперегонных заводов используется для производства 2/3 органических химических продуктов, потребляемых США. Наибольшее применение среди углеводородов находят метан CH_4 , этилен C_2H_4 , пропилен C_3H_6 , бутилен C_4H_8 и бензол C_6H_6 . Из них производится более половины синтетических волокон и пластмасс, кроме того, 2/3 синтетического каучука, мыла и детергентов. Эти углеводороды — исходный продукт при изготовлении косметики, лекарств, красок и химических веществ, применяемых в сельском хозяйстве. О составе и использовании различных соединений, получаемых из нефти, пойдет речь в следующих разделах.

Газы. В составе газа, поступающего из скважин, обычно основную роль играет метан CH_4 . Содержание более тяжелых углеводородов снижается по мере увеличения размеров их молекул. Тем не менее в газах нередко обнаруживают следы нонана $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$. Среди неуглеводородных газов основными являются азот, углекислый газ и сероводород. В некоторых газах в небольшом количестве присутствует также гелий. Сухой газ состоит преимущественно из метана и этана, тогда как в жирном газе до 50 % и более может приходиться на пропан и различные изомеры бутана. Если в составе газовой шапки над нефтяной залежью много жирного газа, то в нефти будет содержаться большее количество бензиновых компонентов в сравнении с залежью, в газовой шапке которой преобладает сухой газ. В находящихся на больших глубинах и, как правило, более древних скоплениях нормальный бутан обычно преобладает над изобутаном. Если в составе газа велико содержание двуокиси углерода, то его можно использовать для получения «сухого льда», что особенно выгодно, когда месторождение расположено вблизи потенциального рынка для льда.

Ограничения, введенные на выброс сернистых газов в атмосферу, потребовали строительства предприятий по улавливанию H_2S из природного газа и газов, образующихся при перегонке нефти. Сероводород принадлежит к наиболее ядовитым из известных в настоящее время газов. Если в течение 30 мин дышать воздухом, содержащим 0,1 % H_2S , это приведет к смертельному исходу. Бурильщики не раз погибали от отравления H_2S , выделявшимся из устья

скважины. На нефтеочистительных предприятиях сероводород превращают в серу по следующей схеме:



.Сера необходима для производства серной кислоты и других содержащих серу продуктов.

Основные компоненты нефти (максимальные концентрации 1—3 %) по данным Бестужева [55]

Углеводород	Формула	Максимальное содержание в нефти, вес. %
Нормальные парафины		
Пентан	C_5H_{12}	3,2
Гексан	C_6H_{14}	2,6
Гептан	C_7H_{16}	2,5
Октан	C_8H_{18}	2,0
Нонан	C_9H_{20}	1,8
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	1,8
Парафины с разветвленной		
2-Метилпентан	C_6H_{14}	1,2
3-Метилпентан	C_6H_{14}	0,9
2-Метилгексан	C_7H_{16}	1,1
3-Метилгексан	C_7H_{16}	0,9
2-Метилгептан	C_8H_{18}	1,0
Пристан (изопреноид)	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	1,1
Циклопарафины (нафтены)		
Метилциклопентан	C_6H_{12}	2,4
Циклогексан	C_6H_{12}	1,4
Метилциклогексан	C_7H_{14}	2,8
1,2-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	1,2
1,3-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	1,0
1,3-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	0,9
Ароматические углеводороды		
Бензол	C_6H_6	1,0
Толуол	C_7H_8	1,8
Этилбензол	C_8H_{10}	1,6
Л*-КсИЛОЛ	C_8H_{10}	1,0

Газы составляют все возрастающую часть нефтепродуктов на энергетическом рынке, и эта тенденция, видимо, сохранится, так как газ является наиболее чистым ископаемым топливом. Во многих странах теперь при проектировании заводов в районах крупных нефтяных месторождений предусматривается сохранение, а не сжигание большей части попутного газа. Значительные количества газа транспортируются к потребителю по трубопроводам, однако в настоящее время все возрастает перевозка газа в виде жидкости в танкерах. Сжиженный природный газ — это прежде всего метан, кипящий при $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сжиженный нефтяной газ обычно представлен пропаном и бутаном. Он сжимается под давлением при комнатной температуре. Газ в баллонах, используемых на фермах и для заправки определенных типов автомобилей, находится под давлением около 585 кг/см^2 . Так как поддержание низкой температуры требует больших затрат, сжиженный природный газ при его получении и транспортировке оказывается гораздо более дорогим, чем сжиженный нефтяной газ. Следовательно, первый, который перевозят обычно в танкерах, следует использовать прежде всего для удовлетворения потребностей крупных городов, пока его стоимость не станет более приемлемой.

Этилен, пропилен и бутилен (рис. 3-5) принадлежат к олефинам, которые отсутствуют в природном газе. Они образуются в процессе крекинга газойля и более тяжелых углеводородов с целью получения бензина. Высокотемпературный ($700\text{—}900\text{ }^{\circ}\text{C}$) крекинг парообразной фазы, осуществляемый при низком давлении, благоприятствует образованию олефинов. Некоторые из основных продуктов, которые получают из нефтяных газов, перечислены в табл. 3-7.

Бензин. В состав бензина входят главным образом углеводороды ряда $\text{C}_5\text{—C}_{10}$. Со времени бурения скважины Дрейка и вплоть до начала эры автомобилей бензин не находил применения и его обычно не использовали. Появление автомобилей потребовало огромного увеличения производства бензина. Так как в нефти обычно содержится лишь от 10 до 40 % бензина, была разработана технология крекинга, в процессе которого под воздействием высоких температур происходит распад крупных молекул до фрагментов, имеющих размеры углеводородов бензинового ряда. С другой стороны, углеводороды, имеющие меньшие размеры, полимеризовали, чтобы получить соединения, кипящие в диапазоне, отвечающем бензиновой фракции. Позднее были предложены более сложные процессы, связанные с перестройкой молекул, в том числе циклизация парафинов с образованием нафтеновых углеводородов и дегидрогенизация нафтенов для получения ароматических углеводородов. В настоящее время при перегонке нефти удастся создавать такие условия, при которых из данного исходного неочищенного сырья в качестве конечного продукта можно получать соединения с почти любой молекулярной структурой и любым размером молекул. Однако следует помнить, что каждая дополнительная операция естественно приводит к удорожанию продукта. Примеры подобных процессов схематически показаны на рис. 3-8.

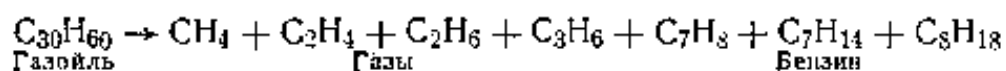
Возможность преобразования молекул углеводородов особенно важна для получения высокооктановых бензинов, поскольку в этом случае отпадает необходимость добавлять в них тетраэтилсвинец. Когда бензин впервые применили в двигателях с искровым зажиганием, обнаружилось, что за вызванной искрой вспышкой в цилиндре последовали вторичные вспышки. Последнее приводило к сильному стуку в моторе. Так как причина такого рода детонации оставалась непонятной, химики стали сначала добавлять к бензину различного рода химикалии в надежде добиться смягчения стука в моторе. В конечном итоге был найден такой препарат. Им оказался $Pb(C_2H_5)_4$. Его добавление в количестве $1\frac{3}{4}$ мл на галлон 4 топлива вызывало прекращение детонации. Между тем стали проверять, как будут работать двигатели не на смесях, а на топливе из индивидуальных углеводородов. Оказалось, что наименьшей детонацией отличался первый из проверенных чистых углеводородов, каковым был изооктан 2,2,4-триметилпентан. Это качество изооктана было выражено числом 100, а нормального гептана, который вызывал сильный стук, — нулем. Все углеводороды и виды горючего в рамках шкалы я-гептан— изооктан получили оценку в отношении способности вызывать детонацию. Позднее установили, что присутствие в структуре углеводорода группировок, окисление которых происходит с некоторым запозданием, уменьшает детонацию [385]. Так, циклические соединения (ароматические и нафтеновые) и изопарафины с сильно разветвленной структурой не окисляются до тех пор, пока температура не станет настолько высокой, чтобы обеспечить полное сгорание. Парафины с длинной цепью, по-видимому, начинают окисляться при более низких температурах, а полное сгорание, которое происходит позднее, должно вызывать детонацию.

Продукты, получаемые из газов

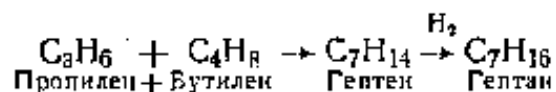
Газ	Промежуточный химический продукт	Готовый продукт
Метан CH_4	Формальдегид	
	Бакелитовые пластмассы	Электротехническая арматура
	Пластмассы на основе мочевины	Пуговицы
	Пластмассы на основе меламина	Посуда
	Полиформальдегид	Зубчатые колеса
	Пентаэритритол	Взрывчатые вещества
	Метилметакрилат	Плексиглас
	Метанол	Антифриз
	Хлордифторометан	Тефлон

Этилен C ₂ H ₄	Полиэтилен	Оберточные материалы, бутылки, трубы
	Винилхлорид	Пластмассовые игрушки
	Винилацетилен	Неопреновый каучук
	Винилацетат	Виниловые краски
	Акрилонитрил	Волокно, ткани, ковры из акрила
	Ангидрид уксусной	Аспирин,
	слоты	олежда. апетатный шелк
	Этиленгликоль	Одежда из полиэфирного и полиакрилонитрильного волокну антифриз
Пропилен C ₃ H ₆	Этилендихлорид	Пластмассы на основе сарана. промышленные
	Полипропилен	Пластмассовые контейнеры чемоланы
	Бисфенол	Эпоксидный клей
	Додецилбензол	Анионоактивные моющие вещества
	Пропиленгликоль	Целлофановая пленка, смолы для производства стекловолокна
	Нонилфенол	Неионогенные моющие средства
	Глицерин	Краски на основе алкильных смол
Бутилен C ₄ H ₈	Бутилкаучук	Шины
	1 Бгтрилкаучук	Шланги
	1 Виу\ 'nmvtI Ini'uiou	

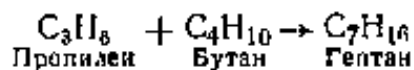
Крекинг



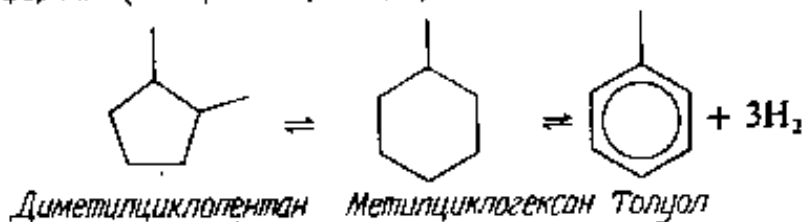
Полимеризация



Алкилирование



Риформинг (дегидроизомеризация)



Риформинг (дегидроциклизация)

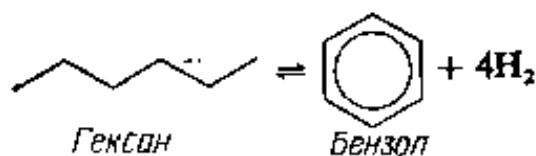


Рис. 3-8. Технологические процессы очистки нефти для получения углеводородов с заданной структурой.

Сравнительный обзор стандартных температур окисления и октановых чисел дан в табл. 3-8, из которой видно, что по мере усиления ветвления цепи углеводорода происходит повышение температуры окисления и октанового числа.

Т а б л и ц а 3-8

Устойчивость к детонации и температура окисления углеводородов

Углеводород C_nH_m	Температура окисления, °C	Экспериментально установленное октановое число
Нормальный октан	265	— 19
Нормальный гептан	275	0
3-Метилгептан	295	27
2,4-Диметилгексан	320	65
2,2,4-Триметилпентан	465	100

Рис. 3-9 иллюстрирует влияние структуры на величину октанового числа. Четыре структуры из тех, что помещены слева, отвечают соединениям,

которые приводятся в табл. 3-8. Октановое число растет в ряду: углеводороды с прямой цепью—изомеры со все более разветвленной структурой. Так, например, состав первых четырех углеводородов в левой части рис. 3-9 может быть выражен одной и той же формулой C_gH_{18} . Они отличаются тем, что первый имеет прямую цепь, а каждый последующий углеводород обладает в сравнении с предыдущим дополнительной боковой цепью. Октановое число этих четырех углеводородов меняется в пределах от —19 до 100, причем его увеличение происходит лишь за счет изменения структуры, которая становится более компактной. Пятый углеводород в колонке слева 2,2,4-Триметилпентан обладает еще более плотной структурой и поэтому характеризуется более высоким октановым числом.

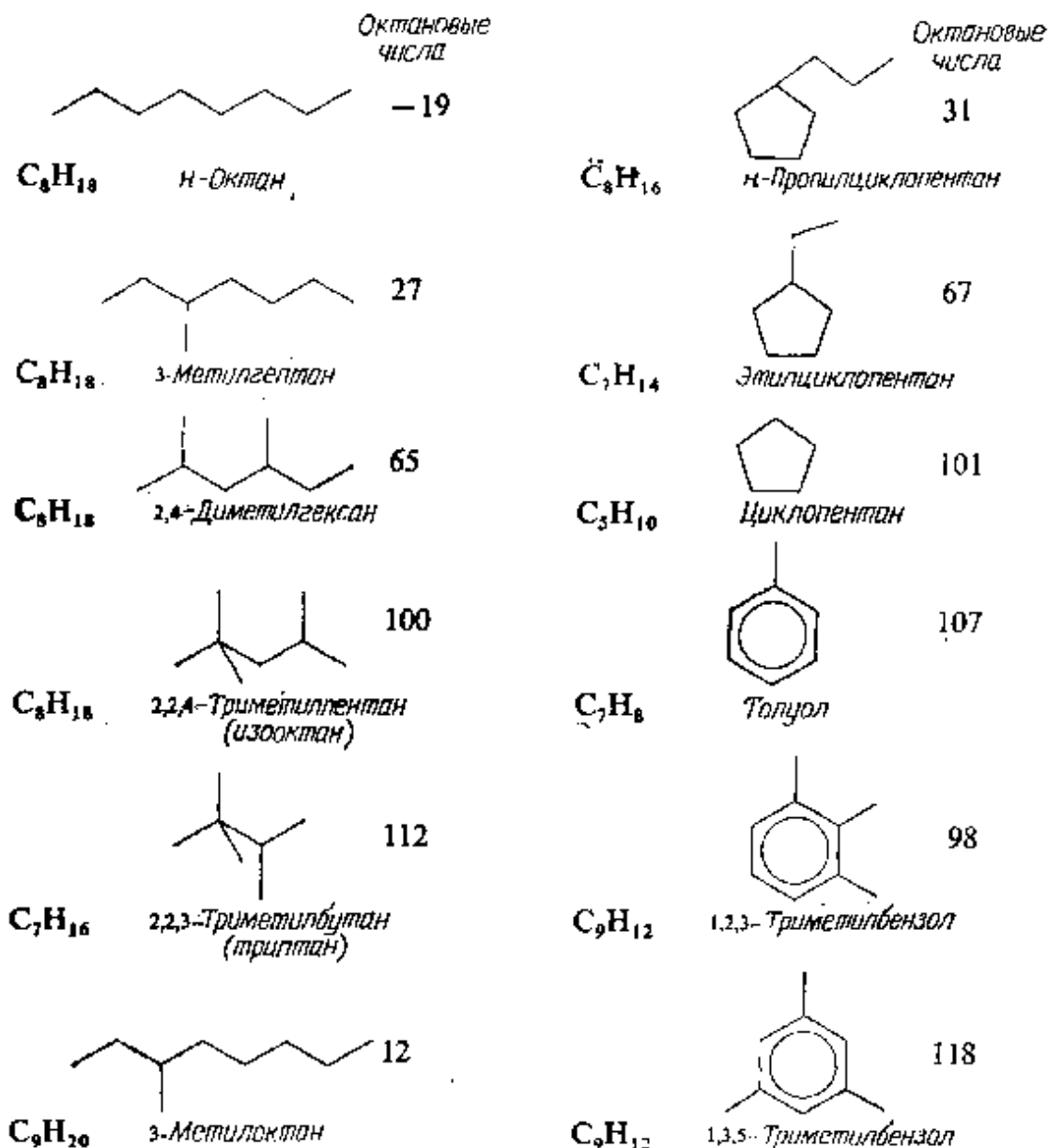


Рис. 3-9. Изменение октанового числа в зависимости от структуры углеводорода.

Справа от каждой формулы помещены экспериментально определенные октановые числа.

Так как циклические структуры весьма компактны, ароматические и нафтеновые углеводороды имеют более высокие октановые числа, нежели парафины. Появление длинных цепочек в структуре циклического углеводорода приводит к снижению октанового числа, как это видно на примере углеводородов, показанных в правой части рис. 3-9. Октановые числа трех цикло-пентанов возрастают по мере того, как укорачивается боковая цепь. Молекулы с симметричной структурой, например 1,3,5-триметилбензол, обладают более высоким октановым числом в сравнении с асимметричными соединениями, у которых боковые цепочки находятся у первого, второго и третьего атомов углерода. Чтобы получить высокооктановое горючее без добавок, необходимо трансформировать парафины и алкилнафтенy в ароматические углеводороды по схеме, показанной на рис. 3-8. Развитие технологии перегонки нефти в этом направлении приведет к тому, что тетраэтилсвинец станет ненужным. Одним из наиболее важных углеводородов бензинового ряда является бензол, который служит основным исходным материалом для многих отраслей нефтехимии (табл. 3-9). Бензол получают путем риформинга метилциклопентана, циклогексана и ряда гексанов над платиновым катализатором (так называемый платформинг). Как уже упоминалось, на эти цели идет лишь небольшая часть всего производимого бензина.

Таблица 3-9

Продукты, получаемые из бензина

Исходное химическое соединение	Промежуточный химический продукт	Конечные продукты
C_8H_{10}	Стирол	Пластмассы на основе полистирола Каучук на основе стирола и бутадиена
$C_6H_5SO_3H$	Фенол	2,4-Дихлорфенол → 2,4-Д-гербициды Салициловая кислота → Аспирин
C_6H_5Cl		Инсектициды группы ДДТ
$C_6H_5NO_2$	Анилин	Ацетанилид → Анцилиновые краски Обезболивающие препараты
$C_6H_4Cl_2$	p -Дихлорбензол o -Дихлорбензол	Растворители красок Инсектициды
C_6H_{12}	Капролактam Адипиновая кислота	Промышленные растворители Найлон-6 Найлон-6,6 Полиуретиновые мыла
C_6Cl_6		Инсектициды
$C_4H_2O_3$	$C_4H_4O_2N_2$	Химикаты для сельского хозяйства
$C_{16}H_{33}$	$C_{15}H_{31}O_4SNa$	Аниондактильные моющие средства

Керосин. Керосин заменил китовый жир, употреблявшийся в осветительных лампах во всем мире в конце XIX столетия. П спою очередь его вытеснили газовые фонари, а затем электрический свет. Для того чтобы керосин не был разбавлен более опасным и употреблении бензином, был разработан специальный тест для определения точки вспышки (flash point). Последняя

представляет собой температуру, при котором пары нефти, подвергающейся нагреванию, вспыхивают, если над нефтью под-
держивать пламя. До сих пор определяется точка вспышки для нефти, так как это позволяет установить температуру, ниже которой с ней можно проводить различные операции, не опасаясь возгорания.

Впервые технология высокотемпературного крекинга была применена с целью увеличить выход керосина из более тяжелых фракций нефти; так как впоследствии увеличилась потребность в бензине, а спрос на керосин упал, последний сам стал объектом крекинга для получения бензина. Однако возросшее использование реактивного дизельного топлива привело к отказу от этого, так что в настоящее время и керосин, и легкий газойль пользуются повышенным спросом.

В керосиновой фракции нефти (C_{11} — C_{13}) наблюдается значительное увеличение содержания циклических углеводородов, которые преобладают в более тяжелых фракциях. Ароматические углеводороды составляют в керосиновой фракции от 10 до 40 %, что значительно выше их общего содержания в нефти. Керосиновые фракции некоторых нефтей Калифорнии, Мексики и Калимантана отличались очень высокими (от 25 до 40 %) концентрациями ароматических соединений [510]. Среди них обычными являются конденсированные бициклические нафтены и ароматические углеводороды, такие, как тетралин и нафталин. Неуглеводородные соединения керосиновой фракции представлены нафтеновыми кислотами, фенолами и тиофенами.

Газойль. Легкие газойли (C_{11} — C_{12}) используются в качестве реактивного и дизельного топлив. Дизельный двигатель принадлежит к устройствам с компрессионным зажиганием, т. е. горючее в нем возгорается от горячего сжатого воздуха. Предъявляемые к горючему требования с точки зрения высокой термодинамической эффективности в данном случае прямо противоположны тем, что необходимы для бензинового двигателя.

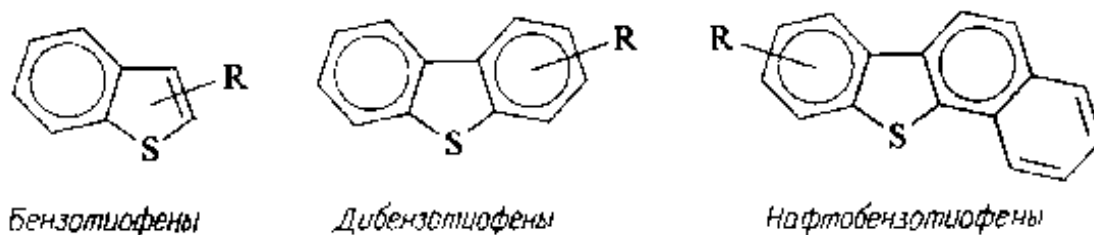
Парафиновые углеводороды с длинной цепью, которые вызывают сильную детонацию при искровом зажигании, являются лучшим горючим для дизельного двигателя. Цетан или «гексадекан $C_{16}H_{34}$ рассматривается в качестве стандарта для дизельного двигателя точно так же, как изооктан для бензинового. Углеводороды с разветвленной и циклической структурами имеют низкие цетановые числа и высокие октановые числа, в то время как углеводороды с длинной цепью характеризуются высокими цетановыми числами и низкими октановыми числами. В соответствии с этим нефть из Пенсильвании, имеющая парафиновую основу, может служить прекрасным сырьем для получения дизельного горючего и плохим—для получения бензина. Из калифорнийской же нефти, имеющей ароматическую основу, должен получаться прекрасный бензин, но плохое дизельное топливо.

Фракция газойля изучена лишь в рамках группового состава. О сложности состава газойля говорит тот факт, что из всего ряда входящих в него углеводородов (C_{11} — C_{12}) удалось идентифицировать лишь несколько. С. Р. Сергиенко [536] опубликовал подробный обзор, посвященный составу,

свойствам и реакциям углеводородов в газойле, смазочных маслах и нефтяном остатке. Относительно недавно появились данные детального масс-спектрометрического анализа фракций газойль — смазочное масло из нефти западного Техаса (табл. 3-10), в которых Робинсон [496] выявил 19 групп соединений различного молекулярного строения, в том числе 4 разных типа насыщенных углеводородов, 12 типов молекул углеводородов с ароматической структурой и 3 типа соединений неуглеводородной природы. Границы этих фракций весьма приблизительные (табл. 3-10), так как в данном случае имеет место значительное перекрытие. Однако указанные данные свидетельствуют

о заметном уменьшении роли парафинов (насыщенных углеводородов) при переходе от газойля к фракции смазочных масел, которое происходит на фоне возрастания участия ароматических соединений. В высококипящих фракциях увеличивается также содержание углеводородов с тремя или большим числом конденсированных колец как среди циклопарафинов, так и в составе ароматики. Концентрация моноциклических ароматических углеводородов (бензолы) в том же направлении снижается. На сложность состава фракций, содержащих молекулы с большим числом атомов углерода, указывает увеличение числа неидентифицированных ароматических соединений. Резкое возрастание концентрации циклопарафинов с тремя и более конденсированными кольцами во фракции смазочных масел связано с присутствием стеранов. Последние являются диагенетическими производными от стеролов, например холестерина, образующегося в живых организмах.

В табл. 3-10 перечислены неуглеводородные составляющие — сернистые соединения, структуры которых показаны ниже:



Буква R обозначает любую замещающую водород группу, например парафиновую цепочку. В состав идентифицированных ароматических соединений входят три или большее число конденсированных ароматических ядер, содержащих один или более атомов азота, серы или кислорода.

Таблица 3-10

Состав фракций газойля и смазочных масел нефти из западного Техаса (по Робинсону [496])

	Содержание, вес.		%
	Дизельное топливо	Тяжелый газойль	Смазочные масла
Углеводороды	$C_{14}—C_{18}$	$C_{19} — C_{25}$	$C_{26}—C_{30}$
Парафины	31,0	20,0	10,9
Циклопарафины, неконденсированные соединения	23,7	18,6	19,5
Бициклические конденсированные соединения	10,2	9,0	8,0
Трициклические+конденсированные соединения	6,1	6,4	10,9
Общее содержание насыщенных углеводородов	71,0	54,0	49,3
Ароматические соединения			
Бензолы	6,3	4,6	3,8
Нафтенобензолы	4,3	4,0	3,5
Динафтенобензолы	4,4	5,2	5,3
Нафталины	5,1	2,7	1,3
Аценафтенy, дибензофураны	2,7	5,0	3,7
Флуорены	1,5	4,5	4,6
Фенантрены	0,7	3,4	2,2
Нафтенофенантрены	0,2	1,8	2,7
Пирены	0,4	2,5	2,2
Хризены	0,0	1,2	1,5
Перилены	0,0	0,5	1,4
Дибензантрацены	0,0	0,2	0,7
Бензотиофены	2,6	3,3	2,8
Дибензотиофены	0,8	4,4	2,4
Нафтобензотиофены	0,0	1,0	1,9
Неидентифицированные ароматические соединения	0,0	1,7	10,7

Общее содержание ароматических соединений	29,0	46,0	50,7
Всего	100	100	100

Смазочные масла и твердые парафины. Смазочное масло обычно представлено молекулами ряда C_{20} — C_{40} . Однако в зависимости от схемы, по которой проводится перегонка нефти, в их составе могут быть обнаружены и соединения с меньшим (до C_{20}) или большим (до C_{50}) числом атомов углерода. В этом ряду находятся твердые парафины C_{22} — C_{40} и некоторые асфальтовые компоненты (N, S, O-соединения). Высокопарафинистые нефти часто отличаются высоким содержанием твердых парафинов и соответственно высокой температурой текучести (pour point). Последняя определяется путем нагревания нефти в пробирке до $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ вплоть до растворения всех твердых парафинов с последующим постепенным охлаждением в бане, температура которой примерно на $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже предполагаемой температуры текучести. Температура текучести нефтей изменяется в пределах от -57 до $+43\text{ }^{\circ}\text{C}$. Она повышается при преобладании в нефти углеводородов с прямой цепью и понижается, когда в ее составе основную роль играют изопарафины, соединения с циклической структурой и асфальтовые компоненты. Для смазочных масел можно добиться понижения температуры текучести, если удалить твердые парафины, экстрагируя их жидким пропаном или кетонами, например метилэтилкетон.

Содержание твердых парафинов в нефти определяет ее парафинистость и объем фракции, кипящей при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наиболее общие характеристики некоторых твердых парафинов, заимствованные из работы Нелсона [443], приведены в табл. 3-11.

Не все твердые парафины, извлекаемые из смазочных масел, представлены нормальными парафинами. Например, твердые парафины, исследованные Леви и др. [377], содержали 39 % «-парафинов, 32 % изопарафинов, 27 % нафтен и

Таблица 3-11

Содержание твердых парафинов в нефти

Месторождения нефти	Плотность, г/см ³	Содержание в нефти, %	Содержание в фракции, кипящей при $371-482\text{ }^{\circ}\text{C}$, %
Голдуотер, Мичиган	0,779	2,9	12
Родесса, Техас	0,811	6,6	19
Сан-Хоакин, Венесуэла	0,806	13	45
Байя, Бразилия	0,825	15	32

Эскина, Венесуэла	0,820	18	55
Таман, Венесуэла	0,1327	24	51

1% ароматических соединений. Присутствие мзопарафинов и циклических углеводородов ведет к понижению точки плавления. Леви идентифицировал 67 соединений в составе технического парафина, имевшего точку плавления 53 °С. Соответствующие данные представлены в табл. 3-12. Среди нормальных твердых парафинов наиболее распространен Сгв. Интересно, что среди углеводородов с разветвленной структурой доминируют 2- и 3-метилалканы. Эти углеводороды преобладают и в группе изопарафинов, которые синтезируются живыми организмами.

Таблица 3-12 Состав товарного парафина

Химическая структура	Вес. %
Нормальные парафины C20—C53	79,1
Изопарафины	
2-Метилалканы	6,8
3-Метилалканы	3,5
Другие парафины с разветвленной структурой	1,3
Нафтены	
Пятичленные	3,9
Шестичленные	5,2
Ароматические соединения	0,2
Всего	100

Важнейшей характеристикой смазочных масел является характер изменения вязкости в зависимости от температуры, иначе индекс вязкости (IV), имеющий значения от 0 до 100. Индекс 100 присваивается маслу, которое не застывает при низких температурах и не теряет вязкости при высоких. Значениями IV, близкими к 100, обладают смазочные масла на парафиновой основе, содержащие углеводороды с длинной цепью. Масла, составленные нафтеновыми циклическими соединениями, характеризуются IV около 40, а у масел, в составе которых все большую роль играют нафтено-ароматические соединения, значения индекса вязкости приближаются к нулю. До того как стали широко использоваться присадки к маслам, лучшие смазочные масла получали из парафиновых пенсильванских нефтей, тогда как из более ароматических калифорнийских нефтей получались худшие смазочные масла. В течение многих лет пенсильванские нефти завоевывали премии, так как получаемые из них смазочные масла обладали наивысшими индексами вязкости и лучшими свойствами по сравнению с другими применявшимися тогда маслами. Появление добавок, которые повышают индекс вязкости, сделало

смазочные масла, получаемые из нефтей Калифорнии и центральных районов США, более конкурентоспособными.

Цвет и запах нефти в значительной степени обусловлены присутствием азот-, серо- и кислородсодержащих компонентов, которые концентрируются в смазочном масле и нефтяном остатке. Большинство углеводородов нефти в чистом виде лишено запаха и цвета. Появление последних чаще всего связано с присутствием даже следов (N, S, O)-соединений. Снайдер [566] с помощью масс-спектрометра высокого разрешения проанализировал ряд фракций калифорнийской нефти: от керосина до тяжелых смазочных масел (C12—C40). Он обнаружил присутствие широкого спектра (N, S, O)-компонентов (табл. 3-13). Целью Снайдера было исследование N- и O-соединений, но в некоторых идентифицированных структурах содержалась также сера. Данные Снайдера со всей очевидностью свидетельствуют о том, что концентрации кислородных и азотистых составляющих значительно возрастают в тяжелых фракциях. В тяжелом смазочном масле содержится в 7 раз больше в весовом отношении гетерокомпонентов, чем во фракции керосин—легкий газойль. Параллельно с молекулярным весом возрастает значение тех групп, которые определяют особенности этих соединений. Так, в наиболее тяжелых фракциях количество многих ароматических гетерогрупп увеличивается почти в 5 раз по отношению к парафиновым группам. Тенденция к увеличению роли ароматических и (N, S, O-) соединений сохраняется и в нефтяном остатке. Причем в его наиболее тяжелой части вообще могут отсутствовать углеводороды, как это видно из рис. 3-7. Как показали различные исследователи [487, 115], для большинства нефтей характерно увеличение содержания серы в тяжелых фракциях (рис. 3-10), ка, впрочем, азота и кислорода. Тиолы и другие сернистые соединения цепочечного и циклического строения принадлежат к низкомолекулярным компонентам нефти, тогда как тиенотиофены, тиаинданы и бензотиофены относятся к высокомолекулярным фракциям.

Гидродесульфурация (обессернивание с помощью водорода)— процесс удаления серы и азота из нефти. Органические сернистые соединения разлагаются на сероводород и углеводород по следующей схеме:

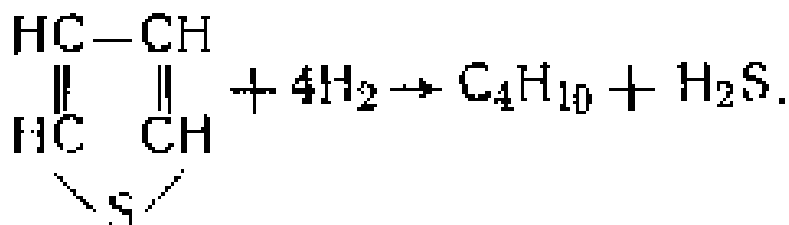


Таблица 3-13

Гетеросоединения во фракциях калифорнийской нефти по Снайдеру [566]

Содержание во фракции, вес. %			
	Керосин— легкий газойль	Тяжелый газойль— легкие	Тяжелые смазочные масла

Углеводороды	C _{i2} —C ₂₂	C _{2i} —C _{jo}	G _{si} —C ₄₀
Цепочечные гетеросоединения*			
Карбоновые кислоты	0,5	1,74	1,35
Другие кислородсодержащие соединения	0,5	0,72	2,30
Общее количество цепочечных гетерокомплексов	1,0	2,5	3,6
Ароматические гетеросоединения			
Индолы	0,07	0,69	1,15
Карбазолы	0,28	3,90	5,86
Пиридины	0,35	0,66	1,3
Хинолины	0,24	2,0	3,6
Пиридоны, хинонолоны	0,2	1,2	2,0
Фураны	0,6	1,2	2,0
Фенолы	0,3	0,97	1,4
Общее количество ароматических гетеросоединений	2,0	10,6	17,3
Общее содержание гетеросоединений	3,0	13	21

* Соединения с одним или несколькими атомами азота, кислорода и серы.

Для очистки масляных фракций можно использовать также сильные кислоты и основания. Если обрабатывать фракцию смазочных масел дымящейся серной кислотой, то можно сделать ее совершенно бесцветной и лишенной запаха, если, конечно, не допустить, чтобы реакция зашла слишком далеко. Таким путем получают светлые масла или нуйол (лаксатив).

Нефтяной остаток: смолы, асфальтены и твердые парафины. Нефтяной остаток является наиболее сложной и наименее изученной фракцией нефти. К основным составляющим этой фракции относятся некоторые очень тяжелые масла, смолы, асфальтены и твердые парафины с высоким молекулярным весом. В остатке обычно содержится вдвое меньше твердых парафинов, чем во фракции смазочных масел. Обработка нефтяного остатка жидким пропаном при температуре не выше 21 °С приводит к осаждению смол и асфальтенов. Эту фракцию далее обрабатывают нормальным пентаном, который растворяет смолы, оставляя асфальтены в осадке, как показано ниже:

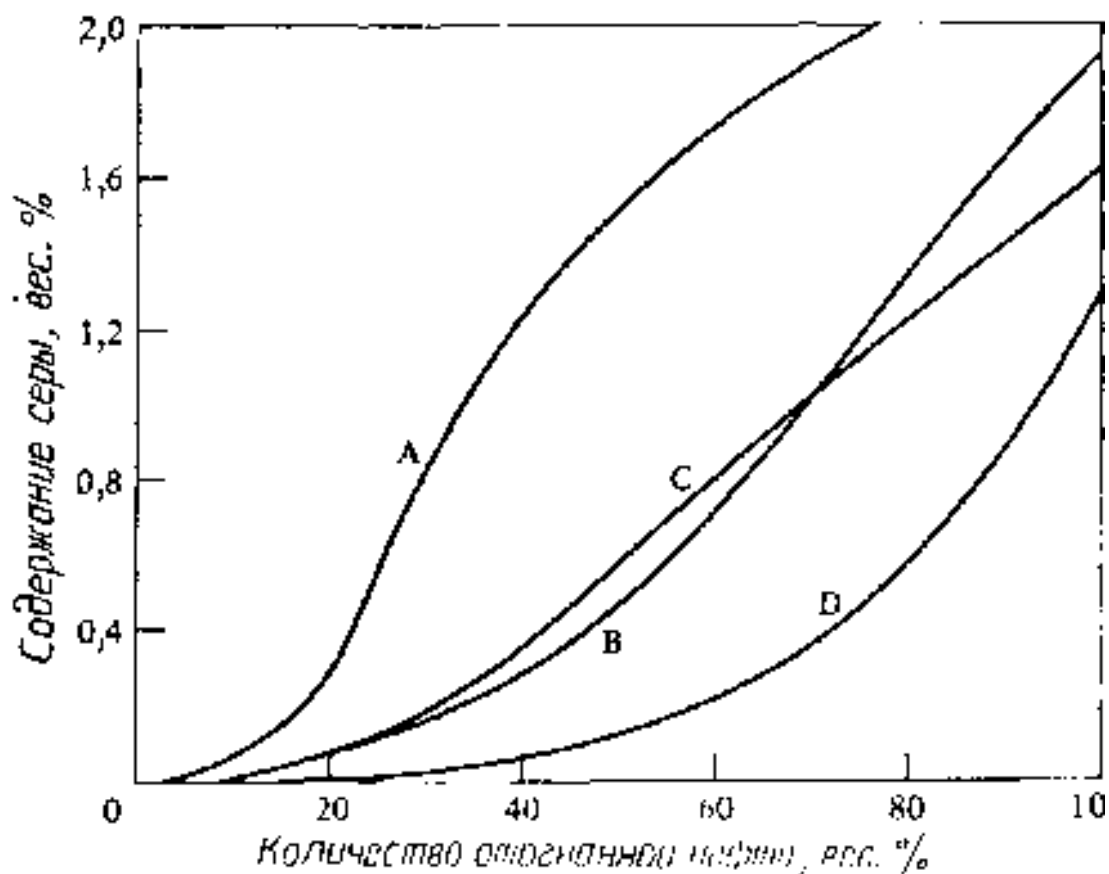
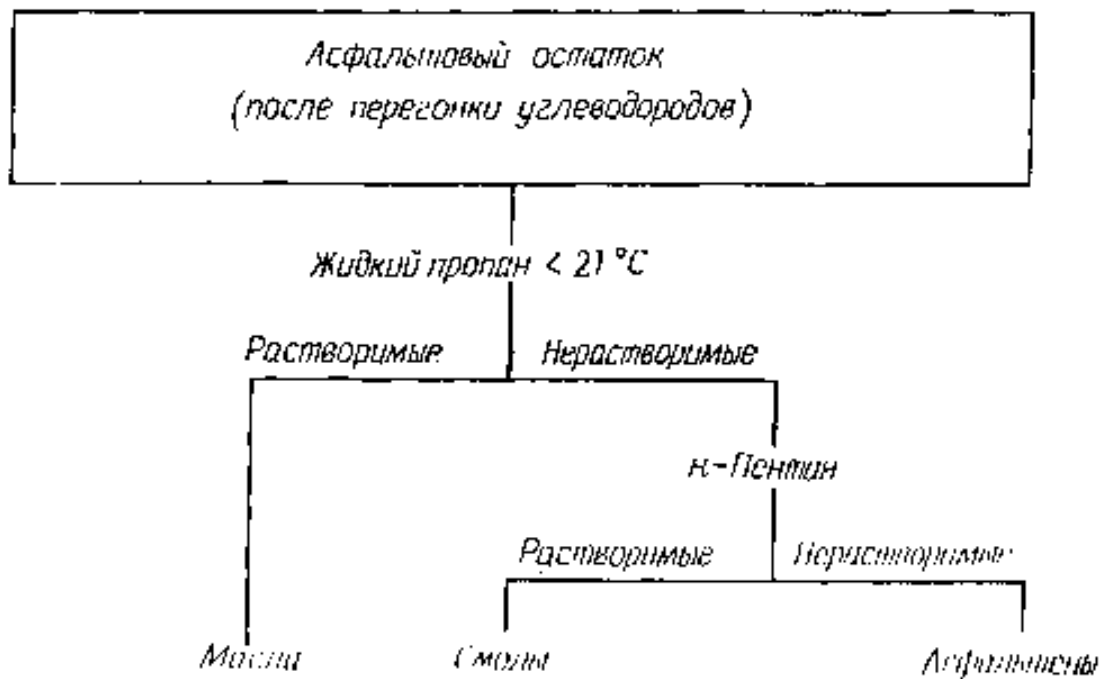


Рис. 3-10. Увеличение содержания серы в высокомолекулярных фракциях нефти (по Роллу [487]).

А — Хантингтон-Бич, Калифорния; В — Мальхамар, Нью-Мехико; С — Шиллс-Каньон, Калифорния; D — Шулер, Арканзас.



Асфальтены представляют собой твердые аморфные вещества от темно-коричневого до черного цвета. Смолы могут иметь различную окраску: от светлой до темной. Это либо густые вязкие, либо твердые аморфные вещества.

Представление о процентном содержании СхМол и асфальтенов в различных нефтях дает табл. 3-14. Их получают после удаления твердых парафинов и углеводородных масел, растворимых в жидком пропане. Смолы в количественном отношении всегда преобладают над асфальтенами, хотя соотношение между ними подвержено значительным колебаниям. В состав смол и асфальтенов входит почти половина азота и серы, содержащихся в нефти. Большая часть этих элементов связана в гетеромолекулах — конденсированных образованиях, содержащих ароматические и нафтенковые кольца. В ряду масла—смолы—асфальтены наблюдается увеличение молекулярного веса, ароматичности, а также концентрации азот-, серо- и кислородсодержащих соединений. В тяжелых нефтях, как показано на рис. 3-11 и 3-12, всегда содержится больше азота и серы. Из этих рисунков можно составить представление о пределах колебаний содержания азота и серы в широкой гамме нефтей. Для кислорода характерна та же тенденция, причем в остатке его содержание часто превышает 5 %.

Наиболее простым и быстрым способом определения степени парафинистости или ароматичности любого горючего ископаемого или какой-либо его фракции, например смол или асфаль

Таблица 3-14

Содержание смол и асфальтенов в нефтях по Эрдману [191] и Сергиенко [566]

Месторождение	Географический район	Содержание, вес. %	
		Смолы	Асфальтены
Элленбергер	Западный Техас	4,2	0,24
Рагуза	Сицилия	9	0,28
Грозный	СССР	8	1,5
Карами	КНР	14	1,8
Уилмингтон	Калифорния	14	5
Норт-Белридж	Калифорния	18	5
Хаудаг	СССР	33	8
Белаим	Египет	20	13
Боскан	Венесуэла	29	18
Атабаска	Канада	24	19

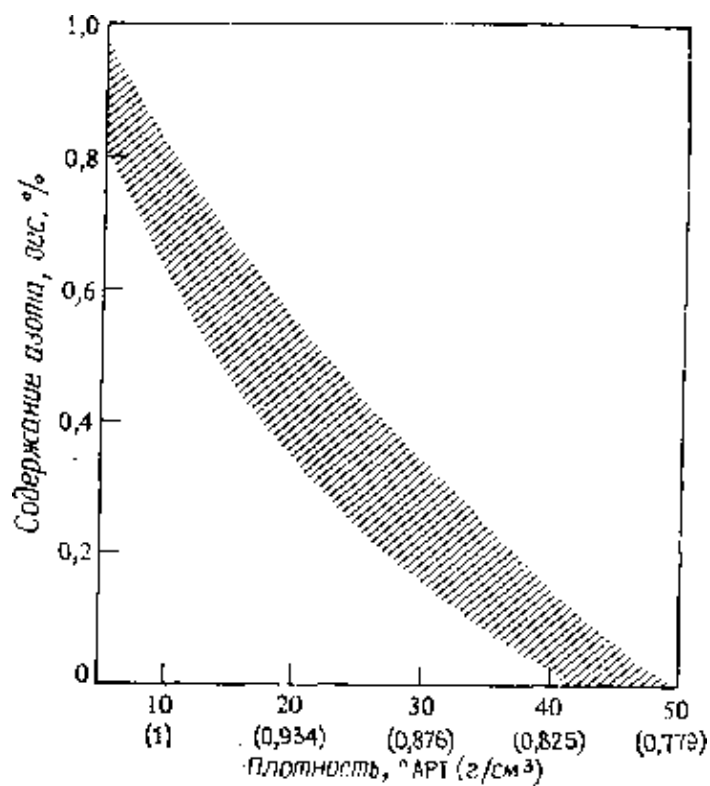
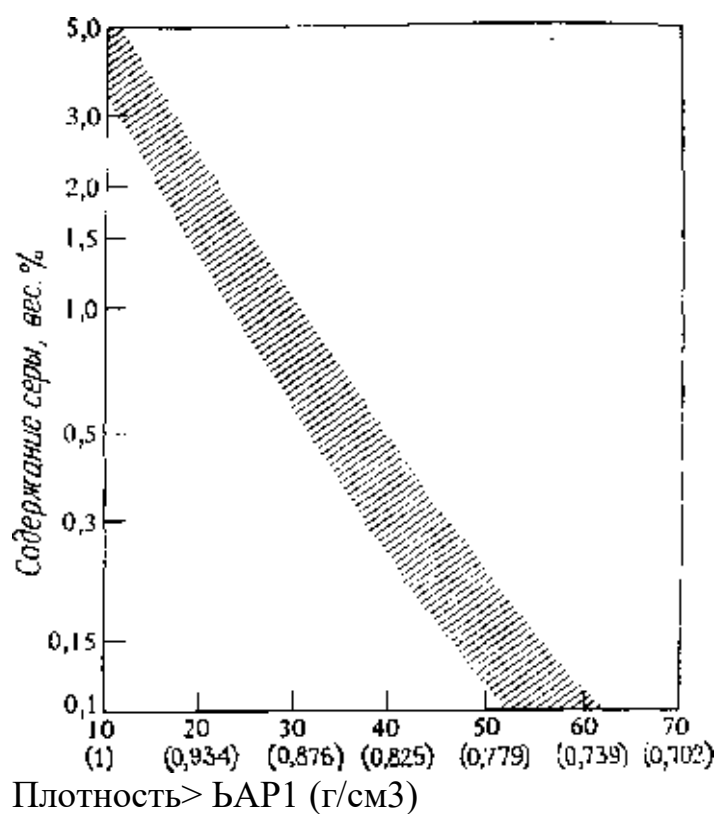


Рис. 3-11. Изменение содержания азота в зависимости от плотности нефти (по Нелсону [445]).



Плотность ° API (г/см³)

Рис. 3-12. Изменение содержания серы в зависимости от плотности нефти (по Нелсону [445]).

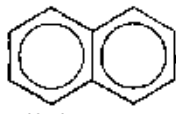
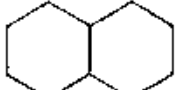
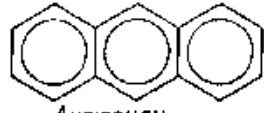
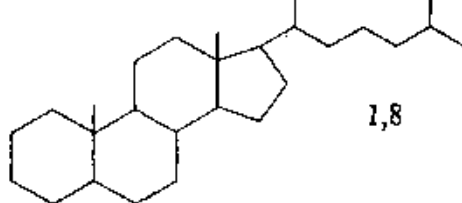
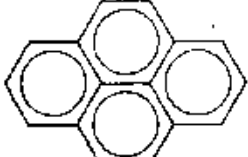
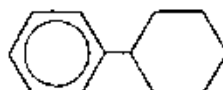
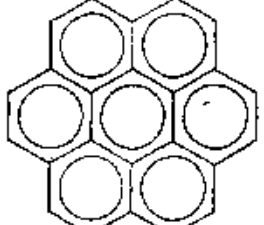
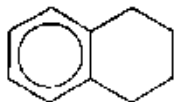
Н/С атомные отношения			Н/С атомные отношения		
C_6H_{14}		2,3	C_6H_6		1
C_6H_{12}		2,0	$C_{10}H_8$		0,8
$C_{10}H_{18}$		1,8	$C_{14}H_{10}$		0,71
$C_{27}H_{46}$		1,8	$C_{16}H_{10}$		0,63
$C_{12}H_{16}$		1,3	$C_{24}H_{12}$		0,5
$C_{10}H_{12}$		1,2			
	1,2,3,4-Тетрагидронафталин				

Рис. 3-13. Изменение значения атомного отношения водорода к углероду (Н/С) в зависимости от структуры углеводородов.

Отношение понижается по мере усиления степени циклизации и ароматичности структуры.

тенов, является расчет отношения водорода к углероду. Как было показано ранее (табл. 3.5), «-гексан состоит из 14 атомов водорода и 6 атомов углерода, тогда как в структуре ароматического углеводорода бензола находится равное их количество (6 к 6). Отношение Н/С в этих двух случаях равно соответственно 2,3 и 1. Чем больше степень конденсации ароматических колец в структуре углеводорода, тем более компактна последняя и тем ниже отношение Н/С. На рис. 3-13 приведены структурные формулы нескольких углеводородов и свойственные им Н/С. Соединения с насыщенными конденсированными кольцами, например циклопарафины, декалин и холестеран, отличаются более низкими значениями этого отношения по сравнению с углеводородами, имеющими одно-единственное кольцо. Наименьшие значения Н/С характерны для конденсированных ароматических структур, таких, как антрацен, пирен и коронен. Для сравнения отметим, что в обычной нефти, асфальте и угле установлены значения отношения Н/С 1,85; 1,5; 0,6 соответственно.

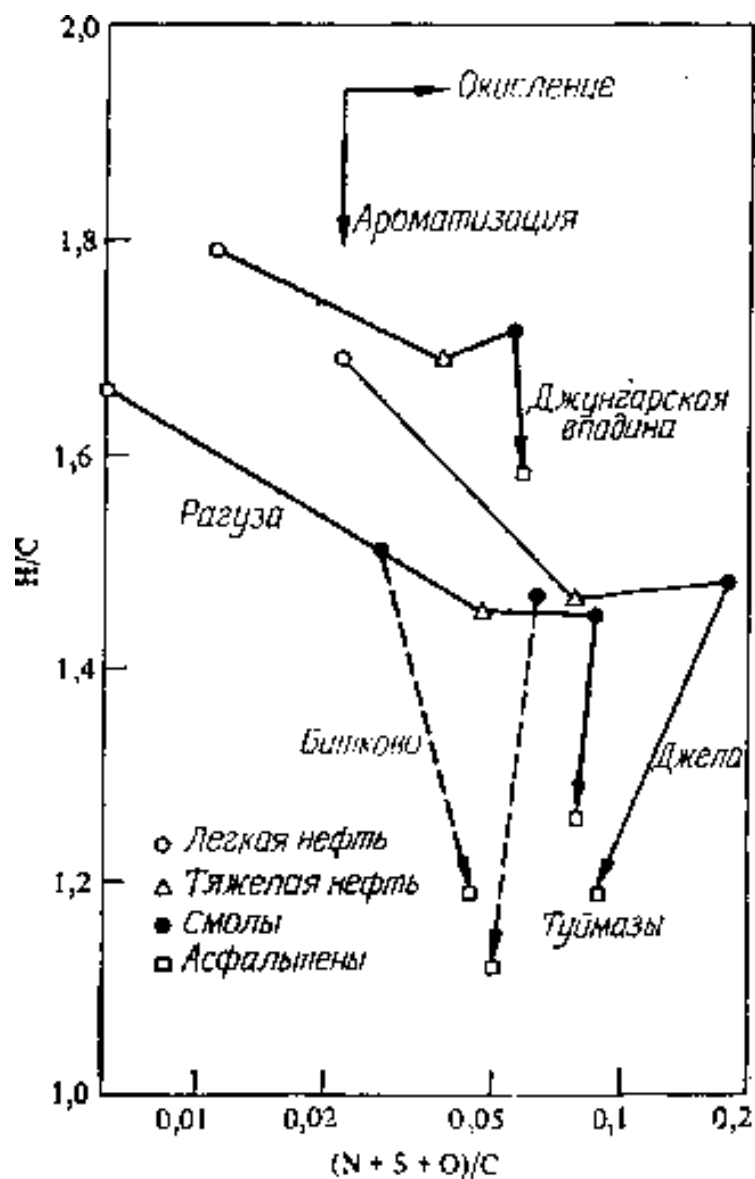


Рис. 3-14. Атомные отношения в различных фракциях нефти.

Значение отношения $(N + S + O)/C$ возрастает при окислении; значение отношения H/C снижается при потере наиболее летучих соединений и при увеличении степени ароматизации.

На рис. 3-14 видно, что посредством отношений H/C и $(N + S + O)/C$ можно охарактеризовать различные вещества, например бесцветные масла, темные масла, смолы и асфальтены, выделенные из остатка нефти месторождения Рагуза и природного асфальта из месторождения Джела, Сицилия [1171]. На этот график нанесены значения этих же отношений смол и асфальтенов из нефтей двух месторождений СССР

Точки, отвечающие светлым маслам, темным маслам и асфальтенам, выделенным из одного образца, для наглядности соединены линией. Отношение H/C снижается в темных маслах по сравнению со светлыми, остается на одном уровне при переходе от темных масел к смолам и резко падает в асфальтенах. Бесцветные масла являются наиболее парафинистыми. Темные масла и смолы близки по степени парафинистости и ароматичности. Асфальтены же принадлежат к наиболее ароматическим соединениям. В том же порядке увеличивается отношение $(N + S + O)/C$ за исключением фракции смол и асфальтенов: в трех образцах установлено снижение величины отношения $(N - f - S + O)/C$ в асфальтенах по сравнению со смолами. Смолы образуют фракцию с наиболее высоким содержанием кислородных соединений, таких, как кислоты, в асфальтенах же сосредоточено основное количество сернистых соединений. Количественное соотношение между этими двумя группами соединений определяет то, в какой из фракций — смолах или асфальтенах — величина отношения $(N + S + O)/C$ будет более высокой. Для сравнения на тот же график нанесены параметры, характеризующие природные битумы из Джунгарской впадины, КНР, измененные в процессе выветривания [625]. В данном случае четыре точки, соединенные линией, представляют высачивающуюся нефть, темные сильно измененные масла, асфальт и асфальтит. Все точки, характеризующие джунгарские битумы, расположены в верхней части графика и свидетельствуют о более парафинистом составе этих фракций по сравнению с другими примерами. По-видимому, исходная нефть была более парафинистой. Представления о физической природе смол и асфальтенов сложились из данных о молекулярно-массовом распределении этих соединений, а также из результатов их исследования методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и дифрактометрического анализа. Асфальтоподобные вещества, такие, как асфальтены, находятся в нефти в виде коллоидных частиц, рассеянных в маслянистой среде. Когда эта среда удаляется в результате перегонки, указанные частицы концентрируются, образуя асфальт. При нормальной температуре асфальты представляют собой высоковязкие вещества, твердые на вид. При высоких температурах они ведут себя как ньютоновская жидкость. Степень вязкости зависит от количества и размера молекул. На примере кувейтских асфальтов было установлено, что [489] молекулярно-массовое распределение асфальтеновых частиц изменяется от 2000 до 200000 в зависимости от метода выделения. Продувка воздухом приводила к расширению диапазона молекулярных масс асфальтенов. Молекулы асфальтенов имеют плоскую эллиптическую форму, их длинные оси характери-

зуются размерами от 4 до 11 нм, а короткие — от 0,9 до 1,3 нм (1 нм= 10⁻⁹ м— 10А).

Вероятные модели структуры смол и асфальтенов разработаны на основе комбинированного их исследования методами ЯМР и рентгенографии [665, 654, 672]. На рис. 3-15 представлены различные типы структур, которые можно предположить по результатам этих анализов. В молекуле асфальтена содержится от 10 до 20 конденсированных ароматических и нафтеновых колец с парафиновыми и нафтеновыми боковыми звеньями.

Сюда относятся и длинные цепочки нормальных парафинов. Комбинации подобных молекул образуют частицы, как это показано на рисунке. В ряду светлые масла — темные масла — смолы — асфальтены размеры асфальтеновых частиц увеличиваются и соответственно растет молекулярный вес. Широкие пределы колебаний наблюдаемых молекулярных весов связаны с изменениями степени рассеяния и сгущения частиц и мицелл асфальтенов в асфальте.

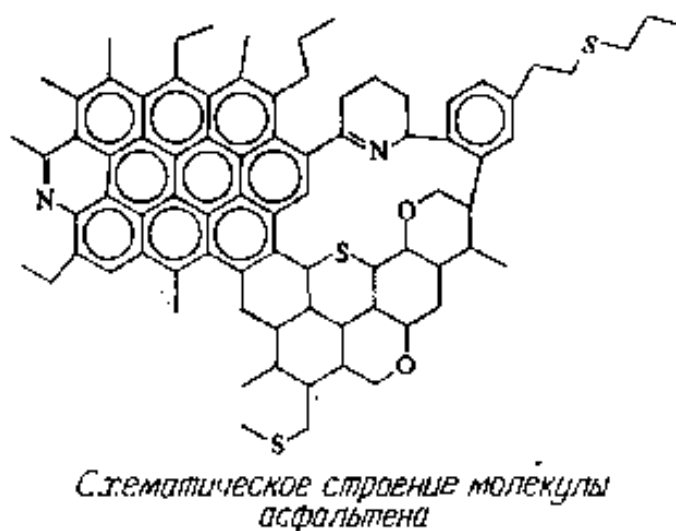
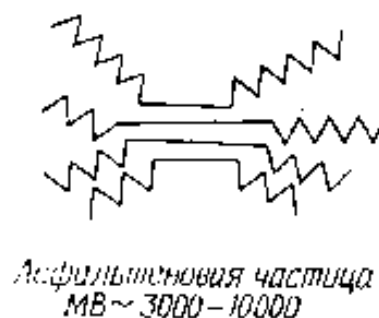


Рис. 3-15. Структуры смол и асфальтенов.

МВ — молекулярный вес. Смолы содержат меньше конденсированных полициклических структур, чем асфальтены. Обращает на себя внимание открытая зона в структуре асфальтена. Здесь образуются комплексы асфальтена с тяжелыми металлами, V и Ni.

В конденсированных ароматических структурах асфальтенов имеются свободнорадикальные центры. В этих позициях находятся непарные электроны, определяющие высокую реакционную способность центров. В некоторых из них происходит связывание металлов в асфальтенах. Так, Эрдман [191] показал, что босканский асфальтен способен связывать дополнительно 1200 млн-1 ванадия, хотя в нем уже содержится 4000 млн-1 последнего. Во фракциях смазочные масла — нефтяной остаток ванадий и никель, видимо, входят в комплексы с крупными молекулами. Присутствие упомянутых металлов даже в виде следов препятствует эффективной очистке и использованию этих фракций. И ванадий, и никель способны отравить применяемые при крекинге катализаторы. Использование топлива с высоким содержанием ванадия приводит к сильной коррозии газовых турбин. К счастью, большая часть ванадия и никеля во фракциях тяжелых смазочных масел и нефтяного остатка сосредоточена в асфальтенах. Поэтому удаление асфальтенов особенно важно при очистке нефти с высоким содержанием ванадия.

Асфальтовый остаток применяется главным образом для производства смесей, используемых в качестве топлива, а также при строительстве дорог. Асфальт употребляется также как связующий материал, как наполнитель, как водоизоляционный материал и клей в строительстве и в обрабатывающей промышленности. В 50 % нефти, добытой в 1971 г. в США, содержалось 10 % и более асфальтеновых компонентов. В ближневосточных и южноамериканских нефтях содержится до 50 % асфальта. Согласно Сергиенко [566], мировое производство асфальта, полученного прямой перегонкой, составляет примерно вес. % общей добычи нефти.

Нефтяные асфальты в качестве источника энергии в настоящее время используются меньше, чем это возможно. Мировые запасы тяжелого асфальтового сырья огромны. В начале 1960-х годов около 40 % мировой добычи нефти приходилось на тяжелые нефти [566]. Во многих странах имеются значительные запасы тяжелых нефтей, которые не разрабатываются по экономическим соображениям. Поисковые скважины, заложенные в районах, ранее исследованных методом «диких кошек», часто открывают крупные залежи вязких битумов, которые пока не рентабельны. В первой половине 1960-х годов несколько компаний обнаружили зоны распространения нефтяных битумов в интервале глубин от 2 до 3 тыс. м под дном центральной части озера Маракайбо, Венесуэла. Так как методы добычи постоянно совершенствуются, а асфальт находит все более широкое применение, есть основание думать, что значительная часть запасов этих тяжелых нафтидов со временем будет разрабатываться.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Средний состав нефти: углерод — 85%, водород—13%, сера, азот и кислород — 2 %.

В процессе перегонки нефть разделяется на фракции, состоящие из соединений с различными размерами молекул: газ $C_1—C_4$, бензин $C_5—C_{10}$, керосин $C_{11}—C_{25}$, легкий газойль (дизельное топливо) $C_{26}—C_{35}$, тяжелый газойль $C_{36}—C_{50}$, смазочные масла $C_{51}—C_{100}$ и нефтяной остаток $>C_{100}$. Нефти, обладающие низкой плотностью, отличаются высоким содержанием бензина и низким содержанием нефтяного остатка. Напротив, в нефтях с высокой плотностью доля бензина уменьшается, а фракции нефтяного остатка значительно возрастает.

В состав нефти входят углеводороды с различной химической структурой: парафины (алканы с одинарной связью между атомами углерода), нафтены (циклоалканы, циклопарафины, в которых атомы углерода образуют кольца), олефины (алкены с одной или несколькими двойными связями между атомами углерода) и ароматические углеводороды (арены с одним или несколькими кольцами бензола). Олефины с одной или несколькими двойными связями встречаются среди продуктов крекинга, но обычно отсутствуют в самой нефти. Во фракциях смазочных масел и остатка концентрируются полициклические углеводороды, содержащие многочисленные ароматические или смешанные нафтенно-ароматические кольца, у которых два кольца имеют одну общую сторону.

Неуглеводородные компоненты нефти состоят главным образом из углерода и водорода, но содержат также один или несколько атомов азота, серы и кислорода. (N, S, O)-соединения встречаются в небольшом количестве во всех фракциях нефти. Наивысшая их концентрация характерна для фракций смазочных масел и нефтяного остатка. В составе последнего особенно распространены гетероциклические комплексы, содержащие в кольцах N, S и O.

Менее 3 % продукции нефтеочистительных заводов идет на изготовление органических химических продуктов. Эти 3 % дают 2/3 всего объема химических материалов, используемых в США для производства 7000 различных готовых продуктов.

Из фракций смазочных масел и остатка высокопарафинистой нефти экстрагируют нефтяные воски. Воск состоит главным образом из парафинов с прямой и разветвленной цепью, в которой может содержаться до 60 атомов углерода.

Нефтяные асфальты — это либо конечные продукты перегонки нефти, либо выветрелые асфальты, образующиеся при окислении нефтяного остатка на воздухе. В состав асфальтов входят тяжелые масла, смолы, асфальтены и высокомолекулярные воски. Асфальтены представляют собой агломераты молекул с конденсированными ароматическими и нафтовыми кольцами, молекулярный вес которых исчисляется в тысячах.

Тема №9. Закономерности образования составных частей газов в углеводородных залежах.

КАК ОБРАЗУЕТСЯ ГАЗ

Природный газ — это газовая фаза нефтидов (petroleum). Обычно газ в залежах содержит 70—100 % метана, 1—10 % этана, еще меньшее количество более высокомолекулярных углеводородов до гексанов включительно и следы углеводородов C7—C9. Содержание неуглеводородных компонентов: углекислого газа, азота и сероводорода — может колебаться от очень низких концентраций до 100 %. Некоторые природные газы содержат до 8 % гелия и до 15 % водорода. Природный газ называют сухим, если он содержит менее 0,013 л/м³ способных конденсироваться жидкостей, и жирным, если содержание последних в нем более 0,04 л/м³. Термины sweet и sour по отношению к газам означают соответственно бедный и богатый сероводородом. В залежах газ находится в свободном газовом или в сжиженном состоянии или растворен в нефти или воде. Вассоевич и др. [635] отмечают, что во всем мире количество нефти в залежах в 2—3 раза превышает количество газа.

Однако большая часть газа, содержащегося в осадочных породах, рассеяна в породах-неколлекторах или растворена в подземных водах. Отношение количества рассеянного и растворенного газа к количеству газа в залежах для осадочных бассейнов колеблется от 10 : 1 до 200: 1 [635, 693]. В масштабах всей Земли осадочные породы-неколлекторы содержат приблизительно в 10 раз

больше нефти, чем газа [301]. Получается, что коллекторы содержат больший процент газа, генерированного органическим веществом тонкозернистых пород, чем образованной этими же породами нефти, если не учитывать, что более половины всего газа в залежах образуется, вероятно, в результате крекинга нефти.

В этой главе рассматривается происхождение природного газа и некоторые особенности его аккумуляции. В следующих трех главах более подробно описано распространение газа.

ИСТОЧНИКИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Источники углеводородных и неуглеводородных компонентов природного газа многообразны. Их перечень с указанием возможного значения дан в табл. 5-1. Главным источником важ-

Источники компонентов природного газа
Таблица 5-1

Источник	Порядок распределения источников по значению					
	CH ₄	CO ₂	N ₂	H ₂ S	He	Ar
Термическое разложение органического вещества в осадочных отложениях	1	1	1	1		1
Биохимическая деградация органического вещества в осадках	2	4				
Углефикация	4	3	2			
Термическое изменение нефти и асфальта Диффузия из магматических и метаморфических пород	3			2		
			3		1	
Разложение карбонатных пород при высоких температурах		2				
Атмосферный воздух			4			

нейших компонентов природного газа CH₄, CO₂, N₂ и H₂S является термическое разложение органического вещества осадочных пород. Большое количество CO₂ образуется также в результате разложения карбонатных пород при высоких температурах и давлениях. В процессе углефикации из углей и рассеянного углистого вещества осадочных пород образуются CH₄, CO₂ и NH₃; последний в соответствующих условиях окисляется до N₂ [227]. В результате высокотемпературных реакций на больших глубинах из нефти образуются CH₄ и H₂S. Считается, что гелий и часть азота диффундируют из магматических и метаморфических пород [434]. Небольшая часть азота, вероятно, попадает в осадки вместе с атмосферным воздухом [680].

Данные о значении различных источников газа, приведенные в табл. 5-1, являются средними для земного шара. Для любой конкретной залежи относительное значение этих источников может быть иным. Например, в

бассейне Делавэр—Вал-Верде на западе США источником CO₂ считается термическое разложение CaCO₃, вызванное магматическими интрузиями. Источником значительной части метана в залежах, расположенных на больших глубинах, где господствуют высокие температуры, может быть крекинг нефти. Для оценки роли возможных источников газа в образовании залежи нужно хорошо знать геологическую историю данной залежи. Происхождение главных компонентов природного газа рассматривается в рамках диагенеза и катагенеза.

ДИАГЕНЕЗ

Глава 1 100

В результате деятельности микроорганизмов в приповерхностных осадках образуются следующие газы: CO₂, H₂, H₂S, CH₄, NH₃ и N₂. Главный компонент свободных газов в осадках — метан; второстепенные компоненты — CO и N₂. Большая часть CO растворена в подземных водах в виде HCO₃⁻. Водород расходуется на восстановление сернистых, азотистых и кислородных соединений. H₂S взаимодействует с тяжелыми металлами или окисляется до S. Часть N₂ восстанавливается до NH₃, который адсорбируется глинами в виде иона NH₄⁺ или остается в растворе. Хаммонд [251] обнаружил в газовых включениях в керне осадков из желоба Кариакко около 90 % CH₄, 8 % CO₂ и 2 % N₂ и C₂H₆. Этот газ близок по составу к биогенному газу, добываемому в Японии в течение нескольких лет [416].

Газы, образующиеся в морских осадках		
	Реакция	Продукт
Аэробная зона	CH ₂ O + O ₂ — CO ₂ + H ₂ O	Углекислый
	2H ₂ S + O ₂ — S + 2H ₂ O	газ
Анаэробная зона	CH ₂ O + H ₂ O — CO ₂ + 2H ₂	Водород
Восстановление сульфатов	4H ₂ + SO ₄ ²⁻ - Si ₄ + 4H ₂ O	Сероводород
Восстановление CO ₂	4H ₂ + CO ₂ — CH ₄ + 2H ₂ O	Метан
Присоединение азота	3H ₂ + N ₂ — 2NH ₃	Аммиак
Восстановление нитратов	10H ₂ + 4HNO ₃ — 2N ₂ + 12H ₂ O	Азот

Здесь перечислены реакции образования газов в поверхностных осадках. Для анаэробных реакций необходимы восстановительные условия и наличие водорода. В морских осадках в верхней части анаэробной зоны, где содержатся сульфаты, господствуют сульфатредуцирующие бактерии. S₂⁻ (в виде HS⁻) взаимодействует с тяжелыми металлами, например железом (FeS), а при отсутствии тяжелых металлов выделяется в виде H₂S, который легко растворяется в подземных водах и на границе с аэробной зоной превращается в свободную серу под действием бактерий, окисляющих серу. Более подробно природа и последовательность аэробных и анаэробных реакций в морских осадках описаны в работе Клейпула [105].

Окислительная или восстановительная обстановка в осадках, как отмечалось в гл. 4, обычно определяется значениями E_h . Зобелл [688] исследовал 1000 образцов океанических донных осадков и установил, что значения E_h для этих осадков

ко-

леблются от +0,35 до —0,50 В, а рН — от 6,4 до 9,5. Восстановительная обстановка в осадках усиливается с глубиной и более резко выражена в тонкозернистых отложениях. В большинстве осадков, за исключением хорошо аэрируемых песков, кислород практически исчезает на глубине нескольких метров. В анаэробных условиях энтеробактерии сбраживают органическое вещество и образуют водород и углекислый газ. Зобелл [689] отмечал образование водорода при значениях Eh от —0,05 до —0,45 и рН от 5,5 до 9,8. Хотя водород образуется в широком диапазоне условий, он почти сразу же расходуется на восстановление азотистых, сернистых и кислородных соединений. При отсутствии сульфатов, например, в пресноводной обстановке происходит восстановление углекислого газа и образование метана. Клейпул [105] отмечал, что при наличии сульфатов в морских осадках метан обычно не образуется до тех пор, пока не будут восстановлены все сульфаты. Очевидно, метаногенные бактерии не выдерживают конкуренции в борьбе за водород с сульфатредуцирующими бактериями. Однако если образование метана уже началось, оно, видимо, не прекращается при дальнейшем притоке сульфатных вод. Эмери и Хогган [187] отмечали, что во впадине Санта- Барбара образование метана начинается на "глубине около 100 см от поверхности осадков. Накаи [440] наблюдал образование метана в верхнем 15-сантиметровом слое осадков двух озер Японии. По данным Уилана [656], в дельте Миссисипи образование метана начинается на глубине около 70 см от поверхности осадков, после того как концентрация сульфатов становится ниже средней (3 ммоль/л). Аммиак образуется путем восстановления N₂ и дезаминирования белков. В большинстве осадков азот с глубиной исчезает, а содержание аммиака увеличивается. Многие современные осадки характеризуются высоким содержанием серы, которая образуется за счет биохимического окисления H₂S.

Бактерии могут образовывать метан из метанола и других органических соединений, содержащих кислородные группы. Из продуктов жизнедеятельности микроорганизмов наряду с метаном были выделены следы этана и пропана. Олефины, например этилен, образуются в грибах и гниющих фруктах. Дейвис и Скуайрс [135] получили этан, этилен, пропан и пропилен при микробном сбраживании целлюлозы. Юранек [324] также наблюдал образование этана, пропана и бутана при сбраживании целлюлозы. Таким путем, вероятно, образуются тяжелые газообразные углеводороды, отмечающиеся в виде следов в составе газов современных осадков.

Вебер и Туркельтауб [646] провели широкие исследования образования газовых углеводородов в современных морских осадках СССР. Образцы современных осадков из Каспийского, Азовского и Черного морей хранились в герметически закрытых стеклянных банках в течение разного времени: от нескольких дней до 9,5 лет. В результате анализа свободного газа были обнаружены углеводороды от этана до пентана в количестве до

18 % объема газовой фазы. Эти же углеводороды были получены при разложении морских растений, таких, как *Zostera*.

Таблица 5-2

Соотношение концентраций метана и его гомологов в осадках Черного моря (скв. 380, рейс 42В, DSDP)

Отношение углеводородов (об.)	Глубина, м	
	50	1000
C_2H_6/CH_4	10-5	10-3
C_3H_8/CH_4	$0,5 \cdot 10^{-5}$	10-4
C_4H_{10}/CH_4	10-6	$0,5 \cdot 10^{-4}$
C_5H_{12}/CH_4	$0,5 \cdot 10^{-6}$	10-5

3-7

Малышек и др. [414] изучали газовые продукты процесса брожения в илах в контролируемых условиях, близких к природным. Газы, выделялись на разных стадиях реакции. Авторы отмечают, что при медленном брожении единственным углеводородом, образующимся в осадках, был метан. Опыты проводились в течение длительного времени: от нескольких месяцев до 2,5 лет. При более активном брожении в первые месяцы образовывался только метан, после чего начали появляться в небольшом количестве пропан, бутаны и пентаны. Авторы пришли к выводу, что гомологи метана образуются на поздних стадиях разложения органического вещества биохимическим путем или без участия микроорганизмов. Было отмечено также, что для образования гомологов метана более важны тип органического вещества и наличие восстановительных условий, чем общее содержание органического вещества в осадках.

В результате анализа углеводородов $C_2—C_5$ в образцах из скважины глубиной 1000 м, пробуренной в Черном море [308], было обнаружено постепенное увеличение концентрации гомологов метана (табл. 5-2). Однако хотя содержание этана на глубине 1000 м в 100 раз выше, чем в верхних слоях осадков, оно составляет не более 0,1 % содержания метана на этой глубине. Клейпул [106] определил отношение этан/метан в газе из керна, отобранного в разных океанических впадинах при глубоководном бурении. Везде обнаружено повышение концентрации этана с глубиной, происходящее, однако, с разной скоростью в зависимости от значения геотермического градиента, возраста осадков, типа органического вещества и его количества. Например, в холодном Алеутском глубоководном желобе на глубине 200 м от поверхности раздела вода—осадок отношение C_2/C_1 составляло 10-5. В южной части Красного моря, где геотермический градиент равен $7^\circ C/100$ м, отношение C_2/C_1 на такой же глубине от поверхности осадков было 10^{-3} . Пока неясно, образуются ли эти -гомологи метана абиогенным или “биогенным путем, однако предполагается первое [105].

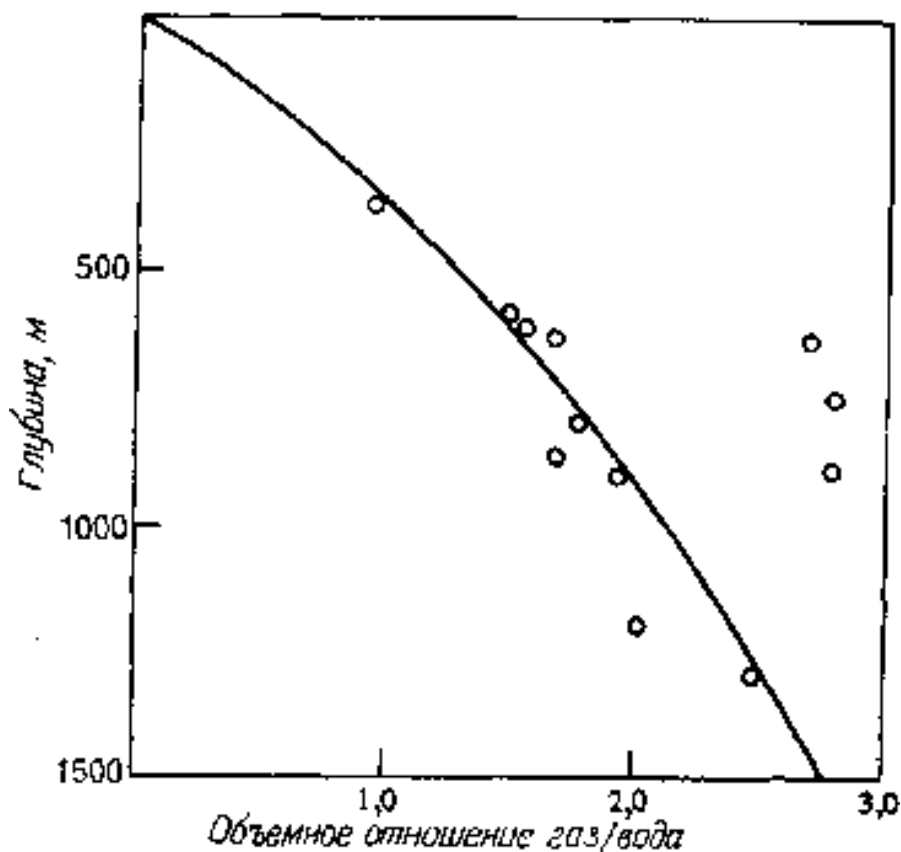


Таблица 3-7

Рис. 5-1. Кривая изменения с глубиной теоретического отношения газ/вода (по Сугисаки [587]).

Кружки соответствуют пробам из южной части газодобывающего района Канто.

Все эти наблюдения показывают, что хотя углеводороды $C_2—C_5$ и образуются на стадии диагенеза, но количество их настолько невелико, что они не представляют промышленного интереса. Метан — единственный углеводород, образующий значительные скопления в зоне диагенеза. Но даже метан образуется только там, где имеют место восстановительные условия и в поровых водах нет растворенного кислорода и сульфатов. По данным Клейпула и Каплана [108], образование биогенного метана в этих условиях, видимо, ограничено и его концентрация в поровых водах тонкозернистых осадков составляет около 10—20 ммоль/л. В некоторых тонкозернистых отложениях биохимическое образование метана может происходить от поверхности до глубины в несколько сотен метров. Скопления биогенных газов. С середины 20-х до 60-х годов основная добыча газа в Японии велась из плиоценовых и плейстоценовых отложений, в пластовых водах которых содержится растворенный метан в концентрациях, близких к насыщению. Биогенная природа этого газа была впервые установлена Накая [440] и Сугисаки [587]. Месторождения такого типа подробно описаны в работе Марседена и Каваи [416]. Этот газ содержит 90—97 % CH_4 , 1—8 % CO_2 , 0,5—3 % N_2 и менее 0,01 % C_2H_6 . Его добывают из минерализованных вод хорошо проницаемых песков или гравийников впадин морских или лагунных частей осадочных бассейнов. Атмосферные воды в верхней части структур ограничивают область распространения минерализованных вод проницаемыми

слоями нижней части структур. Мощность продуктивных горизонтов составляет от 10 до 40 м, пористость 30 % и проницаемость от нескольких до 50 Д. Для промышленной добычи газа необходима высокая проницаемость пластов, так как отношение газа к воде колеблется от 0,5 в верхних зонах до 2,7 в глубоких зонах и пластовые давления обычно низкие. Продуктивные горизонты встречаются до глубины 2000 м, но основная добыча газа ведется с глубин менее 1000 м.

На рис. 5-1 видно, что отношения газ/вода очень близки к максимальной растворимости метана при данных пластовых температурах и давлениях. Кривая на этом рисунке ^{Глава 3} ¹⁰⁵ показывает теоретическое изменение с глубиной отношения объема газа к объему воды, а кружки ^{Таблица 3.7} соответствуют образцам из южной части газоносной области KaNfo [587]. Содержание газа в воде на глубине около 1000 м составляет 2 м³/кл. Соленость вод увеличивается от 2 г/л на глубине 150 м до 34 г/л на глубине 1500 м. Сульфаты отсутствуют, что является одним из условий для образования метана.

Необычный биогенный метан обнаружен в озере Киву, одном из африканских рифтовых озер. В глубоководной части озера содержится около 50 км³ метана. Определение изотопного состава углерода показывает, что метан образовался путем биохимического восстановления CO₂, источником которого были локальные вулканические выделения. Максимальная концентрация метана 0,37 м³/кл.

По данным Колмана [114], определенный радиоуглеродным методом абсолютный возраст газа из 22 скважин, пробуренных в отложениях ледникового происхождения в бассейне Иллинойс, менее 40 000 лет. Источником этого газа (метан) является биохимическое разложение органического вещества осадков.

Гидраты метана. Гидраты газов — это кристаллические соединения, в которых кристаллическая решетка воды, характерная для льда, расширена и содержит полости, заполненные молекулами газов. Это твердые вещества, по внешнему виду похо-

Длина молекулы 203а, 10 ⁻¹⁰ м	Молекулярное соотношение СН ₄ /Н ₂ О
4	CH ₄ ; H ₂ S 8/46 (CH ₄ · 5,75 Н ₂ О)
5	CO ₂
6	C ₂ H ₆ 6/46 (C ₂ H ₆ · 7,66 Н ₂ О)
7	C ₃ H ₈ ; i-C ₄ H ₁₀ 8/136 (C ₃ H ₈ · 17 Н ₂ О)

Таблица 3-7

Рис. 5-2. Связь между структурой гидрата и соотношением количества молекул газа и воды в его элементарной ячейке.

жие на мокрый снег, существующие при температурах выше и ниже точки замерзания воды в особых условиях температур и давлений. Молекулы воды образуют элементарные ячейки двух типов (более подробно эти структуры описаны в работе Хит-чона [272]). Малая структурная ячейка состоит из 46 молекул воды, удерживающих до 8 молекул метана. Кроме метана эта структурная ячейка может включать молекулы H₂S, CO₂ и C₂H₆. Более крупная элементарная ячейка состоит из 136 молекул воды. Она может включать молекулы таких газов, как пропан и изобутан. Только упомянутые газовые углеводороды могут образовывать гидраты. Молекулы пентанов и «-бутана для этого слишком велики. На рис. 5-2 показана связь между размером молекул газов и количественным соотношением молекул газа и воды в гидратах. При полном заполнении ячеек метаном в одном кубическом метре гидрата при стандартных температуре и давлении будет содержаться около 172 м³ метана. Требин и др. [620] установили, что гидраты образуются даже при заполнении метаном только трети всех ячеек, что составляет около 60 м³ метана на кубический метр гидрата при стандартных условиях. Формула гидрата метана при полном заполнении структурных ячеек молекулами метана следующая: CH₄ · 5,75 H₂O. Как показали измерения, на одну молекулу метана в гидратах обычно приходится 6—7 молекул воды.

На рис. 5-3 показана ГР-диаграмма образования гидратов метана и газа с плотностью 0,6 г/см³ [334]. Гидраты образуются при повышении давления и разрушаются при повышении температуры.

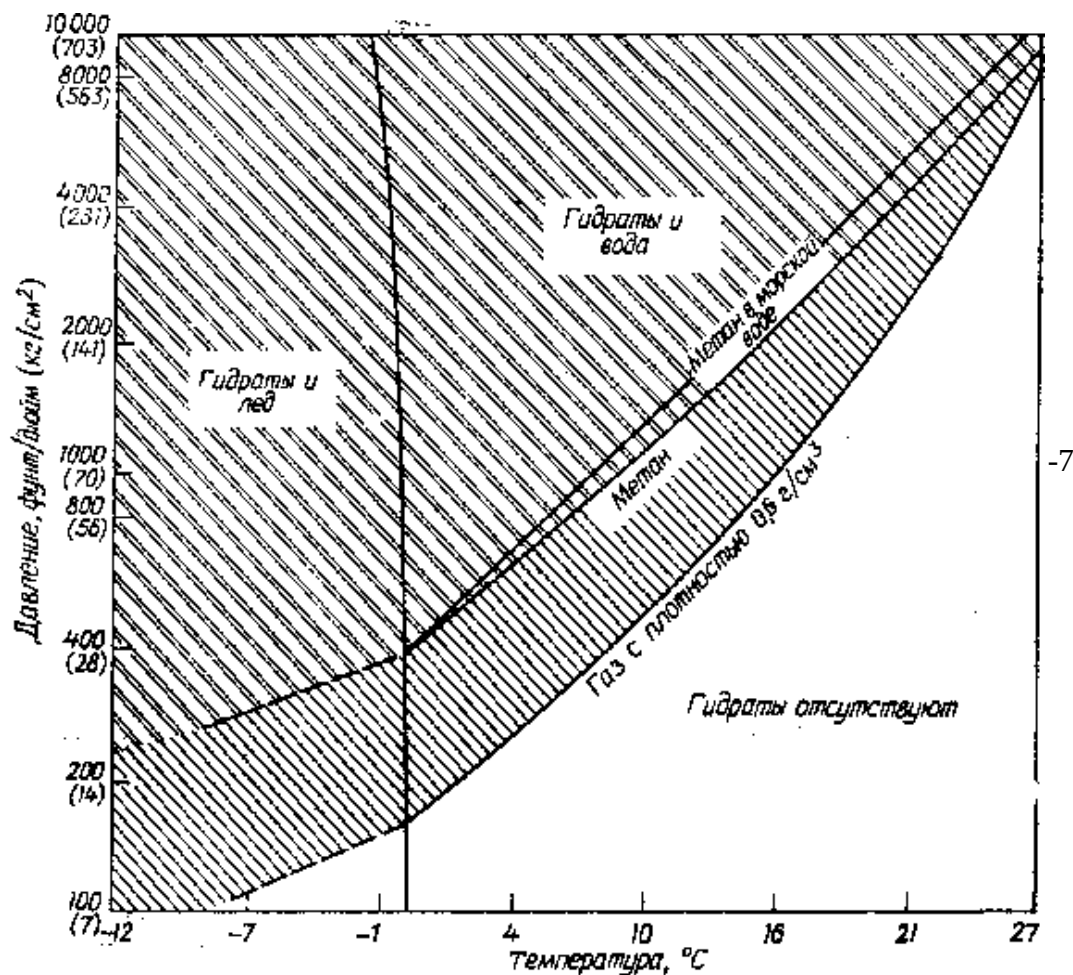


Рис. 5-3. РТ-диаграмма образования гидратов газа.
Использованы данные Каца и др. [334].

При нормальном градиенте давления гидрат метана образуется под слоем многолетней мерзлоты мощностью около 274 м, если в осадках содержится достаточное количество метана. На континентальных окраинах, где температуры на дне океана составляют около 2°C , гидрат метана может образоваться в поверхностных осадках при высоте столба воды около 335 м. Смешанные гидраты (метан плюс другие газы, указанные на рис. 5-2: этан, пропан, изобутан, углекислый газ и сероводород) образуются при более низком давлении, чем чистые гидраты метана. При температуре $4,4^{\circ}\text{C}$ для образования гидрата газа с плотностью $0,6 \text{ г/см}^3$ требуется давление $17,6 \text{ кг/см}^2$ (абсолютное), а для образования гидрата метана — $42,2 \text{ кг/см}^2$. Повышение солености воды снижает температуру гидратообразования, причем этот эффект выражен сильнее при высоких температурах. На рис. 5-3 пунктирной линией показана граница образования гидрата метана с морской водой.

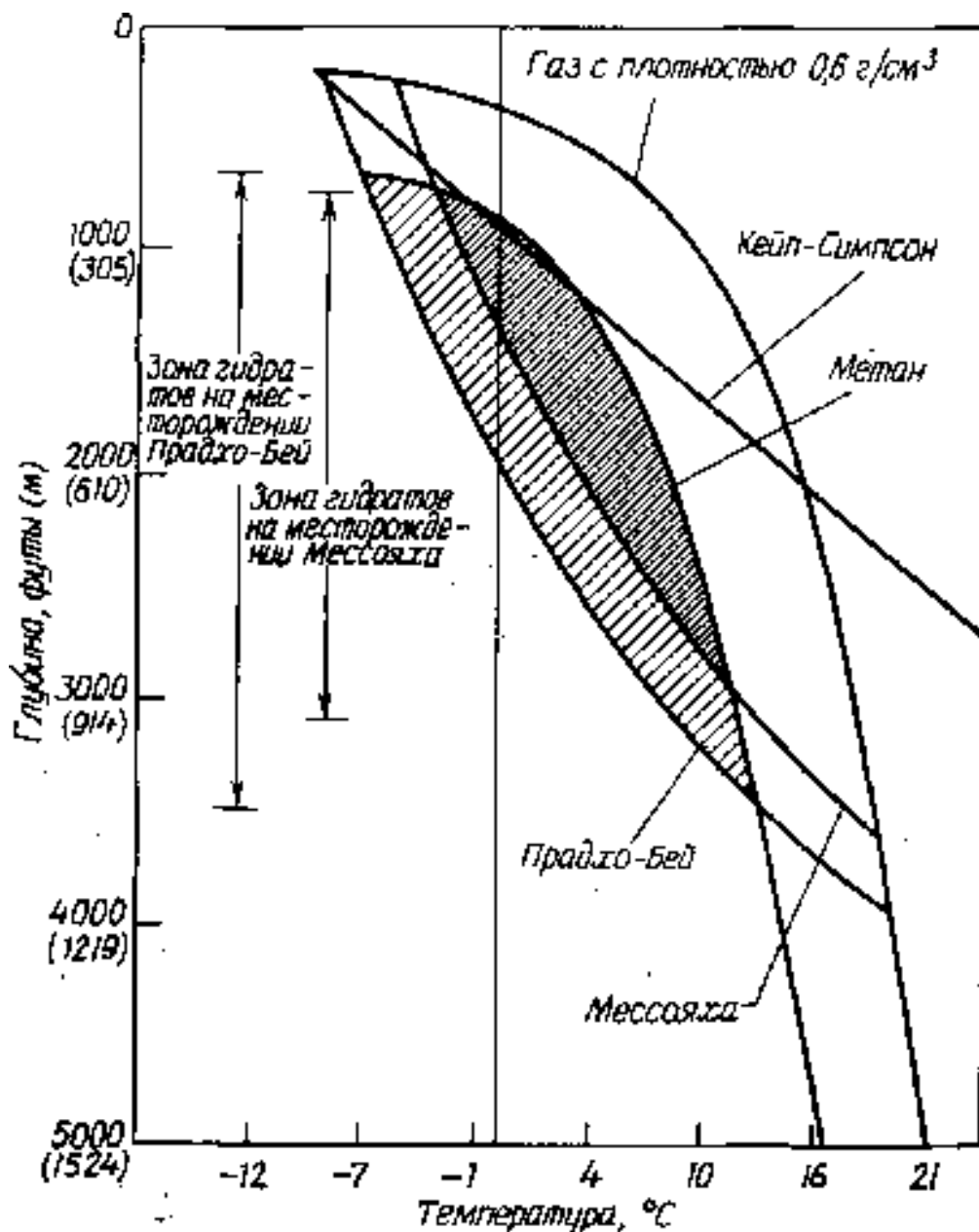


Рис. 5-4. Кривые изменения температуры с глубиной, позволяющие предсказать глубину распространения и мощность зоны газогидратов.

В зоне многолетней мерзлоты геотермический градиент ниже, чем в более глубоких частях разрезов месторождений Мессояха и Прадхо-Бей. Используются данные Холдера и др. [278J и Макогона и др. [413].

Так как давление, необходимое для образования гидратов газов, растет логарифмически при линейном повышении температуры, очевидно, что в большинстве осадочных бассейнов гидраты будут разрушаться при температурах 21—27°C, так как давление при этих температурах недостаточно высоко для их сохранения. В связи с этим граница зоны гидратообразования должна проходить на глубине около 1500 м.

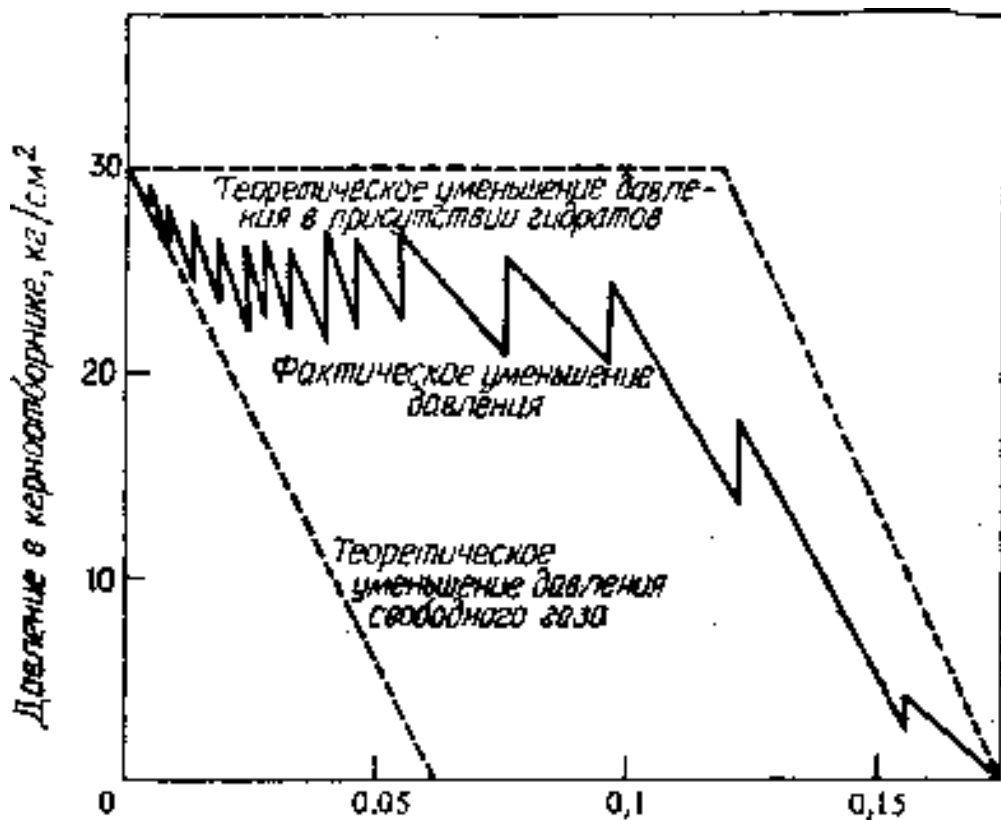
Кац [333] построил кривые температура—глубина образования гидратов газов, позволяющие предсказать глубины зоны гидратообразования (рис. 5-4). На рис. 5-4 показаны кривые для метана и газа с плотностью 0,6 г/см³ при градиенте гидростатического давления ~0,1 кг/(см²·м) (эффект повышения солености не учитывается). Чтобы определить глубины зоны гидратообразования,

необходимо знать величину геотермического градиента и глубину распространения многолетней мерзлоты, если бурение проводится в районах с многолетней мерзлотой, 13*

или температуры на дне моря при бурении в море. При постоянной величине геотермического градиента зависимость температура—глубина выражается прямой линией, как для области Кейп-Симпсон на рис. 5-4. Мощность зоны образования гидратов метана здесь составляет несколько сотен футов, в то время как мощность зоны гидратов газа с плотностью 0,6 г/см³ должна достигать ~580 м. В районах с высокими геотермическими градиентами мощность зоны гидратообразования будет меньше, чем в районах с низкими геотермическими градиентами. Для более точного определения максимальной мощности потенциальной зоны гидратообразования необходимо знать пластовые температуры. При построении кривых на рис. 5-4 использованы температурные данные по месторождениям Прадхо-Бей [278] и Мессояха [413]. В первом случае слой многолетней мерзлоты распространяется до глубины около 600 м. Потенциальная зона гидратообразования частично совпадает с зоной многолетней мерзлоты; и находился в интервале глубин приблизительно 200—1070 м. Зона гидратов газа с плотностью 0,6 г/см³ распространялась бы до глубины более 1200 м. На месторождении Мессояха зона гидратообразования находится на глубинах 350—870 м. Если бы нижняя граница слоя многолетней мерзлоты проходила на глубине около 900 м, кривые геотермических градиентов были бы сдвинуты вниз, но все же пересекали бы кривые образования гидратов газов на глубине менее 1500 м.

В приповерхностных уплотненных илах, содержащих 40—70 % воды, гидраты образуются на биогенного газа. Поровая вода при этом переходит в связанное состояние. Метан любого происхождения, мигрирующий в эту зону, может образовывать гидраты, если его концентрация при данных температурах и давлениях обеспечивает насыщение структурных ячеек молекул воды газом. При дальнейшей аккумуляции илов, содержащих метан, образование гидратов будет продолжаться до тех пор, пока нижняя граница зоны гидратообразования не достигнет температуры, при которой начинается его разложение и превращение в студенистый ил. Хедберг [265] высказал предположение, что разрушение гидратов в основании зоны гидратов может вызывать образование глиняных диапировых структур, грязевых вулканов и других явлений, связанных с избыточным давлением. Советские геологи наблюдали давления до 7000 кг/см² при разрушении гидратов метана в замкнутых системах.

Охлаждение земной коры в ледниковые эпохи могло приводить к образованию мощных слоев многолетней мерзлоты и газогидратов, которые исчезли в теплые межледниковые периоды. > Макогон и др. [412] указывают на уменьшение площади распространения многолетней мерзлоты в Западной и Восточной Сибири. В прошлом она была гораздо больше. Они считают, что



''' Количество образующегося газа, м³

Рис. 5-5. Метод обнаружения гидратов в керне, отобранном с сохранением пластового давления.

здесь могут быть обнаружены крупные залежи газа, образовавшиеся в результате разрушения гидратов.

Присутствие гидратов можно обнаружить по сейсмическим данным и по изменению механической скорости проходки скважин, но для подтверждения этого необходим отбор образцов с по* мощью устройства, обеспечивающего сохранение пластового давления. По мнению Столла и др. [584], на присутствие гидратов газов в глубоководных океанических осадках указывает тот факт, что сейсмические отражательные горизонты повторяют рельеф поверхности дна, а не следуют плоскостям напластования. В опытах Столла образование твердого кристаллического гидрата вызывало увеличение скорости прохождения сейсмических волн от 1,85 до 2,69 км/с. При бурении скважин по Проекту глубоководного бурения DSDP было отмечено заметное уменьшение механической скорости проходки (от менее 1 до 5—6 мин/м) в тех случаях, когда в осадках встречались кристаллогидраты.

Нижняя граница зоны гидратов обычно хорошо выражена на сейсмических записях благодаря резкому уменьшению скорости сейсмических волн от ~3 км/с до 0,5 и даже 0,2 км/с. Иногда появляется «яркое пятно», указывающее на присутствие свободного газа ниже зоны гидратов.

Над соляными куполами мощность зоны гидратов может уменьшаться вдвое вследствие высокой теплопроводности солей.

Гидраты, образующиеся в барокамерах во время лабораторных опытов, обычно разлагаются при повышении температуры и периодическом удалении газа для предотвращения повышения давления. Этот метод можно применять, для подтверждения присутствия гидратов в пластах. С этой целью используют уст-

ройство для отбора керна с сохранением пластового давления. При извлечении этого устройства на поверхность манометром измеряют давление внутри его, а когда оно разогреется, выпускают наружу небольшое количество газа. Если в керне содержится только свободный газ, уменьшение давления будет происходить приблизительно так, как показано на рис. 5-5. Если присутствует гидрат газа и газ удаляется с такой же скоростью, с которой образуется свободный газ при разложении гидрата, давление не изменяется (пунктирная линия в верхней части рис. 5-5) до тех пор, пока не произойдет полное разложение гидрата, после чего наблюдается нормальное уменьшение давления. При периодическом¹¹¹ выпуске газа давление изменяется так, как показывает зигзагообразная линия на рис. 5-5. После удаления небольшого количества газа давление понижается. Если клапан закрыт, то через достаточно длительный отрезок времени восстанавливается первоначальное давление 30 кг/см². Обычно нагрев контролируется, чтобы повышение температуры происходило постепенно и газогидрат разлагался не слишком быстро. Таким образом, дополнительный газ будет удаляться до того, как давление достигнет 30 кг/см². Повышение давления почти до теоретического давления гидратообразования каждый раз, когда закрывают клапан, подтверждает присутствие гидрата.

Газогидраты вызывали интерес у многих специалистов, потому что один и тот же резервуар может содержать в шесть раз больше газа в гидратном состоянии, чем в свободном. Однако эта цифра быстро уменьшается с глубиной, потому что, как отмечалось выше, при погружении осадочных отложений свободный газ сильно сжимается. Отношение количества газа в гидратной форме к количеству газа в свободном состоянии, которое может присутствовать в резервуаре данного размера, уменьшается от 6 на глубине около 270 м до 2 на глубине 760 м и 1,25 на глубине около 1200 м при нормальном гидростатическом градиенте и геотермическом градиенте 2,7°C/100 м.

Когда советские ученые впервые обнаружили в Сибири обширные газогидратные залежи, они оценили их запасы приблизительно в $15 \cdot 10^{12}$ м³. Однако было трудно разработать экономически выгодный способ добычи гидратного газа. Разложение > гидратов с помощью растворов солей и метилового спирта дало недостаточно удовлетворительные результаты. При таянии гидратов вокруг ствола скважины твердое кристаллическое вещество превращается в студенистую массу, которая может повредить обсадные трубы. Необходимо использовать хорошо изолированные обсадные трубы небольшого диаметра для всего интервала гидратов и иметь соответствующее оборудование для предотвращения выбросов даже на эксплуатационных скважинах. Кроме того, бурильщики должны быть готовы к возможному повышению давления газа у нижней границы зоны гидратов. Технология бурения и оптимального извлечения газа из газогидратных залежей разработана настолько плохо, что пока от них больше вреда, чем пользы.

Байли и [58] описывают опыт бурения компании Imperial Oil Ltd. в зоне газогидратов в дельте Маккензи. Зоны гидратов могут быть обнаружены с помощью различных методов каротажа. При наличии гидратов в осадочных породах в буровом растворе значительно повышается

общее содержание газа, кривые акустического каротажа показывают увеличение скорости звуковых волн, индукционный каротаж обнаруживает высокое электрическое сопротивление пород, и кривая естественного потенциала мало отличается от кривой для водоносных горизонтов со свободным газом.

Измерение давления при опробовании пластов в одной из зон гидратов показало, что в периоды закрытия скважин пластовое давление равномерно повышается (как на рис. 5-5). Байли и Дик [58] пришли к выводу, что при обычных методах заканчивания скважин и добычи вряд ли можно ожидать значительной скорости образования газогидрата, учитывая количество тепла, необходимое для разрушения гидратов, и объем выделяющейся воды. Они полагают, что бурение в зонах газогидратов может проходить без осложнений при использовании холодного раствора и контроле за механической скоростью проходки. Они рекомендуют применять обсадные трубы, чтобы свести до минимума насыщение газом бурового раствора.

Образование гидратов может привести к увеличению плотности нефтей в некоторых залежах вследствие удаления газовой фазы. Холдер и др. [278] показали, что нефть может быть лишена легких компонентов, если она находится в контакте с водой при низкой температуре и высоком давлении. Они полагают, что некоторые нефти Аляски, залежи которых расположены на небольшой глубине, лишились углеводородов от метана до изобутана вследствие образования гидратов.

КАТАГЕНЕЗ

Наибольшее количество компонентов природного газа образуется на стадии катагенеза. Повышение температуры при погружении осадочных пород приводит к постепенному удалению из органического вещества водорода, азота, кислорода и серы

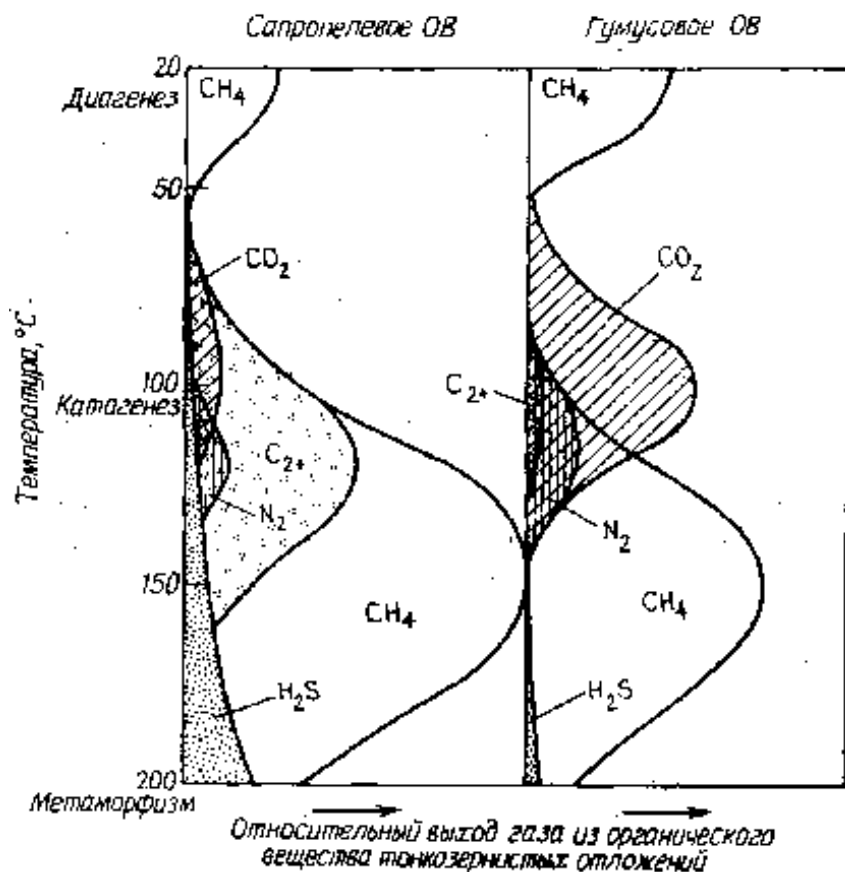


Рис. 5-6. Кривые образования газов в зависимости от глубины в осадочном разрезе.

C₂₊ — гомологи метана в газовой фазе. Азот первоначально присутствует в форме NH₃,

в виде углеводов, аммиака, углекислого газа, воды и сероводорода. В конечном счете в тонкозернистых породах остается только углерод в форме графита, подобный тому, который встречается в очень древних метаморфизованных породах. Скорости образования различных компонентов природного газа отчасти определяют их распространение в разрезе и по площади бассейна. Последнее также зависит от миграционной способности различных компонентов природного газа. На рис. 5-6 схематически показаны температурные границы образования различных газов в осадочном разрезе при нормальном геотермическом градиенте $\sim 3^\circ\text{C}/100\text{ м}$. При очень высоком геотермическом градиенте эти газы будут образовываться при более высоких температурах за более короткое время и наоборот. Кривые на рис. 5-6 дают самое общее представление об относительных объемах различных газов, генерируемых сапропелевым (аморфное и травянистое) и гумусовым (древесное и углистое) органическим веществом, отлагающимся в субаквальной (морской или щеморской) обстановке. Считается, что биогенный метан* образовавшийся на стадии диагенеза, составляет около 10% всего метана, образующегося в осадочных отложениях при температурах до 200°C (см. гл. 4). В разных обстановках осадконакопления образуется разное количество газа. Залежи биогенного метана встречаются в основном в песчано-

глинистых толщах с высоким содержанием органического вещества континентального происхождения и менее распространены в карбонатно-эвапоритовых толщах, богатых органическим веществом морского или озерного происхождения [494, 472]. Поливанова [472] объясняет это различие подавлением активности метанообразующих бактерий в обстановке аккумуляции эвапоритов.

На рис. 5-6 не показано, какое количество CO_2 , N_2 и H_2S образуется на стадии диагенеза, потому что эти газы вступают в различные биохимические и химические реакции и почти не сохраняются в свободной форме. Некоторые крупные залежи серы ^{Глада 5} 1141 сформировались в результате окисления диагенетического сероводорода.

На стадии катагенеза аморфное сапропелевое органическое вещество генерирует почти такое же количество углеводородного газа, как и гумусовое вещество. Однако часть нефти, ранее образовавшейся в сапропелевых материнских породах, также превращается в углеводородный газ [257]. Поэтому общий выход газа из сапропелевого материнского вещества в 1,5—2 раза превышает выход газа из гумусового вещества в зависимости от количества остающейся нефти и легкости ее превращения в газ.

Гумусовое материнское вещество является основным источником CO_2 органического происхождения в осадочных породах. Меловая формация Менвилл в Западно-Канадском бассейне содержит гумусовое органическое вещество, дающее высокий выход CO_2 . Происхождение других газов, показанных на рис. 5-6, рассматривается в следующих разделах.

Азот. Значительная часть азота, содержащегося в белковом веществе, превращается в аммиак, который растворяется в поровых водах и адсорбируется глинами на стадии диагенеза [73]. Хэйр [255] отмечает, что отношение количества аммиака к общему количеству гидролизующихся аминокислот в осадках желоба Кариакко увеличивается от 2 : 1 в приповерхностных слоях до 10:1 на глубине 110 м от поверхности осадков. Аммиак образуется также на стадии катагенеза в результате термokatалитического крекинга органического вещества. Считается, что часть этого растворенного и адсорбированного аммиака превращается в азот при взаимодействии с окислами тяжелых металлов или водами атмосферного происхождения, содержащими растворенный кислород. По данным Гусевой и Файнгерш [247], и красноцветных отложениях Центрально-Европейского и Чусарысуйского нефтегазоносных бассейнов имеются залежи природных газов, содержащие более 90% азота. В обоих бат'ймах азотные

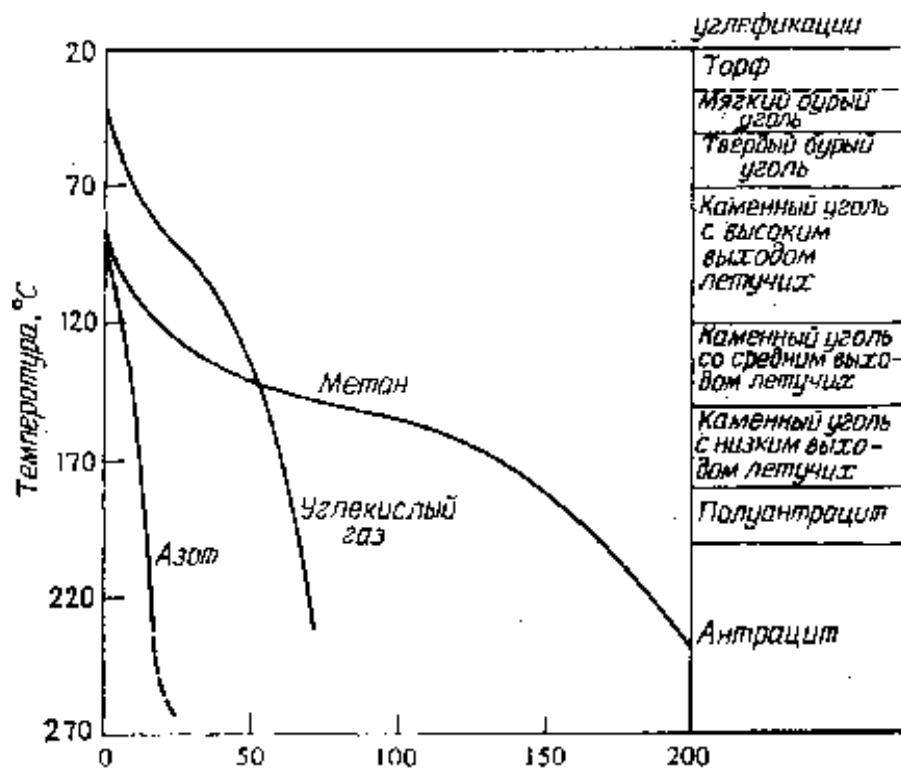


Рис. 5-7. Расчетные кривые образования газов из угля в ходе

углефикации.

Использованы данные Карвейля [332].

газы встречаются главным образом в красноцветных отложениях каменноугольного, пермского и триасового возраста, перекрытых мощной соленосной толщей. Авторы полагают, что азот мог об*разоваться в результате взаимодействия окиси железа с азотистыми органическими соединениями

В Северном море у берегов ФРГ богатые азотом природные газы также приурочены к красноцветным породам нижней перми, перекрытым мощными соленосными отложениями цехштейна* Люц и др. [392] связывают их образование с процессами угле-фикации в подстилающей угленосной свите каменноугольного возраста и термическим изменением рассеянных азотистых органических соединений в глинах.

Гец [227] считает, что богатые азотом природные газы этого района указывают на возможность присутствия поблизости гораздо более крупных залежей метана. Он отмечает, что во время созревания и дегазации угля метан и аммиак выделяются в объемном отношении 80:15. При окислении аммиака окисью железа образуется азот, который должен мигрировать дальше, чем метан, вследствие меньшего размера N_2 молекул.

Исследование образования природного газа при катагенезе углистого вещества показывает, что азот начинает выделяться (в виде NH_3) к концу стадии каменных углей с высоким выходом летучих. На рис. 5-7 показаны количества азота, углекислого газа и метана, образующиеся во время углефикации, рассчитанные по данным Карвейля [332], Юнтгена и Клейна [323] и других исследователей, на которых ссылаются эти авторы. Соотношение объемов метана, углекислого газа и азота, выделяющихся на стадиях углефикации от торфа до полуантрацита, составляет приблизительно 10:4:1. Вероятно, примерно в таком же соотношении эти газы выделяются из органического вещества континентального происхождения, отлагающегося в морских бассейнах.

Часть азота может образоваться в результате высокотемпературного разложения сравнительно устойчивых гетероциклических азотистых органических соединений при метаморфизме осадочных пород. Клейн и Юнтген [347] нагревали образцы углей разной степени углефикации и измеряли количество выделяющегося N_2 . Они установили, что энергия активации, необходимая для выделения азота, увеличивается от 39 ккал/моль для каменного угля с высоким выходом летучих до 50 ккал/моль для антрацита. Как отмечалось в гл. 4, увеличение энергии активации означает, что в более измененном угле связи между атомами более прочны и для их разрыва требуются более высокие температуры. Интересным результатом этих исследований является обнаружение двух максимумов выделения азота: первый предшествует выделению H_2S , которое начинается при температурах 130—150°C, второй наблюдается при более высоких температурах. Юнтген и Клейн объясняют это тем, что менее устойчивые азотистые соединения, производные парафинов и циклопарафинов, разлагаются сравнительно рано, в то время как для разрыва связей азота в гетероциклах требуются очень высокие температуры. Это значит, что менее устойчивые азотистые соединения разлагаются на стадии катагенеза, а более устойчивые — на стадии метаморфизма осадочных пород при температурах выше 200°C.

Источником азота может быть дегазация пород фундамента. Об этом свидетельствует высокое содержание азота в газах, окклюдированных в магматических породах, и повышение содержания азота в некоторых газовых залежах по мере приближения к кристаллическому основанию [47]. Петерсилье и др. [461] обнаружили от 21 до 40 % N₂ и от 0,6 до 3,7 % гелия в газах из скважин, пробуренных в ультраосновных породах Кольского полуострова. Часто наблюдаемое совместное присутствие азота и гелия в природном газе указывает на глубинное происхождение части азота.

Аргон — инертный компонент атмосферного воздуха, легко определяемый количественно. Поэтому по соотношению азота и аргона в подземных газах можно установить, какое количество азота атмосферного происхождения содержится в осадочных породах. Анализы показали, что в большинстве случаев величина отношения N₂/Ar в подземных газах гораздо выше, чем в атмосферном воздухе, и, следовательно, они содержат мало азота атмосферного происхождения. Цартман и др. [680] провели детальное исследование изотопного состава природных газов и пришли к выводу, что лишь небольшая часть азота в залежах природного газа имеет атмосферное происхождение.

Углекислый газ. Несколько беспорядочное распределение углекислого газа в осадочном разрезе обусловлено рядом факторов, в том числе многообразием его источников, высокой растворимостью в пластовых флюидах и большой химической активностью. Растворимость CO₂ в пластовых водах увеличивается с повышением давления. При давлении 1 атм и температуре 20°C в одном объеме воды растворяется приблизительно один объем CO₂. При давлении 300 атм и температуре 100°C (что эквивалентно глубине около 3000 м от поверхности осадков) в одном объеме воды может раствориться 30 объемов CO₂.

Главным источником CO₂ в осадочных отложениях является органическое вещество, содержащее кислородные функциональные группы. При его термokatалитическом разложении образуются CO и H₂O. Декарбонизация (удаление групп COOH) происходит в основном на стадии диагенеза, но значительная часть образующегося при этом CO₂ поглощается микро^ организмами или растворяется в воде в виде HCO₃⁻. Макси^

мумы образования CO₂ на рис. 5-6 связаны главным образом с удалением карбонильных C=O, метоксильных —OCH₃, фенольных гидроксильных —OH и других кислородных групп на стадии катагенеза. Главным органическим источником CO₂ является гумусовое вещество континентального происхождения. Во время углефикации от стадии бурого угля до стадии антрацита из 1 кг угля выделяется до 75 л CO₂ [332].

Выщелачивание CaCO₃

Растворение CaCO₃ в подземных водах может быть выражено уравнением



Произведение активностей (aCa²⁺) * (aCO₃²⁻) является константой равновесия при данных температурах и давлениях. В поровой воде CO₃²⁻ взаимодействует с

H⁺ с образованием HCO⁻. Это снижает активность CO₃-и способствует дальнейшему растворению CaCO₃.

При высоких давлениях на больших глубинах повышается парциальное давление CO₂, что приводит к увеличению концентрации H⁺ в результате следующей реакции:



Происходит дальнейшее взаимодействие CO₂ с H⁺ и растворение CaCO₃. Этот процесс заканчивается, когда концентрация CaCO₃ в поровой воде достигает насыщения при данных давлении, температуре и парциальном давлении CO₂. Если концентрация CaCO₃ не достигает насыщения, как в некоторых водах атмосферного происхождения, выщелачивание его продолжается и приводит к образованию огромных полостей в карбонатных породах.

Часть CO₂, присутствующего в глубоко погруженных карбонатных коллекторах в зоне высоких температур, видимо, образовалась неорганическим путем в результате термического разложения карбонатов. Ранее проводившиеся эксперименты по нагреву чистого карбоната кальция показали, что для образования заметного количества CO₂ необходимы более высокие температуры, чем те, которые имеют место в осадочных бассейнах. Однако Джерманн и Эйрс [225] установили, что при температуре 98°C в известняках со следами глинозема, магнезия, железа, марганца и кремнезема образуется в 8—17 раз больше CO₂, чем в чистом кальците. Эти опыты проводились в присутствии воды. На основании полученных данных экспериментаторы пришли к выводу, что термическое разложение карбоната кальция, содержащего примесь других веществ, может быть источником значительной части CO₂ в природных газах.

Киссин и Пахомов [346] показали, что из влажных доломитизированных известняков CO₂ начинает выделяться при 75°C. Выход CO₂ при температурах 75, 150 и 245°C составил соответственно 0,004; 0,13; 1,2 г/кг. При дальнейших экспериментах Киссин и Пахомов обнаружили, что CO₂ образуется в результате высокотемпературного гидролиза всего ряда пород, содержащих карбонатные минералы. В присутствии магнезия скорость реакции была выше. Исследователи пришли к выводу, что наиболее интенсивное образование CO₂ происходит там, где имеются породы или подземные воды морского происхождения. Как показали исследования природных образцов, наибольшее увеличение количества CO₂ за счет разложения CaCO₃ наблюдается при температурах около 150°C.

Высокие температуры связаны с глубоким погружением осадочных отложений или с магматическими интрузиями. Миллер [426] рассчитал, что если магматическая дайка мощностью 9,75 м с температурой 1300°C внедряется в карбонатные породы, последние в течение года должны прогреться до 100°C в толще мощностью около 8 м, прилегающей к дайке. Этот расчет основан только на данных о теплопроводности пород и не учитывает переноса тепла выделяющимися парами и жидкостями.

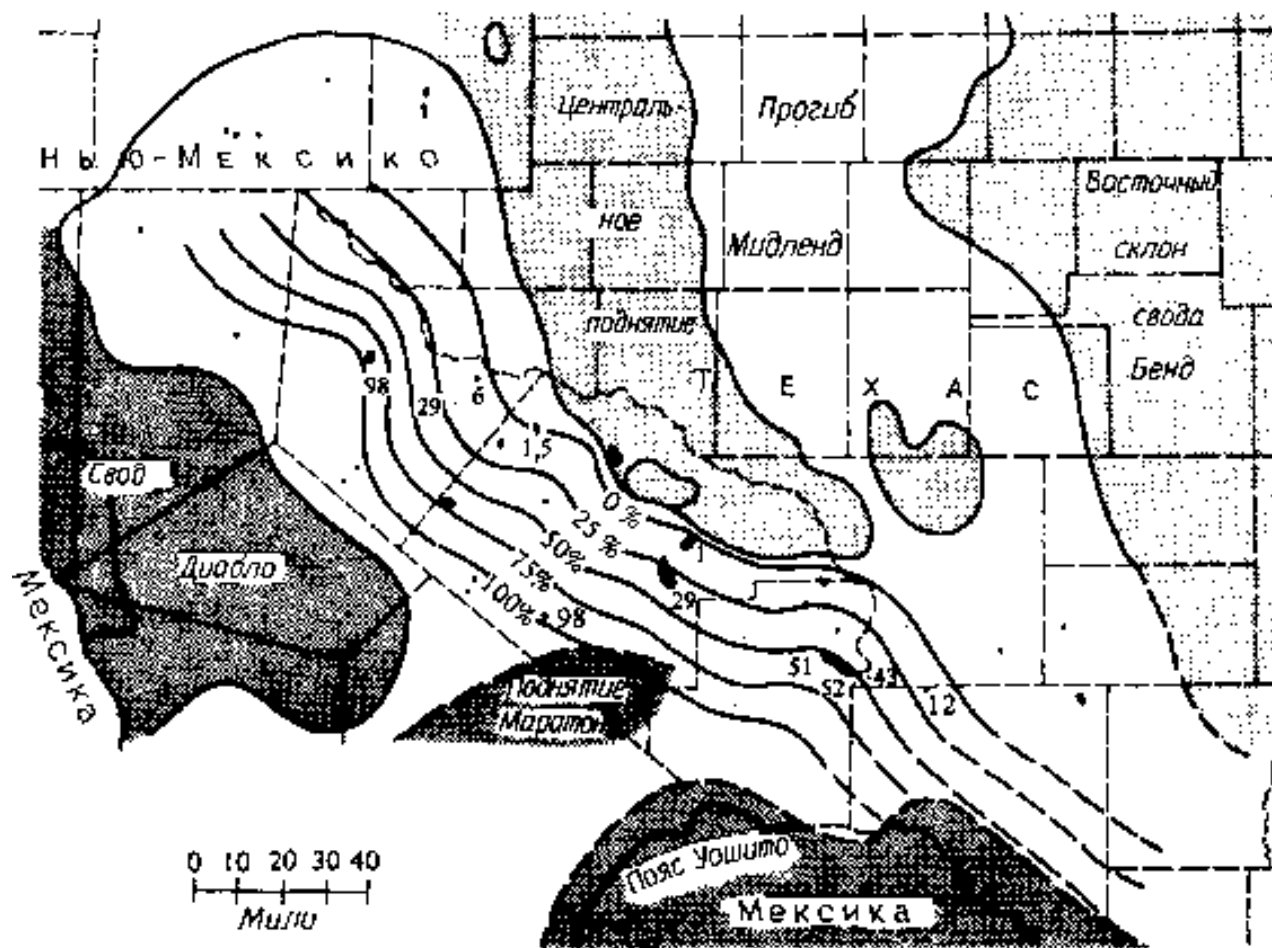


Рис. 5-8. Изолинии процентного содержания CO_2 в газах формации Элленбергер в бассейне Делавэр — Вал-Верде, штаты Нью-Мексико и Техас, по Холмкуэсту [282].

Холмкуэст [282] рассмотрел возможную связь между образованием CO_2 и высокотемпературными магматическими интрузиями в бассейне Делавэр—Вал-Верде на территории штатов Нью-Мексико и Техас. На рис. 5-8 показано изменение концентрации CO_2 в газах из кембрийско-ордовикских доломитов Элленбергер. Самая высокая концентрация CO_2 в газах этих отложений обнаружена вблизи магматической интрузии свода Дабло и поднятия Маратон. Содержание CO_2 уменьшается от района кайнозойской магматической активности к центральному поднятию бассейна, где CO_2 вообще отсутствует. Концентрация CO_2 уменьшается кверху по мере удаления от доломитов Элленбергер, а также в горизонтальном направлении с удалением от интрузии. В табл. 5-3 приведены данные о концентрации CO_2 в газах некоторых месторождений рассматриваемого района. Высокая концентрация CO_2 наблюдается в них вблизи фундамента; выше по разрезу содержание CO_2 сильно уменьшается [200].

Температуры в глубоких частях осадочных бассейнов достаточно высоки для образования CO_2 из карбонатных пород без дополнительного тепла магматических интрузий. Коломбо и др. [118] исследовали состав газов многопластовой газовой залежи

Увеличение концентрации CO_2 в природных газах бассейна Делавэр—Вал-Верде (западный Техас) по мере Приближения к фундаменту

Возраст пород	Содержание CO ₂ в природных газах месторождений. %			
	Элсинор	Тойа	Браун-Бассет	Пакетт
ГГенсильваний			0,2	
Девон	45			3
Силур		я 7	3	
Кембрий—ордовик	100	98	50	40

Таблица 5-3

на юге Италии. Разрез представлен чередованием песчаных и глинистых слоев плиоценового возраста, залегающих на карбонатном основании. Содержание CO₂ в газах ряда продуктивных горизонтов в 1,5-километровом интервале разреза в среднем меньше 1 %. В газоносном песчанике ниже этого интервала, местами несогласно залегающем на подстилающем известняке, газ содержит от 51 до 98 % CO₂.

Сероводород. Сероводород H₂S — самый смертоносный газ, образующийся в большом количестве в природных условиях. Присутствие его в воздухе в концентрации всего 0,1 об.% вызывает паралич дыхательных путей и смерть от удушья. Хотя обоняние позволяет обнаруживать сероводород в воздухе при концентрации всего в несколько' частей на миллион, присутствие газа притупляет это чувство, и люди бывают поражены им прежде, чем поймут, в чем дело. Сероводород вызывает сильную коррозию и водородную хрупкость бурильных труб и трубопроводов. Поэтому при бурении на газ, богатый сероводородом, и для транспортировки его следует использовать трубы из высокоуглеродистой стали.

Большое количество H₂S образуется в результате восстановления сульфатов бактериями в приповерхностных осадках. Сероводород обладает такой высокой растворимостью и химической активностью, что практически весь превращается в свободную серу, сульфиды металлов или сернистые органические соединения. При температуре 20°C и давлении 1 атм в одном объеме воды растворяется 2,6 объема сероводорода, что более чем вдвое превышает растворимость CO₂. Огромные залежи серы, связанные с соляными куполами в районе побережья Мексиканского залива в США, образовались в результате окисления биогенного H₂S [599]. Однако в природном газе доля биогенного H₂S ничтожна по сравнению с H₂S иного происхождения.

Источником сероводорода в залежах является термическое изменение сернистых органических соединений в материнских породах и коллекторах и термокаталитическое восстановление сульфатов в пластовых водах на контакте с углеводородами залежей [373, 453]. Однако эти процессы становятся интенсивными только при температурах около 100°C. Сероводород образуется последним из числа других компонентов природного газа и часто встречается вместе с метаном в самых глубоких частях осадочных бассейнов. Наибольшее количество H₂S содержится в карбонатных коллекторах. В табл. 5-4 перечислены месторождения природных газов, в составе которых содержится более 5 % H₂S [373]. Причины более высокого содержания H₂S в карбонатных

коллекторах по сравнению с песчаными следующие: 1) сапропелевый кероген карбонатных материнских пород генерирует больше H_2S , чем гумусовый кероген глин; 2) карбонатные минералы ускоряют реакцию взаимодействия серы с углеводородами; 3) содержание железа в глинах и песках соответственно в 12 и 3 раза выше, чем в карбонатных отложениях. Это значит, что в песках в 3, а в глинах в 12 раз больше H_2S может превращаться в пирит, чем в карбонатных породах.

Сероводород — обычный компонент газов в палеозойских известняках, распространенных на территории штатов Огайо, Индиана, Иллинойс, Мичиган и Кентукки (западная часть). В штатах Канзас и Оклахома он обнаружен в большом количестве в карбонатных породах кембрийско-ордовикского возраста, но практически отсутствует в более молодых отложениях.

Сероводород может быть обнаружен в песчаных слоях, если воды атмосферного происхождения, содержащие сульфатные ионы, проникают на большую глубину и вступают в контакт с углеводородами залежей. Orr [453] показал, что в результате восстановления сульфатов углеводородами во время созревания нефти может образоваться большое количество H_2S . Источником сульфатов могут быть пласты песчаников, выходящие на поверхность или граничащие с пластами ангидрита.

По данным Ле Трана и др. [374], большая часть H_2S в осадочных отложениях образуется в результате термического разложения органического вещества тонкозернистых пород. Ле Тран исследовал изменение с глубиной содержания адсорбированных газов (сероводорода и метана) в образцах из трех скважин в Аквитанском бассейне. Он определил также содержание жидких углеводородов C_{15+} , чтобы выделить зоны образования тяжелых углеводородов. На рис. 5-9 приведены данные Ле Трана и др. для юрской формации Мано. Шкала глубин — линейная, шкала содержания газа — логарифмическая. Указаны также приблизительные современные температуры и положение максимума образования углеводородов C_{15+} . Аналогичные результаты были получены, при изучении нижнемеловых неоконских (бар-ремских) отложений.

Таблица 5-4

Месторождения природного газа с высоким содержанием H₂S

Район	Возраст коллекторов	Литология	Глубина, м	Содержание H ₂ S, %
Лак, Франция	Позднеюрский и позднемеловой	Доломит и известняк	3100-4500	15
Пон-д'Ас-Мейон, Франция	Позднеюрский	Доломит	4300-5000	6
Везер-Эмс, ФРГ	Пермский (цехштейн)		3800	10
Асмари-Бандар, Шафур, Иран	Юрский.	Известняк	■ 3600-4800	26
Волго-Уральская обл., СССР	Позднекаменноугольный	97	1500 -2000	6
Иркутская обл., СССР	Позднекембрийский	Доломит	2540	42 .
Альберта, Канада	Миссисипский Девонский	Известняк 99	3506 3800	13 87
Южный Техас, США	Позднемеловой (эдвардс)		3354	8
	Позднеюрский (смаковер)		5793—6098	98
Восточный Техас, США	Позднеюрский (смаковер)	М	3683-3757	14
Миссисипи, США	Позднеюрский (смаковер)	>>	5793-6098	78
Вайоминг, США	Пермский (эмбар)	99	3049	42

Эти данные показывают, что термический крекинг сернистых органических соединений, содержащихся в рассеянном органическом веществе пород, в результате которого образуется H_2S , начинается позже образования метана. Наибольшее количество обоих газов образуется при температурах выше $120^{\circ}C$. Это минимальная температура, так как, согласно геологическим данным, палеотемпературы были выше. На рис. 5-9 максимум образования нефти соответствует температуре около $90^{\circ}C$, а максимум образования метана — около $140^{\circ}C$. Образование H_2S не достигает максимума на глубине, до которой проводились исследования. Температура на этой глубине приближается к $170^{\circ}C$.

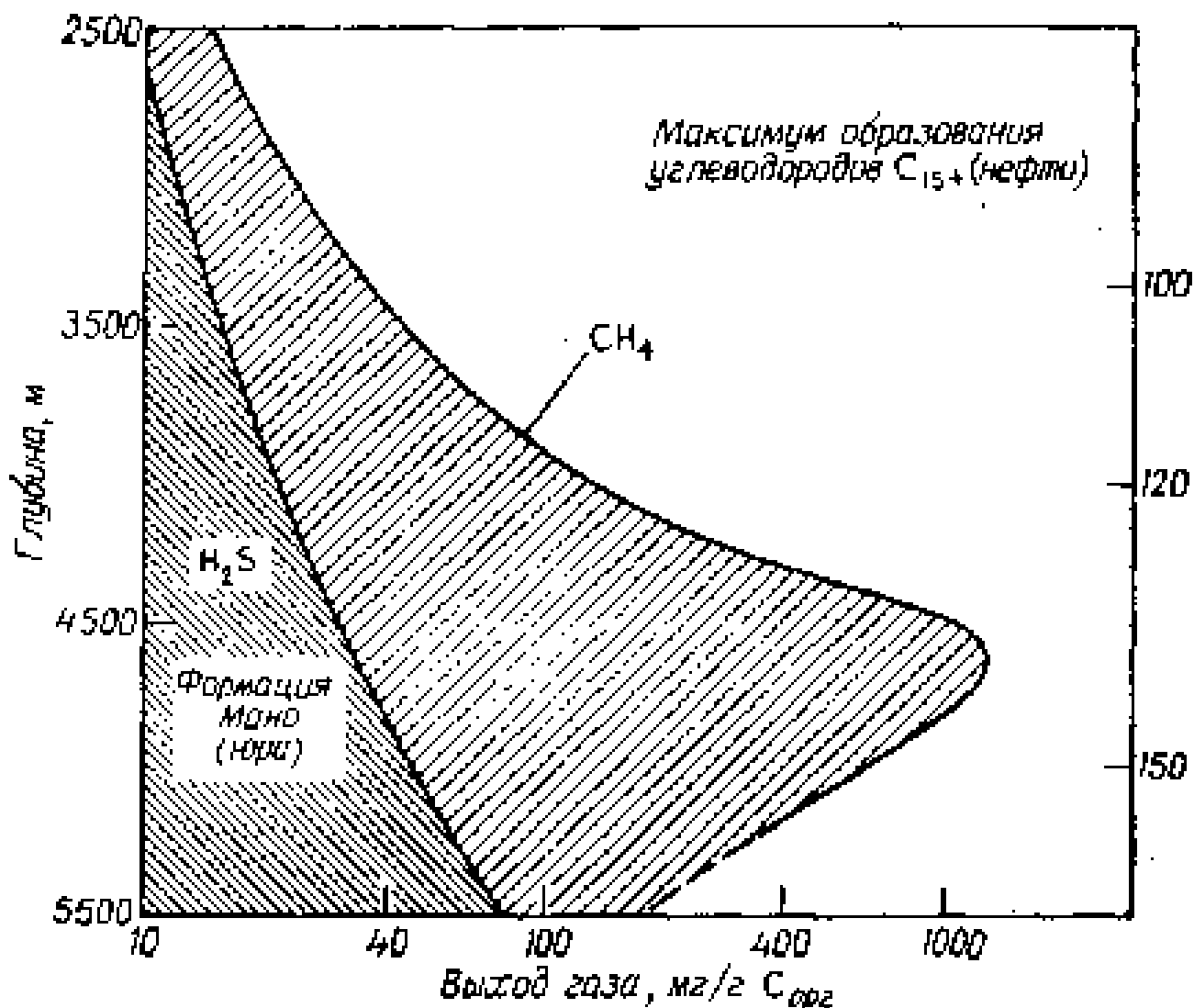


Рис. 5-9. Образование CH_4 и H_2S за счет термического разложения органического вещества в карбонатных материнских породах Аквитанского бассейна, Франция.

Максимум образования нефти (углеводороды C_{16+}) предшествует максимуму образования CH_4 ; максимум генерации H_2S еще не достигнут. Используются данные Ле Трана и др. [374].

Ле Тран [373] определял также содержание адсорбированного H_2S в керне и шламе из скважин в других осадочных бассейнах. Он установил, что в самых глубоких частях бассейнов увеличение содержания H_2S всегда происходит одновременно с увеличением содержания CH_4 . Кроме того, образование H_2S всегда связано с наличием органического вещества пород. Там, где тонкозернистые породы были бедны органическим веществом или вовсе не содержали его, сероводород отсутствует, а в зонах с высоким содержанием органического вещества при прочих равных условиях содержится много H_2S . Содержание H_2S всегда увеличивается с глубиной, достигая максимума после пика образования жидких углеводородов.

В гл. 8 более подробно рассмотрено образование H_2S в залежах.

Редкие газы. Гелий и аргон — благородные газы, не вступающие в химические реакции в природных условиях, поэтому они сохраняются в неизменном состоянии в осадочных отложениях. Диаметр атома гелия приблизительно

вдвое меньше диаметра молекулы метана. Чрезвычайно маленькие размеры атомов позволяют гелию легко мигрировать через толщу слоев. Гелий непрерывно образуется в результате распада радиоактивных элементов в докембрийских и фанерозойских гранитных породах и минералах. Из одного грамма урана образуется до $1,2 \cdot 10^{-7}$ мл гелия в год. Количество гелия в залежах обычно зависит от расстояния до гранитных пород фундамента и проницаемости перекрывающих пород.

Водород является обычным компонентом многих газов из скважин и подземных вод, но данные о его содержании редко встречаются в литературе, потому что при стандартных анализах газов его не определяют. Зингер [685] обнаружил высокую концентрацию водорода (до 43%) в газе, растворенном в водах нефтяных месторождений в палеозойских отложениях Нижнего Поволжья, СССР. Исследованные образцы были отобраны из новых скважин непосредственно после их перфорации и доведения воды до постоянного химического состава, поэтому водород не мог образоваться в результате взаимодействия кислот с железом буровых труб. В статье Зингера приводятся также данные других советских исследователей о содержании водорода в природных газах, в том числе в угольных. По данным Нечаевой [441], газы, растворенные в подземных водах Западной Сибири, довольно часто содержат водород (15 % всех исследованных проб). Около 60 % проб содержали менее 1 % водорода. Были установлены максимальные концентрации водорода: 0,9 % для районов газовых месторождений, 6 % для районов газоконденсатных месторождений и 11 % для районов нефтяных месторождений. Самая высокая концентрация водорода была обнаружена в юрских отложениях, богатых органическим веществом. Это свидетельствует об образовании водорода в результате термического разложения органического вещества. Анализы газов из скважин и пород Северной Америки показали, что водород является обычным компонентом подземных газов, составляя до 15 % некоторых природных газов.

Водород настолько подвижен и активен, что не может постоянно оставаться в ловушке. Его присутствие говорит о том, что он или интенсивно образуется в результате реакций, происходящих в подземном резервуаре и близлежащих материнских породах, или мигрирует путем диффузии из более глубоких источников.

Метан и более тяжелые углеводородные газы. Около 82 % метана и практически все более тяжелые углеводородные газы образуются на стадии катагенеза (см. гл. 4). Этан, пропан и бутаны образуются при температурах от ~ 70 до 150°C с максимумом около 120°C . Образование метана продолжается и при более высоких температурах и достигает максимума при 150°C (рис. 5-6). Количество образующихся газовых углеводородов зависит от природы материнского органического вещества. Древесное, гумусовое, вещество континентального происхождения (рис. 5-6, правая часть, и рис. 5-10) генерирует метан и следовые количества тяжелых углеводородов. Аморфное сапропелевое вещество морского происхождения (рис. 5-6, левая часть, и рис. 5-10) генерирует C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} и больше метана, чем гумусовое органическое вещество. Метан начинает образовываться

одновременно с нефтью, но основная масса его образуется после генерации нефти за счет разложения керогена и более тяжелых углеводородов.

На рис. 5-10 схематически показано основное различие между химической структурой сапропелевого (нефтегенерирующего) и гумусового (газогенерирующего) органического вещества. Нефтегенерирующее вещество содержит много длинных цепей и небольшие группы колец; при разрыве цепей образуются жидкие фракции нафтидов. Разрыв цепей сопровождается удалением водорода и конденсацией остающегося органического вещества с образованием компактной системы колец, характерной для газогенерирующего вещества. Большая часть газа образуется после нефти (более подробно эти вопросы рассматриваются в гл. 7).

Гумусовое газогенерирующее вещество содержит много конденсированных колец и мало боковых цепей и одиночных метильных групп (показанных одной черточкой). Оно способно образовать очень небольшое количество (следы) этана, пропана и бутана; основным его продуктом является метан, после выделения которого остается графитоподобный остаток.

Это значит, что в газоносных областях материнские породы либо всегда содержали только газогенерирующее органическое вещество, либо образовавшаяся здесь нефть была разрушена и осталось органическое вещество, способное генерировать только газ. Существуют различные геохимические методы, с помощью которых можно установить, что способны генерировать в настоящее время те или иные тонкозернистые отложения: только газ или нефть и газ? Один из методов заключается в том, что органическое вещество нагревают и определяют соотношение образующихся при этом этана или более тяжелых углеводородов и метана. Как показано в табл. 5-5, отношение этана к метану для нефтематеринского вещества значительно выше, чем для газоматеринского. Еще большие различия обнаружены между отношениями более высокомолекулярных углеводородов к метану, например (C₅—C₁₀)/C₁. Другие методы распознавания газо- и нефтематеринских пород рассматриваются в гл. 7 и 10.

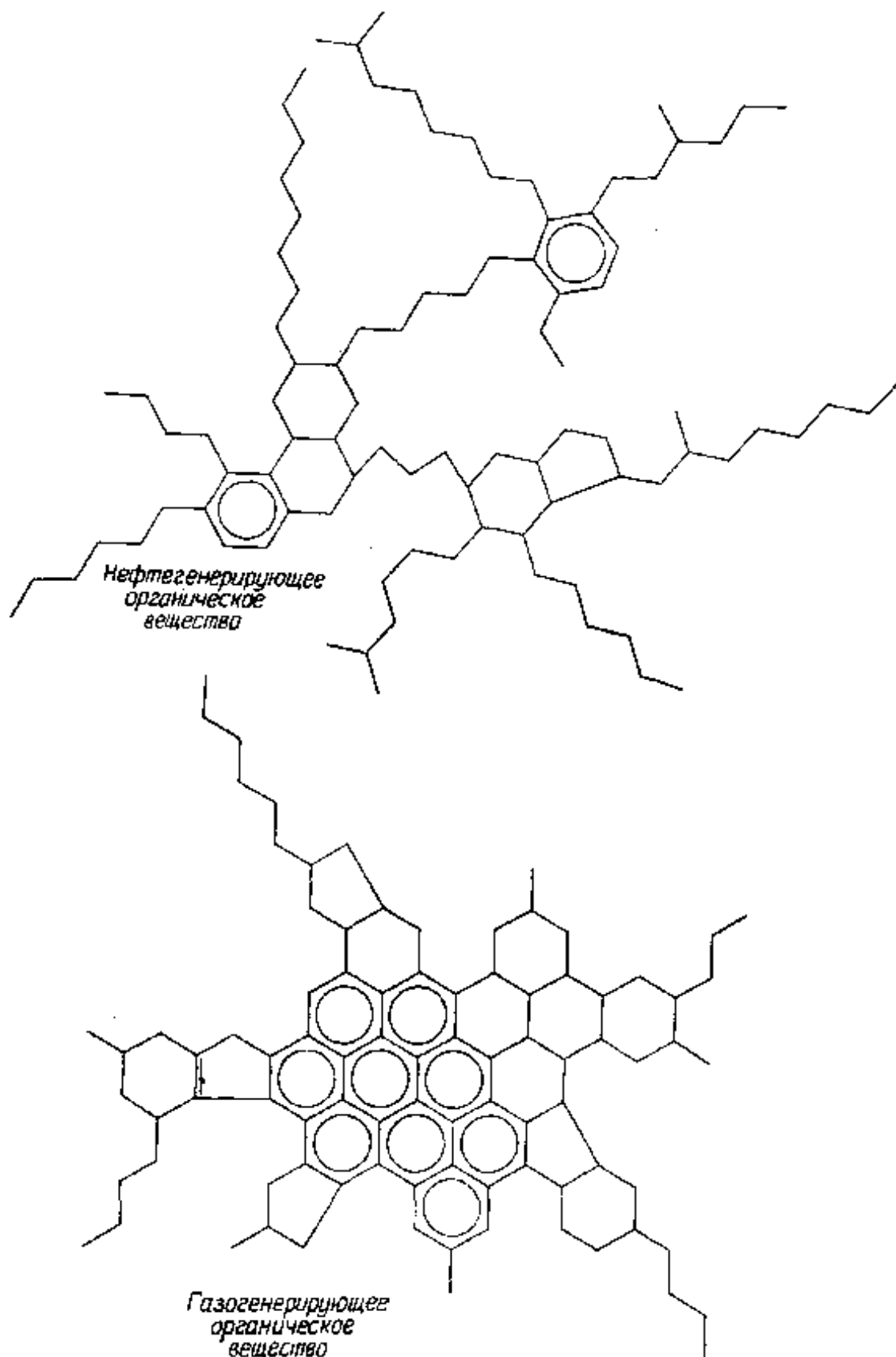


Рис. 5-10. Схематическая структура нефтегенерирующего и газогенерирующего органического вещества.

Термины морской источник и континентальный источник иногда относят соответственно к нефтегенерирующему и газогенерирующему органическому веществу. Действительно, большая часть гумусового вещества образуется на суше, а сапропелевое вещество — в морской обстановке. Однако твердые парафины нефти имеют исключительно континентальное происхождение;

кроме того, существует гумус морского происхождения, генерирующий, вероятно, только газ. Поэтому органическое вещество лучше классифицировать по его химическому составу, а не по происхождению

Таблица 5-5

Соотношение этана и метана в газах, полученных при нагреве органического вещества [252]

Газогенерирующее ОВ	Этан/метан
Кероген глин Атока, карбон, Оклахома	1,6*
Кероген глин Дейвис, кембрий, Миссури	1,0
Каменный уголь, Пенсильвания	0,3
Кероген кремнистых сланцев Ганфлинт, докембрий, Канада	0,05
Нефтегенерирующее ОВ	
Кероген глин Вайкинг, мел, Канада	3,5 *
Кероген горючих сланцев Грин-Ривер, эоцен, Юта	3,3
Кероген глин Монтерей, миоцен, Калифорния	3,2
* C ₂ -C ₄ /C ₁ ,	

При нагреве углей из них выделяется метан. Тяжелые газы (C₂ — C₄) образуются из угля при сравнительно низких температурах. По данным М. Тейхмюллер и Р. Тейхмюллера [597], в скважине Мюнстер л анд I следы пентанов в угольном газе встречаются только до глубины ~2100 м (85°C), а бутаны — до глубины 2600 м (95°C). На глубине 2000 м пропан составлял более 10% остаточного газа, а на глубине 3000 м — менее 1 %.

Козлов [359] исследовал угли Донбасса и в большинстве образцов обнаружил небольшое количество (обычно менее 1 %) этана, пропана, бутанов и более высокомолекулярных углеводородов. В некоторых образцах концентрация этана достигала 0,8%, а более тяжелых углеводородов 0,1—0,2%. Ким [343] обнаружил этан и более тяжелые углеводороды в ряде углей из восточных и западных районов США. Угли из восточных районов содержали до 1,5 % этана и 0,01 % более тяжелых углеводородов.

родов. Несмотря на то что концентрации этих углеводородных газов очень низкие, их присутствие свидетельствует о том, что некоторые структуры в угле способны генерировать газообразные углеводороды тяжелее метана.

СОСТАВ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА МЕТАНА

Биогенный метан отличается по составу изотопов углерода от метана, образующегося абиогенным путем на стадии катагенеза (рис. 5-6). На рис. 2-3 приведены данные о содержании $\delta^{13}\text{C}$ (по отношению к стандарту PDB) в различных веществах. Значение $\delta^{13}\text{C}$ самых легких нефтидов по этой шкале составляет -32‰ . Когда метаногенные бактерии образуют метан путем восстановления CO_2 , они поглощают преимущественно ^{12}C . В некоторых случаях, в зависимости от изотопного состава исходного углерода, бактерии могут образовывать очень легкий метан ($\delta^{13}\text{C} = -88\text{‰}$). Обычно значения $\delta^{13}\text{C}$ биогенного метана варьируют от -55 до -75‰ . Как показали Сэкетт и др. [514], метан, образующийся в результате термического крекинга, характеризуется значениями $\delta^{13}\text{C}$ от -5 до -30‰ в зависимости от изотопного состава углерода исходного вещества. Это значит, что из керогена с $\delta^{13}\text{C} = -24\text{‰}$ при термическом крекинге должен образовываться метан со значениями $\delta^{13}\text{C}$ от -29 до -54‰ . Большие отрицательные значения были получены при низких температурах крекинга, соответствующих меньшим глубинам. Опыты Франка и др. [207] показали, что большая часть метана образуется при температурах выше 130°C . Это согласуется с результатами наблюдений в природных условиях, которые были рассмотрены в этой главе.

Сэкетт [511] установил, что при каталитическом крекинге углеводородов с участием ионов карбония почти не наблюдается фракционирования изотопов углерода. Он предположил, что этим объясняется образование аномально тяжелого метана, иногда встречающегося в природе.

На рис. 5-1Г приведены данные об изотопном составе углерода метана из залежей природного газа разного возраста. Как и следовало ожидать, преимущественно биогенные четвертичные и плиоценовые газы имеют низкое содержание ^{13}C . С увеличением возраста отложений наблюдается неравномерное повышение содержания ^{13}C . Эта тенденция четко выражена до мела, после чего наблюдается значительное перекрытие диапазонов значений $\delta^{13}\text{C}$ для пород разного возраста. В кайнозойских отложениях должно происходить постепенное повышение содержания ^{13}C с увеличением возраста пород, так как в самых молодых слоях температуры крекинга наиболее низки, следовательно.

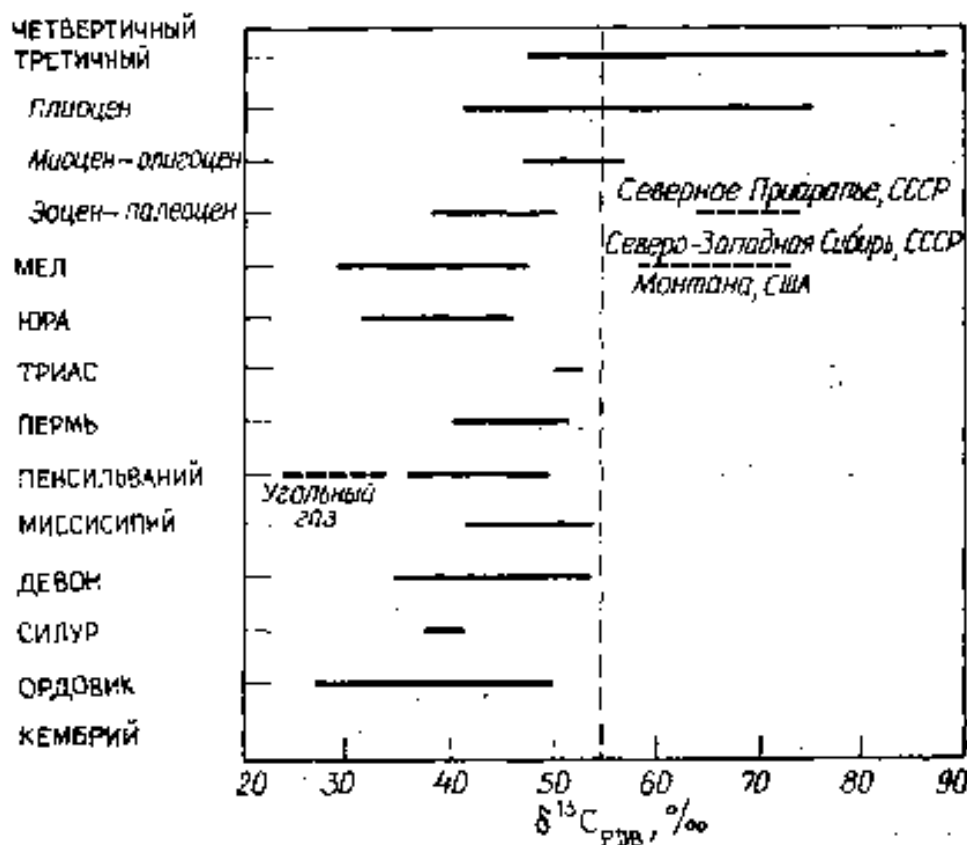


Рис. 5-11. Состав изотопов углерода природных Газов, состоящих в основном из метана.

содержание ^{12}C самое высокое. Увеличение содержания ^{13}C может быть также связано с разбавлением биогенного метана метаном термического происхождения. Данные по четвертичным отложениям в основном относятся к природным газам Японии [439], а по плиоценовым отложениям — к природным газам Италии [118]. Отсутствие четкой закономерности в изменении изотопного состава углерода газов в более древних отложениях может объясняться недостаточным количеством исследованных образцов и эффектами изотопного обмена. Природные газы северной части ФРГ, связанные с углями верхнего карбона* имеют несколько более высокое содержание ^{13}C , чем метан, образующийся из керогена в нефтегазоносных областях. По данным Шталя [578] для угольных газов, самое высокое содержание ^{13}C имеют газы, связанные с антрацитами, самое низкое — газы, связанные с каменными углями, дающими высокий выход летучих веществ.

Разница в изотопном составе углерода биогенного и абиогенного метана должна сохраняться в течение миллионов лет при условии, что эти газы не смешиваются и отсутствует обмен изотопов углерода между метаном и другими углеродными соединениями, например CO_2 . На рис. 5-11 приведены два примера сохранения залежей биогенного метана на значительной глубине от поверхности осадков. Аккуловско-Базайское месторождение

газа в Северном Приаралье приурочено к песчано-глинистым отложениям позднеэоценового возраста и находится на глубине 320—350 м [27]. В результате анализа изотопного состава углерода газов из десяти скважин получены значения $\delta^{13}\text{C}$ от —64 до —72 ‰, явно попадающие в диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$ для метана биогенного происхождения. Изучение геологии района показало, что метан, вероятно, образовался после отложения нижнеолигоценовых глин чаганской свиты, являющихся покровными для газовой залежи. Следовательно, биохимическое образование метана возможно на глубинах 300—350 м. Теоретически образование метана будет продолжаться до тех пор, пока бактерии сохраняют жизнеспособность и органическое вещество} содержит кислородные соединения и питательные вещества. Запасы этой залежи оцениваются в десятки миллиардов кубических метров, газа.

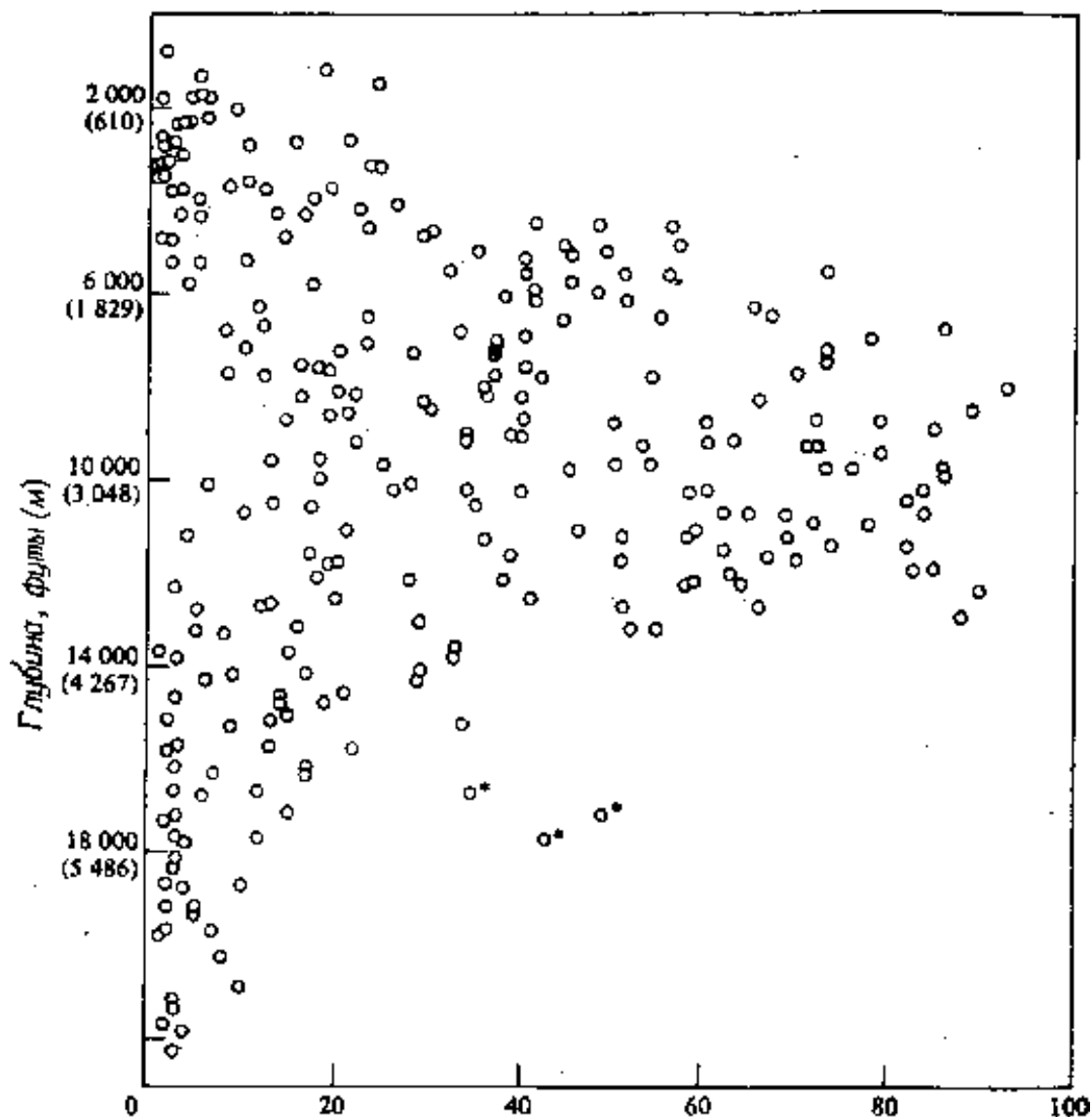
Примером залежей биогенного метана в меловых отложениях являются месторождения природного газа на севере Западно-Сибирской низменности, исследованные Ермаковым и др. [673]. Значения $\delta^{13}\text{C}$ для газов (представленных в основном метаном) из девяти месторождений в отложениях от аптского до сеноман-скоРо возраста колеблются от —58 до —68 ‰. Во время накопления осадков этой толщи рассматриваемая территория представляла собой равнину с торфяными и низинными болотами и заболоченными озерами на водоразделах, где аккумуляровалось большое количество континентального растительного вещества. Содержание органического углерода в этих меловых породах достаточно высокое (3—6 %) по сравнению с большинством других нефтегазоносных бассейнов. Значения $\delta^{13}\text{C}$ для газов из более глубоко залегающих юрских горизонтов тех же месторождений составляют от —39 до —46 ‰, что типично для абиогенного метана. Газы из меловых толщ Скифской и Туранской плит имеют значения $\delta^{13}\text{C}$ от —30 до —46 ‰. Все эти данные являются надежным доказательством биогенного происхождения газов в меловых отложениях севера Западной Сибири в отличие от абиогенного метана в других залежах этого района. По данным Райса [494], в США биогенный метан в меловых отложениях встречается до глубины 1400 м. Значения $\delta^{13}\text{C}$ этого метана от —63 до —72 ‰. Райс полагает, что еще будут обнаружены большие запасы биогенного газа.

Тема №10. Распространение газов в земной коре и геохимические свойства их составов. Закономерности образования природных газов в земной коре. Методы рассеяния, закономерности образования газовых месторождений.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ ПО РАЗРЕЗУ И ПО ПЛОЩАДИ БАССЕЙНОВ

Как видно на рис. 5-6, биогенный метан характерен для верхней части разреза осадочного бассейна, метан с примесью тяжелых газов (жирный газ) — для зоны катагенеза, а ниже, и самых глубоко погруженных и древних отложениях, снова содержится сухой газ. Такой характер распределения газов

в разрезе: сухой газ, затем жирный газ и снова сухой газ — наблюдается во многих осадочных бассейнах земного шара. Тяжелые газовые, углеводороды образуются в том же интервале температур и глубин, что и жидкие углеводороды, т. е. ниже зоны биогенного метана, но выше максимума образования abiогенного метана.



$$\left(\frac{C_2 + C_3 + iC_4 + nC_4}{C_1 + C_2 + C_3 + iC_4 + nC_4} \right) \times 100$$

Содержание жирного газа

6*

Рис. 5-12. Изменение с глубиной среднего (для 150-метровых интервалов) содержания тяжелых углеводородов в газе из бурого шлама 14 скважин в бассейне Свердруп (по Сноудону и Рою [565]).

Указаны максимальные глубины погружения пород. Три пробы, помеченные звездочками, взяты из скв. N06 на острове Короля Кристиана. $t'C_4$ —

изопреноид C_4 , γC_4 — к-алкан C_4 .

На рис. 5-12 показано изменение с глубиной среднего (для 150-метровых интервалов) содержания жирного газа в глинистом шламе из 14 скважин в бассейне Свердруп, Канада [565]. До глубины >—' 1370 м содержание жирного газа низкое, а затем заметно увеличивается. Зона, жирного газа распространяется до глубины около 4270 м, ниже которой содержание его начинает уменьшаться.

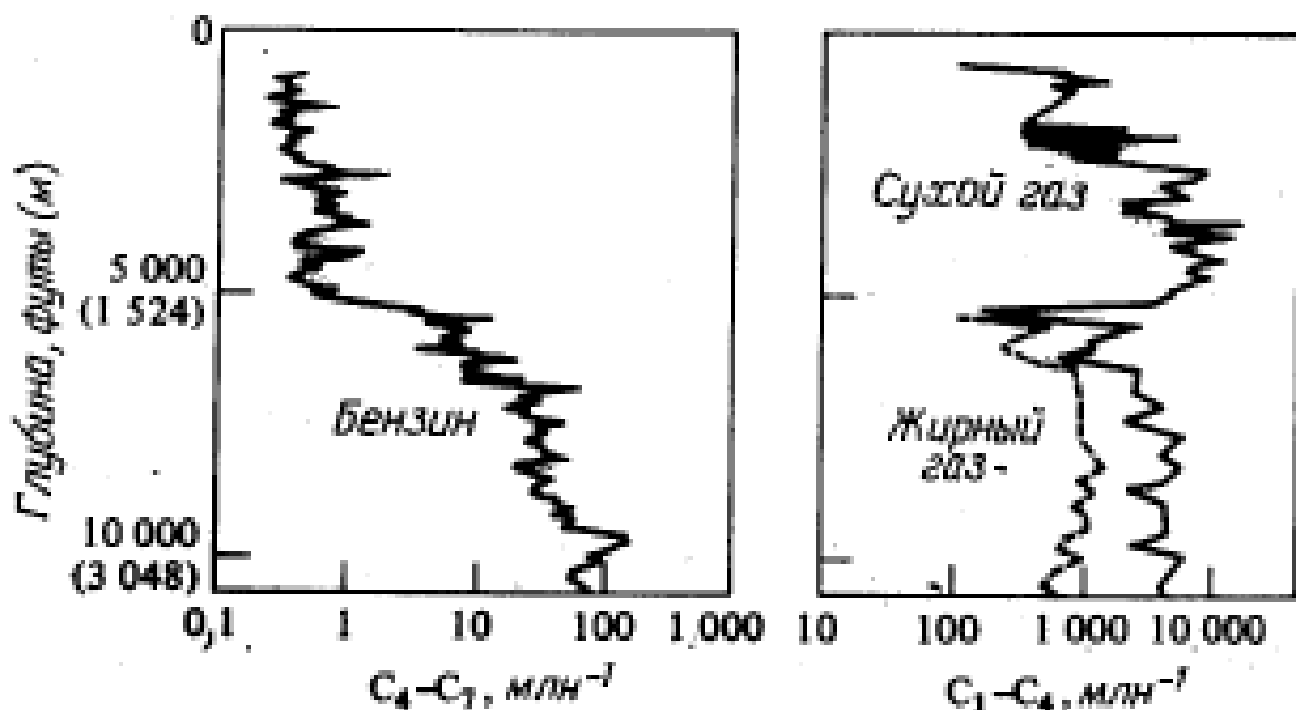


Рис. 5-13. Результаты анализа газа из шлама скважины в бассейне Бофорт, Северо-Западные территории, Канада.

Содержание метана и более тяжелых углеводородов установлено путем лабораторных анализов образцов шлама, герметизированных сразу же после их отбора. До глубины около 1500 м, т. е. в зоне диагенеза, обнаружен только метан; в зоне катагенеза, до глубин, достигнутых бурением, встречается жирный газ. Заимствовано у Эванса и Стэплина [198].

Вертикальная миграция в некоторых районах искажает эту схему распределения газов в разрезе, но в общих чертах она везде одинакова. В бассейне Бофорт, Северо-Западные территории, Канада, по данным Эванса и Стэплина [198], сухой газ в шламе тонкозернистых осадочных пород встречается примерно до глубины 1500 м (рис. 5-13), а Мирный газ — на глубинах 1500—3000 м. На восточном приподнятом краю Западно-Канадского бассейна они также наблюдали этот переход от сухого газа к жирному с увеличением глубины. В более глубоко погруженных и древних девонских отложениях северной Альберты переход от жирного газа к сухому происходит на глубине, соответствующей палеотемпературе около 160°C. Эванс и Стэплин^{6*}, используя данные проведенного ими исследования изменения цвета керогена, разработали концепцию органических фаций для Западно-Канадского бассейна (рис. 5-14). Кроме фации зрелости органического вещества на этом рисунке показано распределение неуглеводородных газов по данным наблюдений в Канаде и во многих осадочных бассейнах других частей мира. Фация незрелого органического вещества (соответствует стадии диагенеза по терминологии, принятой в этой книге) содержит кероген ео светло-желтыми спорами и зернами пыли,

показывающими, что органическое вещество не подверглось термическому изменению.

Глава 6 223

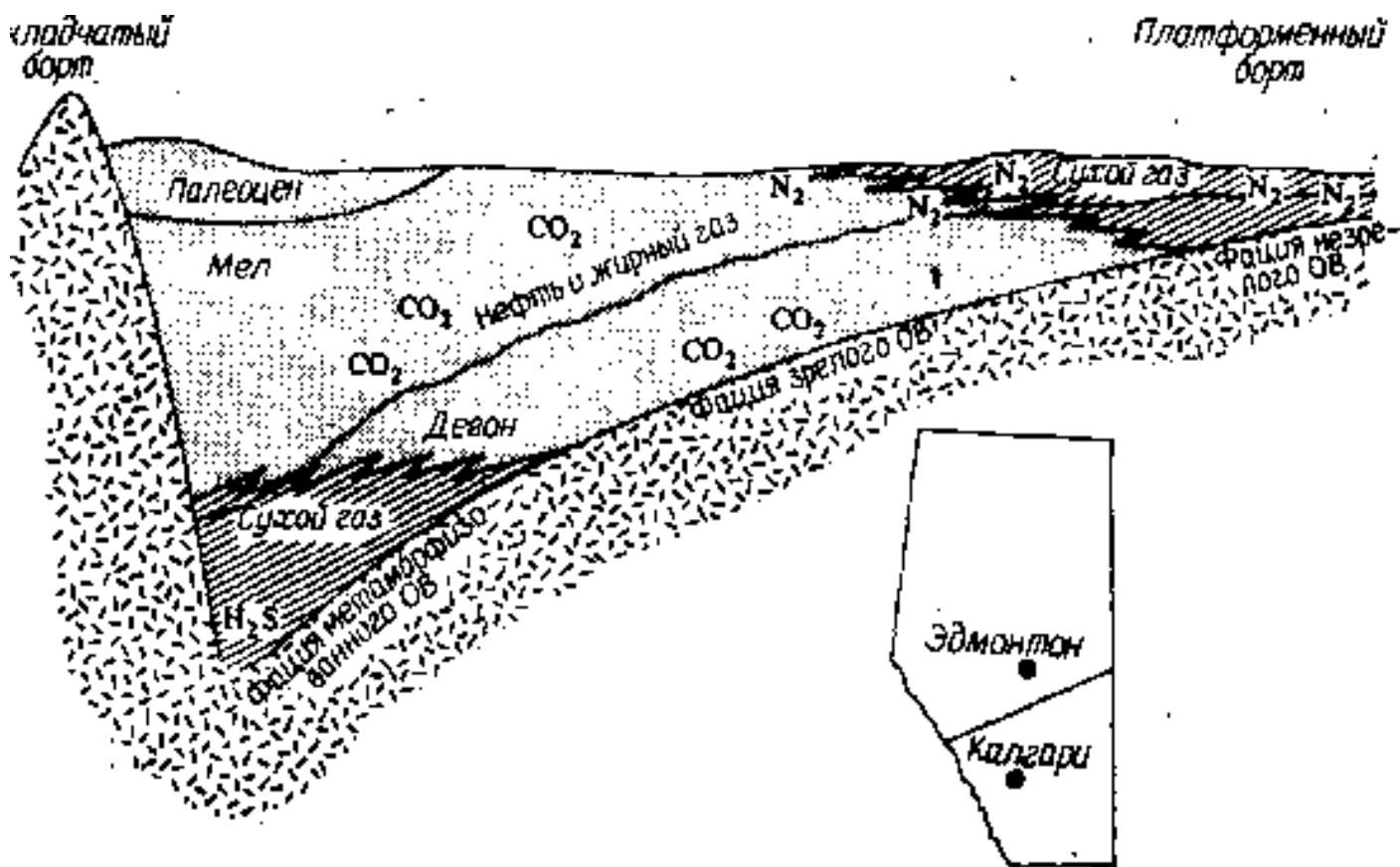


Рис. 5-14. Фации зрелости органического вещества в Западно-Канадском бассейне (по Эвансу и Стэплину [198]).

Господствующие фазы этой фации — биогенный метан и азот. Более глубоко залегающая фация зрелого органического вещества (соответствует стадии катагенеза) содержит споры и пыльцу от темно-янтарного до красно-коричневого цвета, что свидетельствует об изменении керогена под действием повышающихся температур. В верхней части этой фации встречаются жирный газ и нефть, в нижней — газоконденсат; углекислый газ встречается по всему разрезу фации. В породах фации метаморфизованного органического вещества, соответствующей конечным этапам стадии катагенеза, цвет спор и пыльцы от темно-коричневого до черного, что свидетельствует об удалении из керогена большей части углеводородов тяжелее метана. В этой зоне господствуют метан и сероводород. По расчетам Эванса и Стэплина [198], жирный газ и жидкие углеводороды в Западно-Канадском бассейне образуются при температурах от 60 до 170°C, что соответствует диапазону температур образования нефти в глобальном масштабе (гл. 4). Вассоевич и др. [634] называют эту зону главной зоной образования нефти. Во всех перечисленных фациях господствующим газом является метан, но представленная схема показывает, где наряду с метаном могут встречаться другие газы.

Вертикальная зональность образования газов, отраженная на рис. 5-6 и 5-14, обусловлена повышением температуры с глубиной в разрезе осадочных отложений. Температура может повышаться и в горизонтальном направлении в связи с различиями геотермического градиента в разных частях одного и

того же бассейна. В восточной части района Рейнбоу, Альберта, Канада, среднедевонские карбонатные отложения богаты жирным газом, который к западу сменяется сухим газом [198], Температура среднедевонских отложений в одном и том же интервале глубин увеличивается с востока на запад более чем на 10°C. В Днепровско-Донецкой впадине, СССР, в одних и тех же палеозойских горизонтах на северо-западе встречаются нефтяные и нефтегазовые месторождения, а на юго-востоке только газоконденсатные и газовые залежи [360]. Впадина представляет собой грабен, образовавшийся вдоль системы разломов в докембрийском кристаллическом фундаменте и выполненный мощной толщей осадков (2,5—11,0 км) от девонского до кайнозойского возраста. Измерение температур пород показало, что в северо-западной части впадины, где добывается нефть, геотермический градиент равен 2°C/100 м, а в юго-восточной, преимущественно газоносной, он равен 3°C/100 м. Фациальные изменения, показанные на рис. 5-14, т. е. переход от жирного газа к сухому, обусловлены повышением температуры, а не увеличением глубины. Повышение температуры в горизонтальном направлении приводит к тем же результатам.

Из неуглеводородных газов наибольшие концентрации в отложениях стабильных краев бассейнов образует азот, как показано на рис. 5-14. Отчасти это связано с окислением диагенетического аммиака в приповерхностных осадках, отчасти с легкостью миграции азота. Молекулы азота имеют наименьший размер по сравнению с молекулами других компонентов природного газа, за исключением гелия. Приблизительный диаметр молекул различных газов (в метрах) следующий: He — $2,6 \cdot 10^{-10}$, N₂ — $3 \cdot 10^{-10}$, CH₄ и H₂S — $4,7 \cdot 10^{-10}$, CO₂ — $4,7 \cdot 10^{-10}$, C₂H₆ — $5,5 \cdot 10^{-10}$, C₃H₈ — $6,5 \cdot 10^{-10}$. Азот, образующийся на любых глубинах, должен легче мигрировать из бассейна, чем другие газы.

Зорькин и Стадник [691] изучали состав газов в пластовых водах мезозойских и палеозойских отложений Прикаспийской впадины. Они установили, что в восточной, менее погруженной части впадины и вдоль ее краев в составе растворенных газов господствует азот. Вниз по разрезу и в направлении к центральной, более погруженной части впадины увеличивается концентрация метана и его гомологов. Зорькин и др. [692] отмечают, что подземные воды краевых областей Прибалтийского и Средне-Русского бассейнов и Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна характеризуются высоким содержанием азота. Пресные, слабо минерализованные подземные воды девонских отложений на южном склоне Балтийского щита содержат много азота в составе растворенных газов. В более погруженной части осадочного бассейна возрастает содержание метана, а концентрация

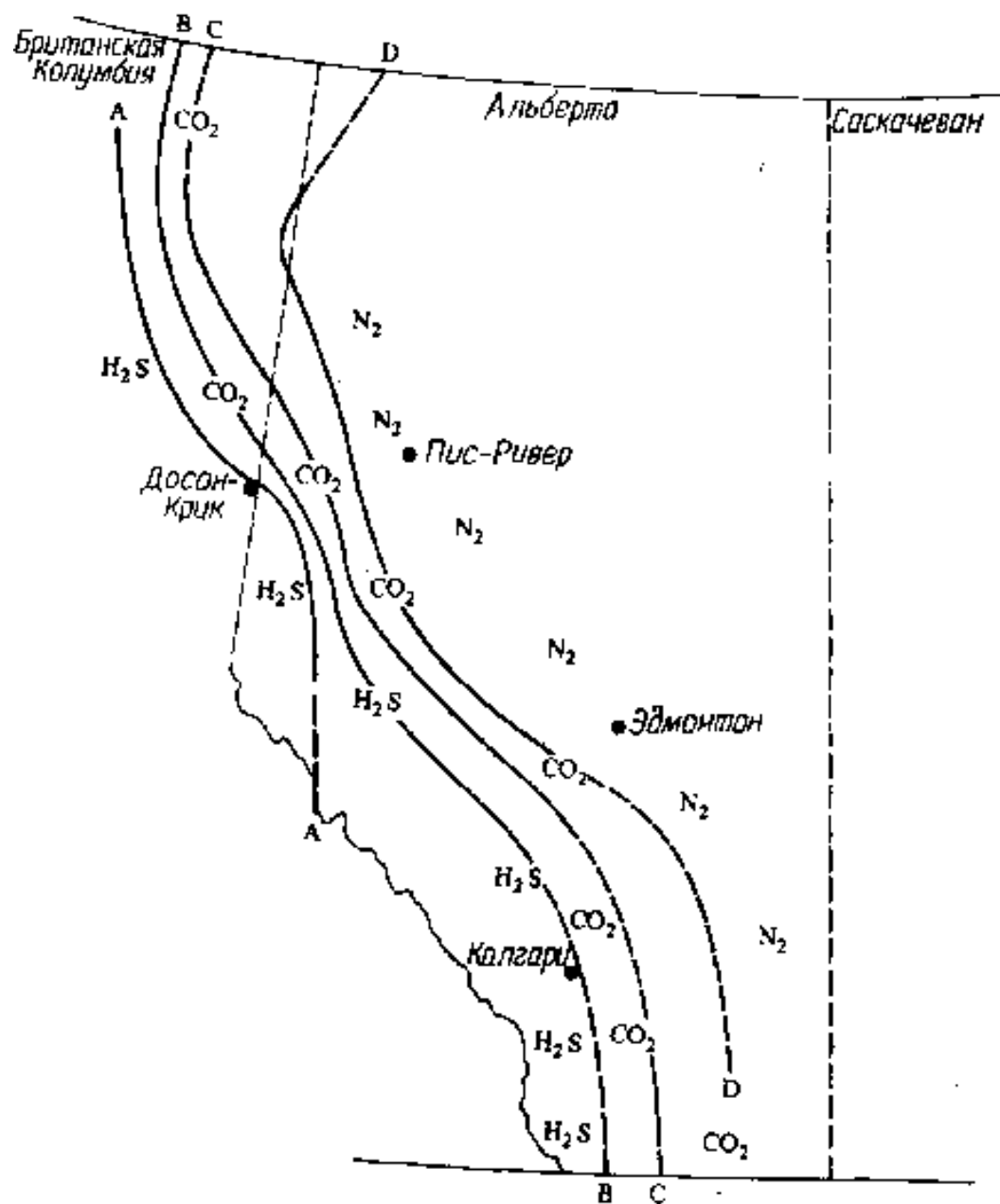


Рис. 5-15. Распределение N_2 , CO_2 и H_2S относительно «горячих линий» в Западно-Канадском бассейне (по Эвансу и Стэплину [198]). Границей между нефтью и газом в девонских породах формации Элк-Пойнт является линия D, а в миссисипских отложениях — линия А.

азота уменьшается. В пределах Русской платформы газы становятся богаче углеводородами и беднее азотом в более глубоких частях Львовской, Балтийской и Московской впадин и Яренского прогиба.

На рис. 5-14 показано изменение с глубиной состава неуглеводородных газов в разрезе Западно-Канадского осадочного бассейна: с увеличением глубины азот сменяется углекислым газом, а затем сероводородом. Распределение неуглеводородных газов по площади бассейна относительно его «горячих линий» показано на рис. 5-15. Горячие линии, по определению Эванса и Стэплина [198], — это переходная зона от фации жирного газа к фации сухого газа. В общем это зона западных границ возможного распространения нефти для каждой серии слоев в этом осадочном бассейне. Эти границы возможного распространения нефти связаны с погружением материнских пород к западу и, следовательно, с повышением их температуры. Линии А, В, С и D — это соответственно западные границы распространения жирного газа и нефти в миссисипских, верхнедевонских (формации Уобамун и Вудбенд—Уинтерберн) и среднедевонских (формация Элк-Пойнт) отложениях. Сухой газ встречается к западу от этих горячих линий, а жирный газ и нефть — к востоку. Вся область, расположенная восточнее линии А, перспективна для поисков нефти в миссисипских отложениях, но в девонских отложениях формации Элк-Пойнт поиски нефти могут быть перспективными только восточнее линии D. Зоны высокой концентрации N_2 , CO_2 и H_2S в природных газах выделены на основе данных Хитчона [270]. Закономерности распределения неуглеводородных газов в общем виде отражены на рис. 5-14. Так как H_2S образуется последним из компонентов природного газа, он встречается только в наиболее глубоких и высокотемпературных частях бассейна, обычно к западу от горячих линий для каждой формации, показанных на рис. 5-15. Таким образом, в девонских слоях формации Элк-Пойнт H_2S может встречаться западнее линии D, а в миссисипских отложениях — только западнее линии А. Углекислый газ, концентрирующийся в фации жирного газа, должен встречаться восточнее линии А в миссисипских отложениях и восточнее линии D в девонских породах формации Элк-Пойнт. Миграция также в какой-то мере влияет на распределение газов в рассматриваемых отложениях. Представленная схема отражает общую связь азота со слабо погруженными отложениями устойчивого края бассейна на востоке, CO_2 — с более глубокой переходной зоной и H_2S с глубоко погруженными отложениями подвижного западного края бассейна, расположенными в зоне высоких температур. Те же закономерности должны наблюдаться в перекрывающих меловых формациях, однако они слишком мало погружены для образования H_2S .

Нижнемеловые глины Менвилл в Альберте содержат гумусовый кероген континентального происхождения, генерирующий много CO_2 . Мак-Айвер [399] подсчитал, что из 1 м³ этих глин при погружении от поверхности до глубины 2000 м может образоваться 7 м³ CO_2 при пересчете на нормальные температуры и давления. Углекислый газ является обычным компонентом природных газов формации Менвилл в зонах, параллельных горячим линиям от Калгари до Британской Колумбии.

Распределение углеводородных и неуглеводородных газов в более древнем Аппалачском бассейне на востоке США подчиняется тем же закономерностям, которые отражены на рис. 5-14. В глубоко погруженных

отложениях подвижного края бассейна вдоль Аллегейнского фронта содержится сухой газ. Северо-западнее, в центральной части бассейна, распространен жирный газ, а в слабо погруженных отложениях пологого края бассейна, в зоне, простирающейся от Нью-Йорка через Огайо до Кентукки, снова присутствует сухой газ. Азот не является важным компонентом природных газов этой области, однако наиболее высокое содержание азота наблюдается в газах отложений пологого стабильного края бассейна в штатах Онтарио, Огайо и Кентукки.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ ^{Глава 6} 228

1. Метан образуется на стадии диагенеза в результате биохимического разложения органического вещества и. «а стадиях катагенеза и метаморфизма путем термического разложения рассеянного органического вещества пород, угля и нефти. Сапропелевое органическое вещество генерирует почти вдвое больше метана, чем гумусовое, так как в первом случае источником метана является как рассеянное органическое вещество пород» так и ранее образовавшаяся из него нефть, а во втором случае метан образуется только из органического -вещества пород..

2. Тяжелые углеводородные газы: этан, пропан и бутан — образуются в основном позже биогенного метана до пика термической генерации метана. Эта разница во времени образования метана и тяжелых углеводородных Газов обуславливает вертикальную зональность распределения газов во многих осадочных бассейнах: сухой газ встречается в зоне диагенеза и связан с осадками пологого стабильного края бассейна, жирный газ встречается в более погруженных отложениях зоны катагенеза и в самых глубоких частях бассейна снова господствует сухой газ. • . . -

3. Большое количество биогенного метана находится в связанном гидратном состоянии под слоем многолетней мерзлоты и в субаквальных отложениях при низких температурах и высоких давлениях. Новые месторождения газа могут быть обнаружены ниже зоны гидратов, там, где происходит отступление многолетней мерзлоты и где имеются соответствующие отложения в глубоководных областях.

4. Большая часть азота образуется в результате термического изменения органического вещества осадочных отложений, однако часть его, видимо, диффундирует из магматических и метаморфических пород и небольшое количество попадает вместе с атмосферным воздухом. Азот часто встречается в залежах природных газов, приуроченных к отложениям пологих стабильных краев осадочных бассейнов. Природные газы с высоким содержанием азота часто связаны с красноцветными отложениями-.

5. Большое количество углекислого газа образуется при термическом разложении органических соединений. В карбонатных толщах заметное количество CO_2 образуется в результате разложения карбонатных пород. Часть CO_2 является продуктом термического разложения карбонатов под действием тепла, распространяющегося от магматических интрузий. В осадочных бассейнах природные газы с высоким содержанием CO_2

встречаются в промежуточном интервале глубин между верхней зоной распространения азотного газа и более глубокой зоной образования H_2S . Природные газы, богатые CO_2 , встречаются также в карбонатных толщах вблизи магматических интрузий.

6. Сероводород образуется при высокотемпературном преобразовании органического вещества в материнских породах и коллекторах и при восстановлении сульфатов и серы углеводородами в залежах. Большое количество H_2S образуется в приповерхностных осадках путем биохимического восстановления сульфатов, но большая часть его окисляется до серы или вступает в реакции с образованием сульфидов металлов. Газы с высоким содержанием H_2S ассоциируются с сухим газом и чаще всего встречаются в глубоко погруженных карбонатных коллекторах. Высокая концентрация H_2S в карбонатных породах обусловлена главным образом недостаточным содержанием в них тяжелых металлов, например железа, с которыми обычно взаимодействует этот газ.

7. Для многих осадочных бассейнов мира типичным является следующее распределение газов в разрезе: азот и сухой газ распространены в слабо погруженных отложениях стабильных краев бассейнов, CO_2 и жирный газ — в промежуточной зоне глубин, где происходит образование нефти, H_2S и сухой газ — в самых глубоких частях бассейнов у их подвижных краев.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Beebe B. W., Curtis B. F. Natural gases of North America. American Association of Petroleum Geologists Memoir 9, vols. 1 and 2. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 2493 pp., 1968.

Kaplan I. R. Natural gases in marine sediments. New York: Plenum Press, 324 pp., 1974.

Тема №11. Конденсаты. Состав и свойства нефти, газа и конденсата. Теории образования нефти и газа. Виды коллекторов. Миграция нефти и газа. Скопление в структурах. Классификация месторождений. Виды и месторождения нефти и газа в пределах Узбекистана.

МИГРАЦИЯ И аккумуляция

Представление о том, что нефть образуется в тонкозернистых отложениях, не обладающих свойствами коллекторов, и выделяется из них при уплотнении вместе с поровыми флюидами в грубозернистые отложения, было сформулировано Манном [436] в 1909 г. в виде гидравлической теории миграции и аккумуляции нефти. За прошедшие 70 лет мы узнали много нового о движении подземных флюидов. Выдвинуты многочисленные гипотезы, объясняющие, как именно происходит концентрация углеводородов в песчаных слоях-коллекторах. Однако наименее понятным явлением в цепи процессов образования, миграции и аккумуляции углеводородов является механизм миграции. Это очень сложная проблема, так как в природе могут одновременно действовать несколько механизмов с разными скоростями для разных фракций углеводородов в отложениях разных типов, причем некоторые из них не зависят от присутствия воды.

Геологи давно признали важность понимания механизмов миграции. В. К. Иллинг [313] писал в 1933 г. по этому поводу: «Ни одна теория происхождения нефти не будет надежной до тех пор, пока мы не знаем границ миграции нефти. Никакое разумное изучение аккумуляции нефти невозможно, пока мы не знаем факторов, влияющих на миграцию нефти и ее накопление в залежах». В этой же статье Иллинг дал определение первичной и вторичной миграции и в общих чертах наметил некоторые возможные механизмы миграции. Процесс первичной миграции — это движение нефти и газа из материнских пород в проницаемые породы-коллекторы, а вторичная миграция — это движение флюидов в проницаемых породах, приводящее в конце концов к сегрегации нефти и газа в определенных частях этих пород.

В этой классической статье Иллинг поставил четыре вопроса, имеющие отношение к рассматриваемым нами проблемам: «Как нефть переходит из материнских пород в породы-коллекторы? Как она улавливается в коллекторе? Каким образом выделяющаяся из материнских пород смесь воды и нефти, в которой преобладает вода, становится нефтью в резервуаре? Каким образом нефть отделяется от воды в процессе миграции?» Тогда же было сформулировано представление, что нефть в резервуаре удерживается капиллярным барьером, возникающим во влажных тонкозернистых породах-покрышках. Сейчас мы имеем много более или менее утвердившихся представлений, объясняющих возникновение аномально высоких давлений эффектом полупроницаемостиTM глинистых мембран, соотношением свободной и связанной воды в тонкозернистых породах, образованием углеводородов и дифференциальным уплотнением. В этой главе рассматривается вклад старых и новых концепций в выяснение проблемы миграции и аккумуляции углеводородов.

ВОДА

Вода H_2O — это жидкость при стандартных температуре и давлении. В отличие от нее другие главные элементы жизненного цикла: углерод, водород, азот и сера — образуют газообразные гидриды: CH_4 , H_2 , NH_3 и H_2S . Почему вода жидкая? Потому что водород молекулы воды имеет настолько сильное сродство к кислороду, что образует временные водородные связи с атомами кислорода соседних молекул воды. Поэтому в стандартных условиях вода является жидким полимером. Ее температура кипения приблизительно на $160^\circ C$ выше, чем можно было бы ожидать, судя по температурам кипения гидридов соседних химических элементов в периодической системе.

Глава 6 231
Вследствие полимеризации молекул жидкая вода обладает целым рядом аномальных физических свойств по сравнению с другими соединениями. Например* она имеет самую высокую теплоемкость из всех твердых и жидких веществ при нормальных температуре и давлении и проводит тепло лучше, чем любая другая жидкость. Ее поверхностное натяжение, диэлектрическая постоянная и скрытая теплота испарения наибольшие по сравнению с другими жидкостями. Вода растворяет больше веществ и в большем количестве, чем другие жидкости. Температура максимальной плотности воды выше точки замерзания. Эти аномальные свойства воды играют важную роль в природных химических, биологических и геологических процессах. Например, благодаря высокой теплоемкости вода переносит большое количество тепла, что исключает резкие колебания температуры. Одинаковая температура в нашем теле поддерживается благодаря переносу тепла жидкостями, в основном водой.

В газообразном состоянии (пар) вода является в основном мономером. В твердом состоянии (лед) молекулы воды объединены в тетраэдрическую структуру, как показано на рис. 6-1. При таянии льда разрушается лишь около 15 % водородных связей. Большая часть молекул воды остается соединенной в тетраэдры. Диэлектрическая постоянная, зависящая от пространственного расположения атомов и зарядов, изменяется при

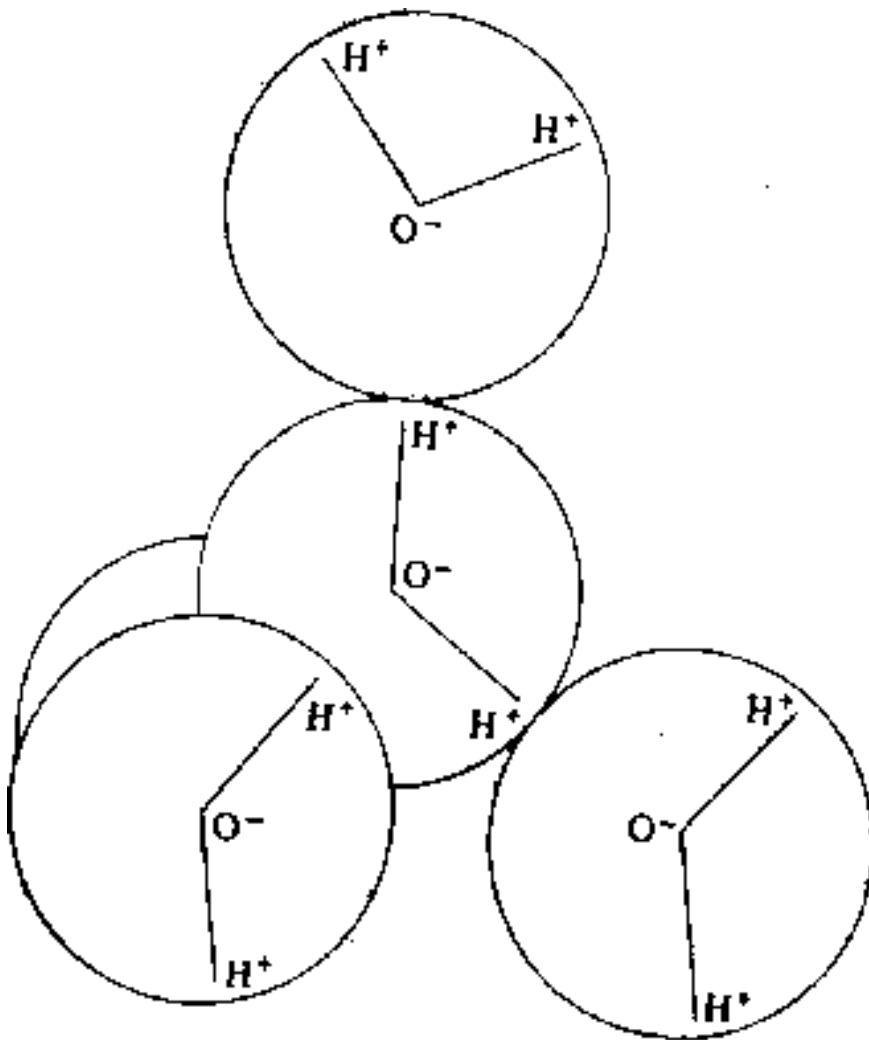


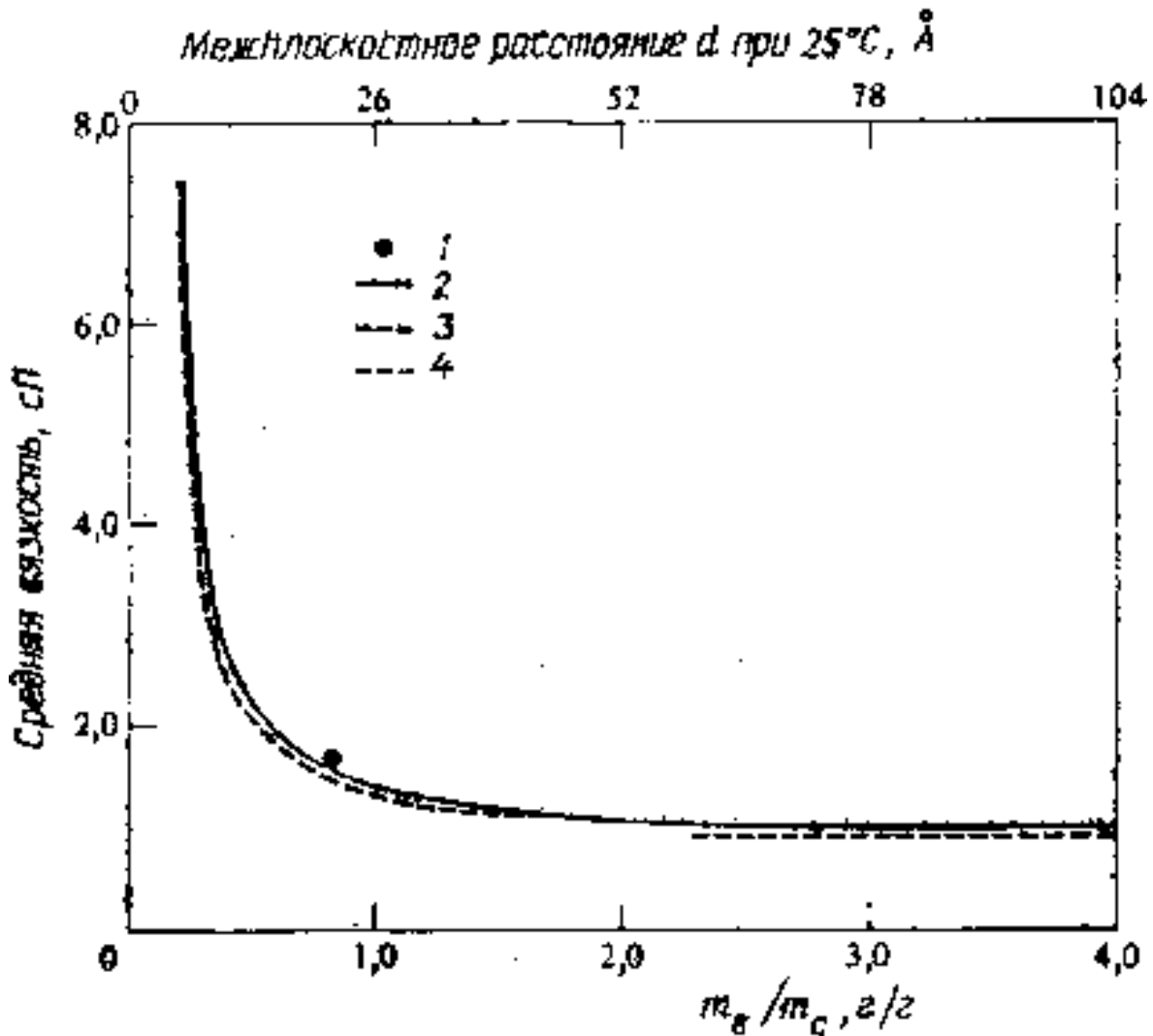
Рис. 6-1. Тетраэдрическая структура молекул воды, образующих полимер.

этом очень мало: 74 для льда и 88 для воды при 0°C [160]. Другие физические свойства, например кривая радиального распределения интенсивности рентгеновских лучей для воды и плотность воды и льда, показывают, что тетраэдрическая структура сохраняется и в жидкой фазе. Насколько непрерывна и устойчива эта структура* еще неясно, но известно, что вода стремится образовывать собственные внутренние структуры, исключаяющие посторонние вещества. Например, при медленном замерзании воды содержащиеся в ней электролиты оказываются в окружении тетраэдров молекул воды вне кристаллической решетки льда.

I

Сбйзанная вода. Сродство водорода к кислороду выражается также в связывании молекул воды на поверхностях минералов. Водород молекул воды образует связи с кислородом минерала. Псевдоморфизм молекул воды на смектите или ил-лите возможен благодаря тому, что базальная кислородная сетка крем неокислородных тетраэдров близка по размерам к тетраэдрическому структуре воды. При соприкосновении с водой смектит набухает, потому что у

связанной воды свободная энергия меньше, чем у свободной воды. Свободная вода занимает межслоевые промежутки для установления равновесия. Вода, связанная с поверхностями минералов, называется структурной, аномальной, нарушенной, адсорбированной, упорядоченной и связанной. В этой книге она будет называться связанной или



Ряс. 6-2, Изменение вязкости воды по мере приближения к поверхности минерала.

Высокая вязкость обусловлена образованием связанной воды, d — расстояние от йлоской йо^рхйости бмектйта; Шв(тй — отношение массы воды к массе смектита. Методы исследования: 1 — течение вязкой жидкости при разных температурах; 2 — спектроскопия

Р
ассеивания нейтрйнов; 3 — самодиффузия $2\text{H}^+\text{NO}$; 4 — самодиффузия $3\text{H}^+\text{NO}$, 2^*Na^* звС1. рафик заимствован из работы Лоу [391] и печатается с разрешения Американского рбщества почвоведов.

упорядоченной йодой в отличие от свободной (bulk или free) воды, не связанной с поверхностями минералов.

Связанная вода, примыкающая к поверхностям минералов, по многим свойствам, например парциальному удельному объему, коэффициенту

теплового расширения и вязкости, отличается от свободной воды. На рис. 6-2 хорошо видно значительное увеличение вязкости воды в пределах интервала в 1 нм (10 Å) от поверхности минерала. Вода, примыкающая к поверхности глинистых минералов, менее плотная, чем свободная вода [19]. Она не способна растворять другие вещества. Она выталкивает ионы, за исключением катионов, занимающих особое положение. Строго упорядоченная структура воды сохраняется на расстоянии до 0,6 нм от поверхности минералов. Некоторая упорядоченность взаимного расположения молекул воды наблюдается на расстоянии до нескольких нанометров от поверхности минералов. При добавлении к воде соли или приложении давления к системе структура молекул воды постепенно разрушается. Давление перекрывающих отложений недостаточно для разрушения последних двух или трех-слоев связанной воды. При комнатной температуре для удаления последних двух слоев воды необходимо давление 422 кг/см². При повышении температуры структура воды у поверхности минералов нарушается, но последние два-три слоя, вероятно, сохраняются до 200°C. В натриевых и калиевых смектитах вся вода, находящаяся на расстоянии нескольких нанометров от поверхности минералов, имеет более или менее упорядоченную структуру. Вода, связанная с кальциевыми и магниевыми глинистыми минералами, редко имеет упорядоченное расположение молекул на расстоянии более 1—2 нм от поверхности этих минералов. Замена натрия кальцием в кристаллической решетке глинистых минералов с увеличением глубины погружения отложений должна сопровождаться уменьшением количества связанной воды относительно свободной воды.

Органическое вещество связывает молекулы воды. В гл. 5 были рассмотрены гидраты метана (клатраты). Облачки из молекул воды образуются вокруг молекул многих органических соединений, например белков. Эти структуры называют мерцающими группами (flickering clusters), так как они имеют короткий период полураспада, порядка 10⁻¹⁰ с. В то время как одни структуры разрушаются, другие образуются, поэтому в свободной воде постоянно присутствуют структурные группировки молекул воды. * 1' ‘

В смектитовых глинах отношение количества связанной воды к количеству свободной воды больше, чем в каолинитовых. Это значит, что для того, чтобы вызвать течение воды через смектитовую глину, нужно приложить большее давление, чем в случае каолинитовой глины. Течение связанной воды возможно только по достижении начального градиента. Когда достигнут предел текучести, эта вода начинает течь, передвигаясь по типу неньютоновской жидкости. Она отслаивается от центра поры. При уменьшении градиента давления структура воды восстанавливается. Присутствие связанной воды в смектитовых глинах является одной из причин того* что эти глины не могут уплотняться с такой же скоростью под давлением перекрывающих слоев, как соседние отложения, содержащие очень мало смектита. Эта разная реакция на увеличение нагрузки перекрывающих отложений может быть одной из причин возникновения в разрезе зон аномально высоких давлений. Более подробное описание свойств связанной воды можно найти в работе Дрост-Хансена [169].

Пластовые воды. Ниже уровня грунтовых вод вода занимает все поровое пространство в осадочных породах, за исключением пор, заполненных нефтью или газом. Вода, находящаяся в небольших пространствах между минеральными зернами, называется интерстиционной (interstitial) или поровой (pore) водой. В поровой воде присутствуют ионы растворенных веществ в концентрации, зависящей от их источника и условий диагенеза. Как показано в табл. 6-1, источником основной массы ионов является морская вода. Речные, озерные и дождевые воды в основном разбавляют морскую воду.

В верхней части осадочного разреза до глубины нескольких сотен метров в химическом составе поровых вод происходят различные изменения. ^{Глава 6} ²³⁵ Анализы образцов из 200 скважин, пробуренных в Атлантическом, Тихом и Индийском океанах, показали следующее. Приблизительно в 70 % образцов глинистых осадков концентрация сульфатов в поровой воде понижена на 10—100 % по сравнению с концентрацией сульфатов в морской воде. Концентрация магния понижена на 20—90 % приблизительно в трети всех образцов. В карбонатных отложениях понижение концентрации сульфатов и магния в поровой воде наименьшее, по все же имеет место. Концентрация кальция изменялась незначительно, пока не была удалена большая часть бикарбоната. После этого она повысилась в 2—6 раз по сравнению с концентрацией в морской воде приблизительно в половине образцов. Если бикарбонат восстановлен, то концентрация кальция, видимо, повышается одинаково и в глинах, и в карбонатных отложениях. Приблизительно в трети всех исследованных образцов практически не было обнаружено изменений в концентрации рассматриваемых ионов по сравнению с их концентрацией в морской воде [516].

Изменение соотношения кальция и магния во многих случаях, видимо, происходит довольно рано. Морская вода содержит магния приблизительно в три раза больше, чем кальция. В поровой воде, как показано в табл. 6-1, это соотношение сохраняется до глубины 9 м от поверхности осадков, но на глубине 335 м наблюдается противоположное соотношение: концентрация кальция выше концентрации магния приблизительно в 7 раз. По данным исследования образцов из скв. 293 DSDP, также пройденной в карбонатных илах Филиппинского моря, отношение магний/кальций в поровой воде на глубине 95 м равно 2:1, а на глубине 445 м — 1:3.

Таблица 6-1 I

Химический состав различных вод (концентрации ионов даны в промилле)

Речная вода	Морская вода	Поровая вода тонкозернистых		Вода песчаных слоев **	
		9,5 м	335 м	1570 м	1814 м

Катионы						
Na ⁺	0,006	10,8	10,5	7,8	53,9	57,0
K ⁺	0,002	0,4	0,4	0,3	-	-
Mg ²⁺	0,004	1,3	1,3	0,4	2,1	2,2
Ca ²⁺	0,015	0,4	0,4	2,7	15,0	18,0
Анионы						
Cl ⁻	0,008	19,4	19,6 *	23,4	115,9	126,0
SO ^{4 2-}	0,011	2,7	2,8	2,8	0,1	0,07
HCO ₃ ⁻	0,059	1,4	0,1	0,05	0,05	0,06
Сумма	0,105	36,4	35,1	37,4	187	203

* Поровая вода из образцов карбонатного ила из скв. 292 DSDP, расположенной восточнее Филиппин. Глубина указана от поверхности осадков. Концентрация натрия определена по разности [659].

** Пенсильванские песчаники формаций Тонкава и Морроу в Техасе и Оклахоме [154]. Калий не определялся.

При увеличении глубины погружения осадков заметно возрастает соленость вод песчаных слоев, в то время как соленость вод глинистых отложений остается близкой к солености морской воды. В табл. 6-1 приведены данные о содержании солей в водах нефтяных месторождений в Техасе и Оклахоме на глубине более 1500 м. При увеличении глубины погружения осадочных отложений соленость пластовых вод может повыситься в 10 раз по сравнению с соленостью морской воды. По данным Дикки и Бахарлу [152], Шмидта [520] и Хедберга [267], соленость вод в глинах в 2—3 раза ниже, чем в залегающих рядом песчаных слоях. Типичным примером является различие в солености вод в глинах Бартлесвилл, Оклахома, и связанных с ними песчаных отложениях: в первом случае общая концентрация растворенных твердых веществ 41,9 г/л, во втором — 167 г/л. Причина такого повышения солености не вполне понятна. Наибольшей популярностью пользуются две гипотезы. Одна из них объясняет повышение концентрации солей тем, что глины обладают свойствами несовершенных полупроницаемых мембран, другая — диффузией солей из глубоко погруженных отложений эвапоритов. Манхейм и Хорн [415] представили доказательства диффузии солей в отложениях

I

5 Истинная соленость поровых вод в глинах, вероятно, ниже, потому что она должна быть ниже солености морской воды. Теоретически соли должны вытесняться из межслоевых промежутков в кристаллической структуре глинистых минералов по мере сближения слоев. Поэтому, хотя концентрация обменных ионов в межслоевых промежутках остается высокой, концентрация свободных солей (как показывает концентрация анионов) должна быть низкой. Высокая электропроводность глины обусловлена поверхностной электропроводностью обменных катионов и не означает, что концентрация свободных солей должна быть высокой.

восточной континентальной окраины США. Они также указали на трудности, возникающие при попытках объяснить повышение концентрации солей в пластовых водах атлантической континентальной окраины в частности и в геологических обстановках вообще с помощью первой гипотезы. Изучение керна, отобранного во время исследований по Проекту глубоководного бурения DSDP, показало, что повышение солености поровых вод наблюдается в тех районах, где глубже в разрезе имеются отложения эвапоритов. Высокая концентрация солей в поровых водах, близкая к концентрации солей в водах нефтяных месторождений, обнаружена в отложениях Красного и Средиземного морей, западноафриканской и бразильской континентальных окраин и моря Тимор. В СССР высокая соленость пластовых вод часто пространственно связана с отложениями эвапоритов.

Однако там, где неизвестны соленосные отложения, повышение солености пластовых вод нельзя объяснить диффузией солей. Другие причины нужно искать и для объяснения повышения солености вод линзовидных песчаных тел, залегающих в глинах с более низкой соленостью поровых вод.

Уайт [658] и Коллинз [116] подытожили данные экспериментов по фильтрации растворов через мембраны. Хеншоу и Коплен [253] и Харака и Смолли [340] наряду с другими исследователями показали, что при температурах и давлениях, имеющих место в осадочных отложениях, природные вещества ведут себя как полупроницаемые мембраны. Существует мнение, что глины выталкивают соли из крупных пор на ранних этапах уплотнения осадков, когда мембраны недостаточно эффективны. Большинство ионов растворенных веществ находится в крупных порах, в то время как поры небольшого размера заполнены пресной связанной водой. Во время уплотнения соли из крупных пор удаляются в песчаные слои. В конце концов остаются только мелкие поры, и отжимаемая вода становится пресной. Вода, просачивающаяся через покрышки выше по восстанию пластов-коллекторов, теряет соли, которые постепенно накапливаются в песчаных слоях.

Ископаемые флюиды коллекторов, не имевшие контакта с атмосферными водами после их погребения, называют реликтовыми водами. Как видно из табл. 6-1, реликтовые воды представляют собой преимущественно хлоридные воды, почти не содержащие бикарбонатных или сульфатных ионов, с отношением кальция/магний от 5 до 10. Советский геохимик В. А. Сулин [589] определяет их как хлоридно-Кальциевые воды и считает типичными для глубоко погребенных остаточных вод в уплотняющейся системе.

Глубина, футы (м)

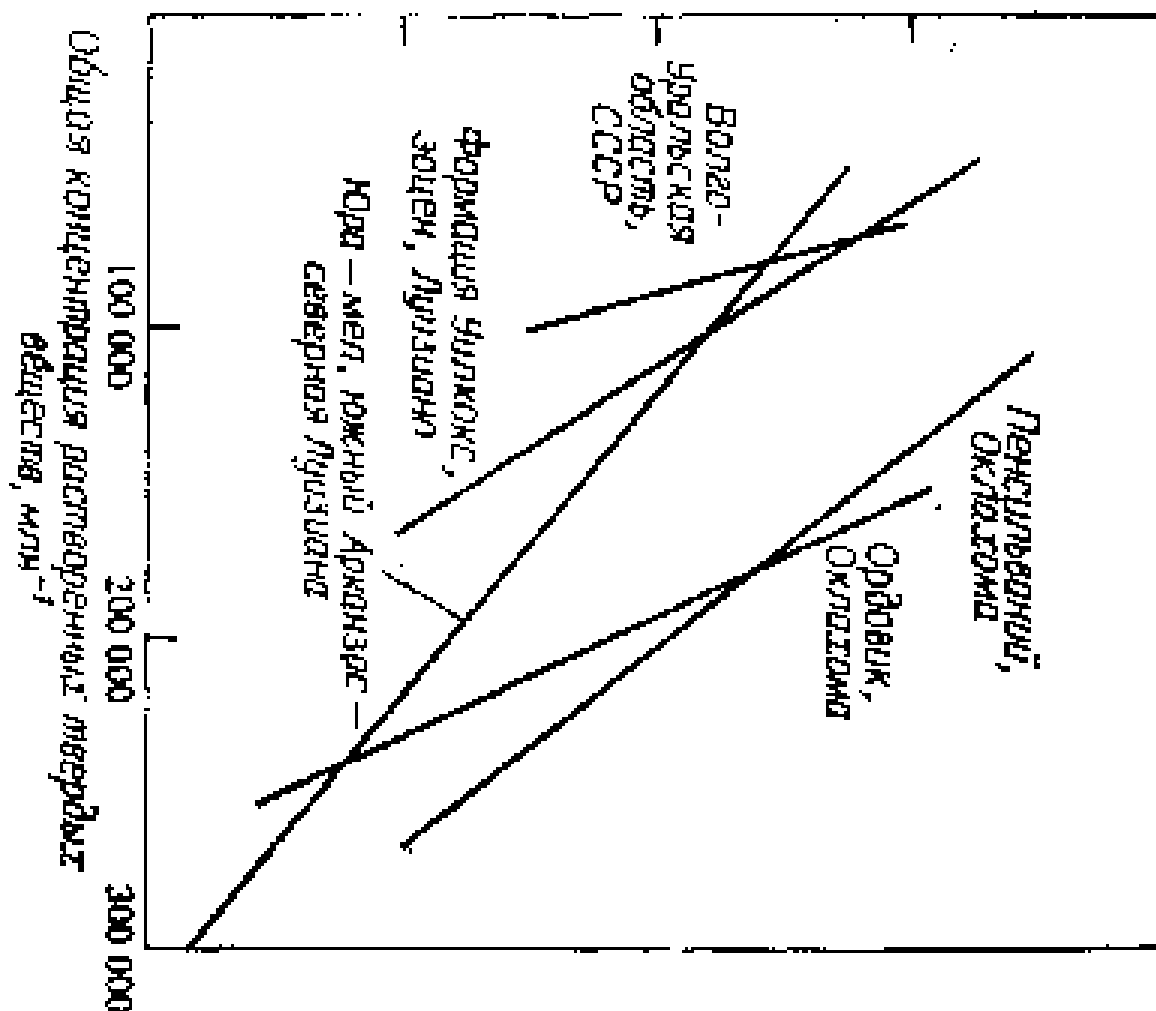


Рис. 6-3. Изменение солености вод в коллекторах с глубиной (по Дикки [150]).

Хотя для реликтовых вод считается нормальным -хлоридно- кальциевый состав, в природе наблюдаются большие колебания химического состава этих вод, обусловленные сложностью геологических и геохимических процессов, происходящих в породах. Сулин выделил также хлоридно-магниевые воды, характерные для эвапоритовых отложений. Реликтовые воды в пермских отложениях газового месторождения Хьюгтон и пенсильванских песчаниках Морроу в окрестностях Панхандла, Оклахома, характеризуются высокой концентрацией сульфатов. В зонах аномально высокого давления задержка уплотнения приводит к тому, что пластовые воды получают меньше ионов из глин и, следовательно, имеют меньшую соленость, чем воды в зонах с нормальным давлением [155].

Увеличение с глубиной солености пластовых вод во многих районах составляет от 50 до 300 мг/(л*м). Темпы увеличения солености пластовых вод в разных районах показаны на рис. 6-3 [150]. Повышенная концентрация солей может сохраниться, даже если в результате последующего воздымания часть осадочных отложений будет размыта. Когда это происходит, хлоридно-кальциевые воды из обнажающихся пород просачиваются на поверхность. Состав солей в этих водах может измениться вследствие инфильтрации пресной воды с поверхности. Такое перемешивание вод разного происхождения наблюдается в большом масштабе в Скалистых горах, США.

Если осадочные отложения сначала были глубоко погружены и подверглись уплотнению, а затем были подняты к поверхности и частично размыты, в местах выхода проницаемых пород в них могут просочиться грунтовые воды. Пресная вода, проникающая таким путем в пластовые воды осадочных пород, называется метеорной водой. Это вода относительно пресная, содержит менее 1 % растворенных солей, в основном натриевых. Метеорная вода имеет высокую концентрацию бикарбонатных и сульфатных ионов, но почти не содержит кальция и магния. В ней часто присутствуют микроорганизмы и молекулярный кислород,¹ поэтому она может вызвать биохимическую и химическую деградацию нефти в залежи. Дegradaция нефтей под действием метеорных вод рассматривается в гл. 8.

Сулин [589] подразделил метеорные воды на сульфатно-натриевые и гидрокарбонатно-натриевые в зависимости от преобладающих анионов. Химический состав метеорных вод очень изменчив. Многие ионы попадают в них во время миграции. Например, метеорные воды, просачивающиеся в обнажающиеся палеозойские породы бассейна Паудер-Ривер на территории Вайоминга, движутся к центру бассейна через толщу пород, содержащих значительное количество гипса и ангидрита, что обуславливает высокую концентрацию сульфата в этих водах.

В мире насчитывается около 260 гигантских нефтяных и газовых месторождений, содержащих не менее 79,5-106 м³ извлекаемой нефти или минимум 99-109 м³ извлекаемого газа [250]. Соленость вод приблизительно половины этих месторождений меньше 4 %. Около четверти этих месторождений содержит воды с соленостью выше 15 %. Концентрация солей в водах остальных месторождений промежуточная. Средняя соленость вод в песчаных коллекторах около 2,7 %, в карбонатных ~ 9 %. Это связано с тем, что артезианские воды легче вымывают соли из равномерно проницаемых песчаных коллекторов, чем из неравномерно проницаемых карбонатных коллекторов. Соленость пластовых вод палеозойских отложений приблизительно в четыре раза выше по сравнению с соленостью вод кайнозойских отложений. Это, вероятно, объясняется тем, что в первом случае фильтрация ионов происходила гораздо дольше. Результаты исследований химического состава подземных вод являются богатым источником информации для изучения миграции флюидов. Почти любой физический или химический процесс, происходящий в подземных условиях, отражается на составе подземных вод. Некоторые из этих процессов, например миграция в глубь толщи осадков богатых сульфатами артезианских вод или диффузия хлоридов вверх из более погруженных слоев эвапоритов, понятны и объяснимы.

I

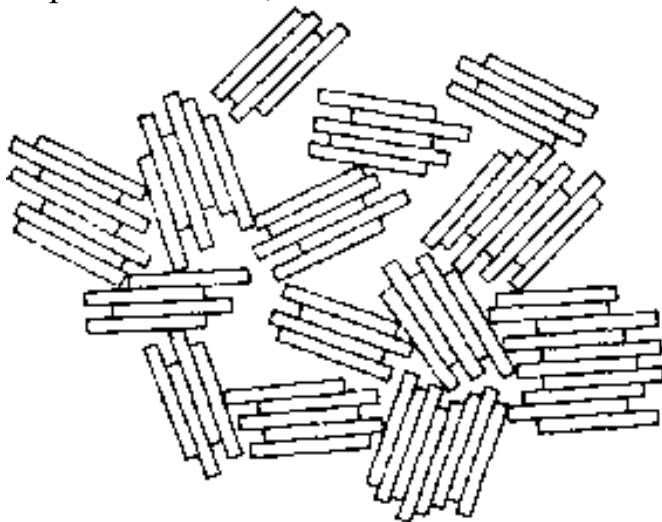
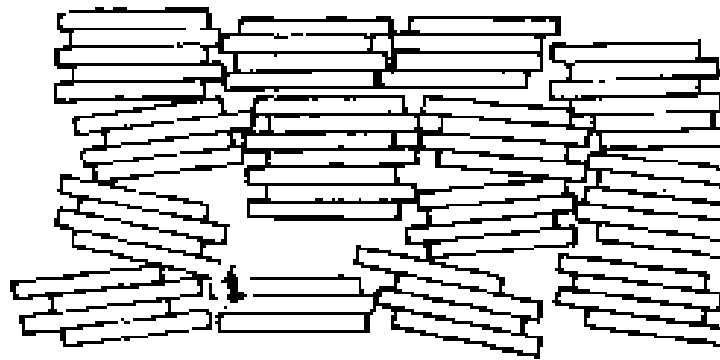
Труднее объяснить высокое содержание сульфатных или бикарбонатных ионов в реликтовых водах тех отложений, которые, видимо, не имели контакта с артезианскими водами. Это могут быть древние метеорные воды, захваченные ранее уплотнившимися осадками, которые в результате воздымания и эрозии оказались вблизи поверхности, а затем снова погрузились на значительную глубину. Для объяснения этих аномальных ситуаций пока не хватает надежных

данных. Другим интересным фактом является повышение концентрации лития в водах нефтяных месторождений иногда в 2000 раз по сравнению с его концентрацией в морской воде [116]. Будущие поколения исследователей, вероятно, объяснят некоторые из этих интересных фактов.

ПЕРВИЧНАЯ МИГРАЦИЯ

Главной причиной перехода флюидов из материнской породы в пласт-коллектор является уплотнение осадочных отложений. Коллекторы мало уплотняются по сравнению с материнскими отложениями. Процесс уплотнения начинается сразу же после седиментации. Отжимаемые флюиды мигрируют через уплотняющиеся осадки из области более высокого давления обычно вверх на ранних этапах уплотнения, а позднее по направлению к соседним менее сжимаемым пластам-коллекторам, имеющим выход на поверхность. Уплотнение песков происходит за счет перегруппировки зерен вскоре после погребения осадка. Дальнейшее уплотнение за счет деформации крупных зерен идет очень медленно до тех пор, пока не будут достигнуты очень большие глубины. В глинах перегруппировка частиц происходит в течение долгого времени, но прочно связанная вода препятствует соприкосновению частиц. Глины испытывают пластическую деформацию. Уплотнение глин осложняется такими процессами, как удаление межслоевой воды из глинистых минералов.

Более проницаемые алевритовые и песчаные тела в толще уплотняющихся тонкозернистых осадков служат главными каналами для миграции флюидов. Пески обладают гораздо большей проницаемостью, чем тонкозернистые глины, поэтому градиенты давления в них незначительны, а давление флюидов соответствует таковому в непосредственно примыкающем глинистом слое. Это значит, что движение флюидов будет направлено из тонкозернистых осадков в грубозернистые алевриты и пески, за исключением точек с низким давлением, которые служат



местами выхода флюидов. Обычно, но не всегда это гипсометрически самая высокая точка данной формации. По мере уплотнения происходит непрерывное движение флюидов из более уплотненных тонкозернистых пород в менее уплотненные грубозернистые породы по наиболее проницаемым каналам. Уплотнение приводит к быстрому уменьшению проницаемости глинистых осадков; карбонатные илы уплотняются

слабее, а алевроиты и пески еще слабее.

А)

Б)

Рис. 6-4. Взаимное расположение пакетов глинистых частиц по данным изучения фотографий, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа.

а — массивная глина: слабая упорядоченность ориентировки пакетов; б — сланцеватая глина: высокая упорядоченность ориентировки пакетов.

По сравнению с уплотнением глин уплотнение карбонатных илов является более сложным процессом, так как последние часто подвергаются ранней литификации, химическим изменениям, растворению и перекристаллизации. В этом разделе в основном рассматривается миграция флюидов в песчано-глинистых толщах. Раздел о миграции флюидов в карбонатных отложениях помещен в конце главы.

Пористость и проницаемость глин зависят от их микроструктуры. Фотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа [75], показывают, что большинство глинистых минералов состоит из пакетов плоских частиц. В каолините это небольшие различно ориентированные псевдогексагональные пакеты и пластинки. Иллит состоит из неправильной формы пакетов, пластинок и частиц, иногда с загнутыми краями. Сметтит сложен сморщенными хлопьевидными агрегатами разной толщины и размера в базальной плоскости. Кристаллографические особенности смектита на снимках проявляются очень редко. Некоторые смектиты состоят из чрезвычайно тонких пленок или веерообразно расходящихся слоев с расплывчатыми очертаниями и неправильными шиповидными выступами. В типичном бентоните, содержащем 85 % смектита, 10 % кварца и 5 % полевого шпата, были обнаружены кристаллические частицы длиной 20—30 нм и толщиной 1 нм [76]. Эти частицы объединены в частично перекрывающиеся пакеты, как показано на рис. 6-4. Расстояния между группами слоев от ~6 до 16 нм.

Ориентировка глинистых частиц, определяющая направление движения флюидов, зависит не только от степени уплотнения. Одом [450] отмечает, что в уплотненных осадках ориентировка глинистых частиц варьирует от практически взаимно параллельной до почти беспорядочной в стратиграфическом интервале мощностью всего в несколько сантиметров. Хотя принято считать, что уплотнение глинистого осадка приводит к более правильному взаимно параллельному расположению частиц, верно и то, что их ориентировка может быть различной в зависимости от условий седиментации и состава осадка.

В массивных глинах, главным минералом которых является смектит, до значительных глубин наблюдается слабо упорядоченная ориентировка глинистых частиц (рис. 6-4, а). Глины, содержащие более 10 % карбонатных минералов, обычно также характеризуются слабо упорядоченной ориентировкой глинистых частиц. Большое количество частиц алевроитовой размерности и присутствие других минералов нарушают параллельную ориентировку.

Отложения со слойчатой или сланцеватой текстурой характеризуются высокой степенью упорядоченности взаимного расположения частиц (рис. 6-4, б). Органическое вещество, отлагающееся тонкими слоями, обуславливает слойчатость глин, при которой плоскости напластования параллельны тонким слоям, богатым органическим веществом.

Момпер [429] считает, что органическое вещество в большинстве глинистых пород не рассеяно в минеральной массе, а сконцентрировано вдоль поверхностей напластования и трещин отдельности. В поперечном разрезе оно имеет вид тонких полосок, а в плане — хлопьевидных и округлых скоплений, размер которых может превышать 100 мкм. Некоторые поверхности напластования почти полностью покрыты органическим веществом.

Уплотнение: равновесие и отклонение от равновесия. Направление и масштабы миграции флюидов зависят от напорного градиента флюидов и проницаемости пород. Гидростатический градиент — это увеличение давления жидкости с

глубиной на единицу длины в открытой системе. Для пресной воды он равен около 9,8 кПа/м. Литостатический градиент [геостатический.— Ред.] — это увеличение с глубиной общего давления зерен породы и воды, отнесенное к единице длины. Его средняя величина

кПа/м. Если бы скважина была пробурена в высокопроницаемых песчаных отложениях, залегающих сплошной толщей от поверхности до глубины более 6000 м, давление на всех глубинах было бы гидростатическим, как показывает линия А на рис. 6-5, характеризующая гидростатический градиент 10,4 кПа/м. Это значение гидростатического градиента характерно для большинства коллекторов. При повышении солёности подземных вод с глубиной градиент давления будет увеличиваться на 0,98 кПа/м на каждые 0,01 г/см³ увеличения плотности жидкости [376]. Давление, отклоняющееся от гидростатического, называется аномальным давлением. Это может быть аномально высокое давление при градиенте выше 12 кПа/м и аномально низкое давление при градиенте ниже 9,8 кПа/м.

Для уплотнения необходимо не только приложение нагрузки, но также удаление поровой воды. Давно известно, что для удаления флюидов из глин и равновесного уплотнения осадков с глубиной необходим хороший дренаж [260, 261, 25]. Если вода не может удаляться достаточно быстро из-за низкой гидравлической проводимости пород, то прилагаемая нагрузка частично или полностью будет передаваться на воду и уплотнение будет задерживаться. Это нарушение равновесия уплотнения приведет к тому, что 1) давление флюидов будет больше гидростатического и 2) пористость глин будет больше той пористости, которая была бы на данной глубине при равновесном уплотнении.

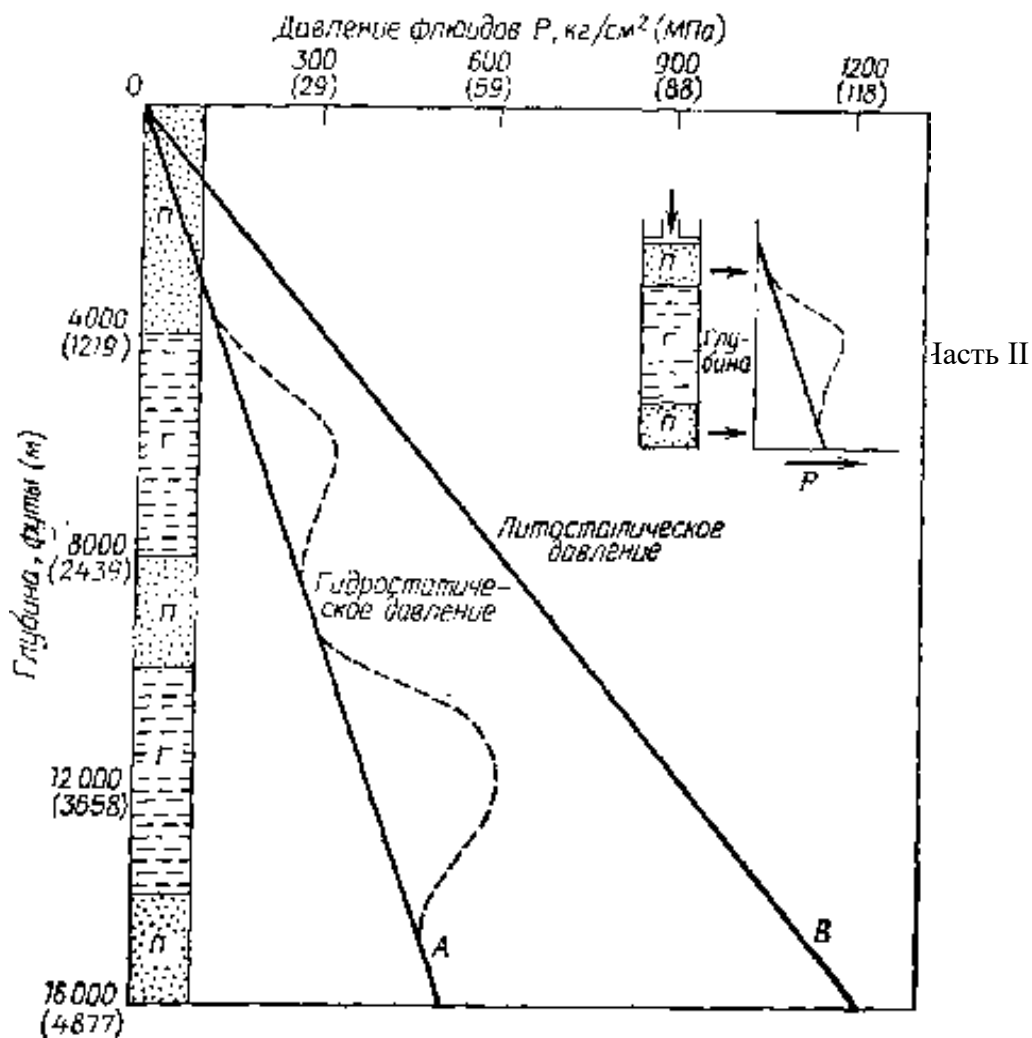


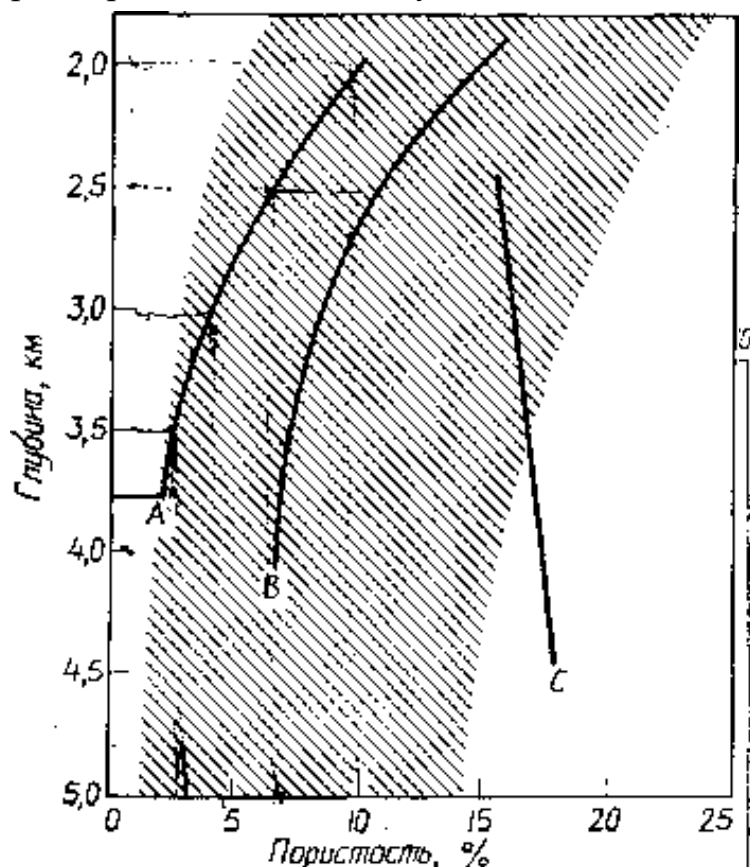
Рис. 6-5. Повышение давления флюидов с глубиной.

Линия А соответствует градиенту гидростатического давления, характерному для большинства нефтегазоносных бассейнов (10,4 кПа/м). Линия В соответствует градиенту литостатического давления, равному 24,4 кПа/м. Пунктирная линия показывает давление флюидов в песчано-глинистой толще, разрез которой приведен слева. В правом верхнем углу чертежа показано изменение давления флюидов в слоях песка (П) и глины (Г) под действием оказываемого на них сверху давления. В центре глинистого слоя возникает гидравлический барьер (для движения флюидов). Из глин флюиды выжимаются вверх и вниз в песчаные слои.

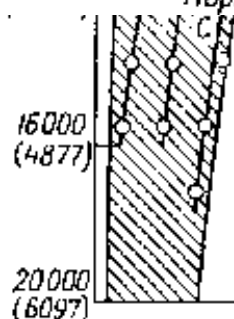
Полевыми исследованиями установлены различия в степени уплотнения глин в зависимости от расстояния до проницаемых слоев. Тесленко и Коротков [598] исследовали майкопские глины Западно-Кубанского краевого прогиба. Они установили, что глины одного и того же возраста на одних и тех же интервалах глубин и практически в одинаковых тектонических условиях имеют разную степень уплотнения в зависимости от количества и мощности высокопроницаемых слоев в разрезе. На одних и тех же глубинах пористость тонких глинистых слоев, чередующихся со слоями проницаемых пород, гораздо меньше пористости мощных глинистых пластов, залегающих на большом расстоянии от пористых пород.

Данные Тесленко и Короткова приведены на рис. 6-6, а. Заштрихованная область соответствует значениям пористости глин на разных глубинах в различных осадочных бассейнах, по опубликованным данным (см. рис. 6-7). Линия А показывает изменение с глубиной средней пористости майкопских глин, разделенных многочисленными слоями высокопроницаемых песчаников. Линия В показывает изменение с глубиной медианной пористости глин по данным исследования образцов, взятых на расстоянии 10—50 м от ближайшего проницаемого пласта. Линия С характеризует изменение с глубиной пористости образцов глин, взятых на расстоянии более 4500 м от ближайших проницаемых слоев. Пористость образцов, соответствующих нижним концам линий В и С (глубина почти 4,5 км), различается приблизительно на 10 %. Увеличение пористости с глубиной, которое демонстрирует линия С, может быть связано с аномально высокими давлениями в глинах в более глубоких частях разреза.

Тесленко и Коротков [598] отмечают, что при повышении давления перекрывающих отложений флюиды отжимаются сначала из глинистых слоев, к которым сверху или снизу примыкают песчаные слои. Эти слои должны быть достаточно мощными и проницаемыми. Изолированные маломощные и слабопроницаемые слои и небольшие пачки песчаников и алевролитов не способствуют заметному уплотнению глин. Для отжимания воды из глин, удаленных от проницаемых горизонтов, необходимы гораздо более высокие давления перекрывающих слоев. Авторы приходят к выводу, что для



равновесного уплотнения глинистых отложений необходимо присутствие в разрезе высокопроницаемых песчаных слоев с большой площадью



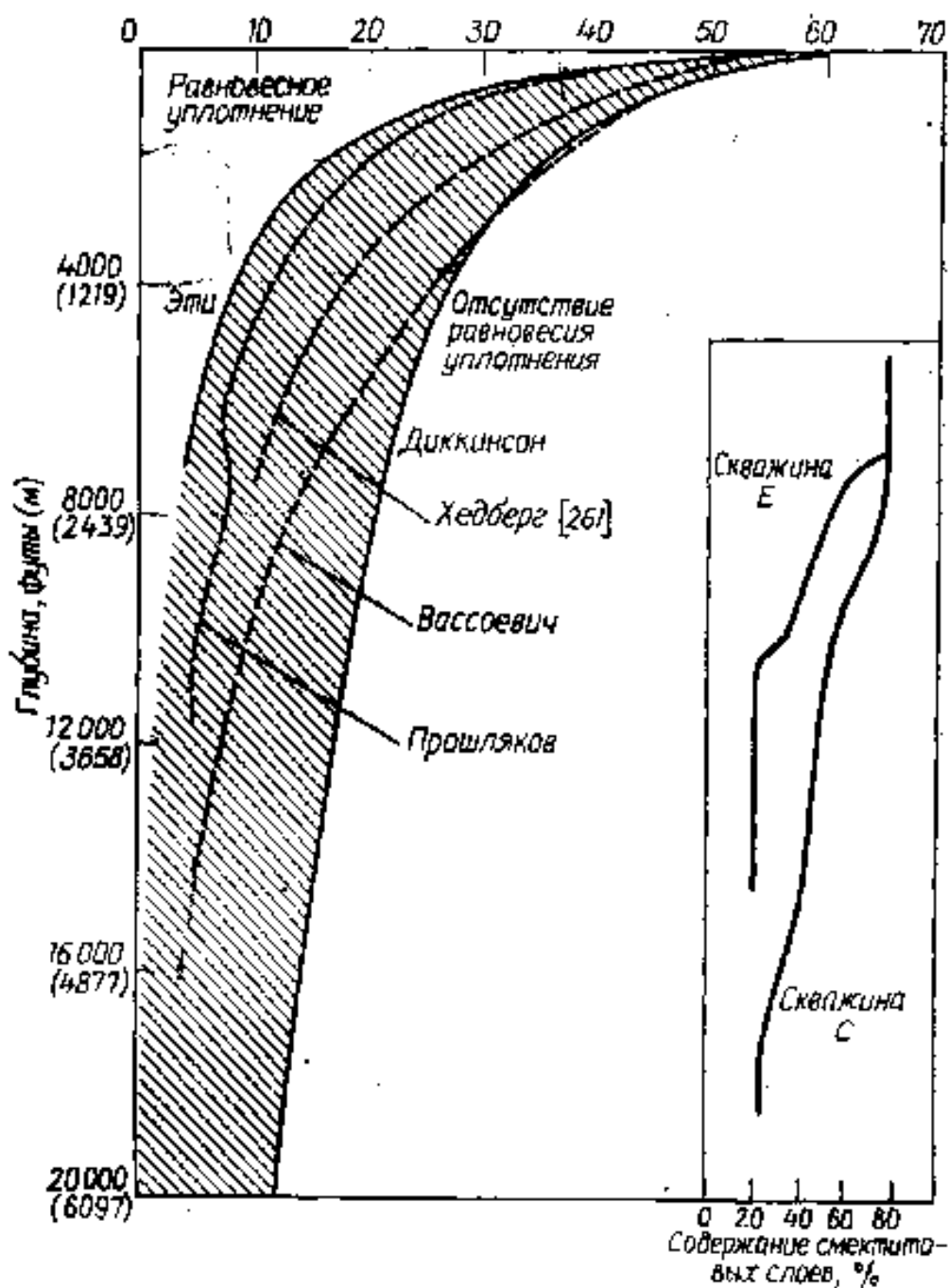
распространения, связанных с поверхностью через поверхности несогласия, крупные разломы и обнажения.

Рис. 6-6. Различия в пористости глин, обусловленные разной способностью воды удаляться из них во время уплотнения. ;

Из переслаивающихся песчано-глинистых отложений вода удаляется быстрее (линия А на рис. а и б), чем из мощных глинистых толщ (линия С на рис. а и б). Мощные глинистые слои не достигли равновесия уплотнения (аномально высокие давления флюидов).

Л — майкопские глины, СССР: А — чередование песчаных и глинистых слоев, В — глины на расстоянии 10—50 м от песчаных слоев, С — глины на расстоянии более 500 м от песчаных слоев (Тесленко и Коротков [598]); б — кайнозойские глины Южно-Каспийской впадины, СССР: А — глинистые слои мощностью 20—50 м, В — глинистые слои мощностью 100—300 м, С — глинистые толщи мощностью 500—1000 м (Дурманский [181]).

Рис. 6-7. Изменение пористости глин с глубиной.



Кривая, заимствованная из работы Эти [25], отражает равновесное уплотнение палеозойских глин Оклахомы. Кривая Диккинсона [157] характеризует уплотнение молодых глинистых отложений побережья Мексиканского залива, которые не достигли равновесия уплотнения. Другие кривые соответствуют промежуточным стадиям уплотнения. Справа показаны кривые изменения с глубиной количественного соотношения смектитовых и иллитовых слоев [460]. Кривая пористости, заимствованная из работы Прошлякова [482] показывает, что дегидратация глинистых минералов происходит на глубине около 2440 м.

Тесленко и Коротков [598] наблюдали в большом масштабе то, что схематически показано в верхнем левом углу рис. 6-5. Если к пачке песок—глина—песок приложено давление сверху и вода может удаляться из верхнего

и нижнего песчаных слоев, то центральная часть глинистого слоя оказывается менее уплотненной, чем его части, примыкающие к песчаным слоям. Это значит, что в центральных зонах слоев глины давление

флюидов будет выше. Оно может значительно превысить гидростатическое давление, как показано слева на рис. 6-5, где в разрезе песчаные слои чередуются с мощными слоями глин. Отклонение от нормального хода изменения давления с глубиной схематически показано пунктирной линией между линиями А и В. Эта линия отвечает постоянной скорости уплотнения при условии связи проницаемых песчаных горизонтов с поверхностью. В этом случае все три песчаных слоя будут иметь нормальное давление флюидов (равновесие), а в глинах давление флюидов будет повышено (отклонение от равновесия) в разной степени в зависимости от уровня их гидравлической проницаемости. Важным фактором является время. Если бы в этом примере давление повышалось очень медленно, в течение миллионов лет, «сак в очень медленно уплотняющихся осадках бассейна, флюиды могли бы постепенно удаляться и давления были бы лишь немного выше гидростатических.

Магара [405] вывел уравнения, позволяющие рассчитывать глубину, на которой проницаемость глин будет ниже минимальной проницаемости, необходимой для предотвращения аномально высоких давлений флюидов. В районе побережья Мексиканского залива эта глубина около 2100 м. Магара отмечал, что возникновению аномально высоких давлений в осадочных бассейнах способствует высокая скорость осадконакопления и большая мощность слоев глин.

Смит [556] охарактеризовал уплотнение глин с помощью математической модели. Он пришел к выводу, что в мощных глинистых толщах давление поровых вод может быть гораздо выше нормального для данной глубины и это высокое давление может сохраняться в течение десятков и сотен миллионов лет.

Чепмен [99] указывал, что представления о нарушении равновесия уплотнения решают проблему несоответствия времени образования нефти и времени ее возможной миграции с выжимаемыми при уплотнении водами. Некоторые геологи считают, что если большая часть нефти образуется после того, как температура осадочных пород достигнет 50°C, то к этому времени основной объем воды уже удален из осадочных отложений. Пористость глин при равновесном уплотнении на глубине около 760 м, приблизительно эквивалентной 50°C, близка к 15%, а в недоуплотненных глинах она составляет 30—35 % • Объем воды, участвующей в первичной миграции, во втором случае будет значительно больше. Для больших глубин (2440 м), где пористость недоуплотненных глин может более чем в пять раз превышать пористость нормально уплотненных глин, это различие еще больше.

Нарушение равновесия при уплотнении является правилом,

А не исключением. Чепмен полагает, что в большинстве глинистых толщ при погружении имело место большее или меньшее отклонение от равновесного уплотнения. Эта разница в объемах флюидов, которые могут участвовать в первичной миграции на разных глубинах при равновесном и неравновесном уплотнении* видна на рис. 6-7. Крайняя левая кривая отражает уплотнение осадков в бассейне с нормальным гидростатическим давлением по всему разрезу. Крайняя правая кривая показывает уплотнение осадков в бассейне, где большинство глинистых слоев характеризуется аномально высоким давлением

флюидов. Практически все кривые изменения пористости с глубиной, приведенные в работах, опубликованных за последние десятилетия, располагаются между этими крайними кривыми. Прежде эти кривые строили на основе данных определения пористости и плотности образцов из скважин. В последнее время плотность и пористость пород определяют с помощью кривых акустического каротажа и гамма-гамма-каротажа. Так как для построения этих кривых используют разные образцы, соответствующие различным условиям равновесия, опубликованные данные не учитывают небольшие различия в пористости пород, находящихся в разных условиях дренажа.

Кривая пористости, приведенная в работе Хедберга [260], и кривые изменения плотности и пористости, приведенные в работе Эти [25], построенные главным образом на основе данных исследования палеозойских глинистых пород Канзаса и Оклахомы, отражают стабильность, достигнутую за большой отрезок времени, и совпадают с кривой равновесного уплотнения на рис. 6-7. Кривая Диккинсона [157] построена для молодых, быстро отложившихся осадков побережья Мексиканского залива, содержащих много смектита. Она совпадает с кривой неравновесного уплотнения на рис. 6-7. Кривая изменения пористости из другой работы Хедберга [264], построенная для кайнозойских глин Венесуэлы, содержащих многочисленные песчаные прослои, по которым происходило удаление отжимаемой при уплотнении воды, и обобщенная кривая Вассоевича [632] занимают промежуточное положение между этими крайними кривыми.

Дурмишьян [181] изучал пористость глин продуктивной толщи среднего плиоцена и миоцен-палеогеновых отложений северо-западного борта Южно-Каспийской впадины. Он пришел к тому же выводу, что и Тесленко и Коротков [598], а именно, что на одних и тех же глубинах пористость глин в отложениях с чередованием песчаных и глинистых слоев гораздо меньше, чем в мощных глинистых толщах. Кривые Дурмишьяна, приведенные на рис. 6-6, б, попадают в диапазон значений пористости глин на рис. 6-7. Линия Л соответствует нормальному уплотнению переслаивающихся песков и глин в центральной части Апшерона, где пластовые давления в основном гидростатические. Мощность глинистых слоев — от 20 до 50 м; их разделяют мощные песчаные слои. Линия В отражает неравновесное уплотнение слоев глин мощностью от 100 до 300 м на юго-западе Апшерона. Пески здесь алевроитовые и имеют меньшую мощность. Линия С демонстрирует сильно замедленное уплотнение глинистых слоев мощностью 500—1000 м в присводовой части и в крыльях структур Бакинского архипелага. Давления флюидов здесь близки к литостатическому давлению. Дурмишьян подчеркивает, что выделяющаяся при замедленном уплотнении вода способствует первичной миграции нефти и газа, образующихся в зоне катагенеза.

В большинстве бассейнов должны иметься глинистые слои, уплотнение которых в разной степени отклоняется от равновесного в зависимости от условий дренажа, как показали Дурмишьян [181] и Тесленко и Коротков [598]. На рис. 6-7 видно, что объем воды, которая может участвовать в миграции, даже на поздней стадии образования углеводородов (глубина около 4200 м), все еще соответствует нескольким процентам пористости.

Дегидратация глинистых минералов. Главные глинистые минералы осадочных отложений: смектит, иллит и каолинит. Смектит и иллит — наиболее распространенные глинистые минералы «глин морского происхождения, хотя в некоторых из них господствует каолинит. Смектит состоит из мельчайших глинистых частиц диаметром 0,01—0,1 мкм. Удельная поверхность смектита, иллита и каолинита, включая межслоевые промежутки, соответственно около 800, 90 и 15 м²/г [643]. Благодаря большой площади межслоевых промежутков смектит адсорбирует гораздо больше воды, чем другие минералы. Внешняя удельная поверхность смектита всего около 100 м²/г.

Пористость пород определяется как отношение объема пор V_0 к общему объему породы. Уменьшение пористости, показанное на рис. 6-7, вызвано удалением воды из порового пространства. При определении пористости пород не учитывают межслоевые промежутки в глинистых минералах. Вода, находящаяся в межслоевых промежутках, относится к минеральной части породы. Когда смектит превращается в иллит, эта вода выделяется из межслоевых промежутков и становится частью объема пор. Плотность воды, находящейся в межслоевых промежутках смектита, ниже плотности воды в порах. Следовательно, при выделении этой воды из межслоевых промежутков во время образования иллита происходит общее уменьшение объема воды и аномально высокие давления не возникают, как показали Андерсон и Лоу [19]. Это было подтверждено другими исследователями (Нелья, 1977, личное сообщение); таким образом, встречающиеся в литературе утверждения, что дегидратация глинистых минералов вызывает аномально высокие давления, ошибочны.

Важное значение дегидратации глинистых минералов для первичной миграции нефти заключается в появлении дополнительного количества поровой воды во время наиболее интенсивного образования углеводородов. Эта вода обеспечивает действие тех механизмов миграции, для которых она необходима как переносчик углеводородов. По данным Берета [90], объем воды, выделяющейся при дегидратации, может составлять 5—10% всего объема породы.

Этот процесс не может происходить спонтанно в любых условиях. Хитаров и Пугин [341] отмечали, что превращение смектита в иллит зависит в основном от температуры пород. Как показали лабораторные опыты и полевые наблюдения, этот процесс происходит на разных глубинах в зависимости от величины геотермического градиента. В районах с высокими геотермическими градиентами превращение смектита в иллит происходит на меньших глубинах, чем в областях с низкими геотермическими градиентами.

Обычно дегидратация глин происходит при температурах 80—120°C, однако, по наблюдениям Хелинга [268], в районах с очень высокими геотермическими градиентами (7—10°C/100 м) она начинается при 50—60°C. Эти температуры точно соответствуют температурному интервалу образования нефти (см. гл. 4). Дегидратация глинистых минералов зависит также от химических параметров системы, поскольку при этом происходит замещение натрия калием в межслоевых промежутках и кремния алюминием в тетраэдрических позициях.

Скорость этого процесса зависит от давления. При низких давлениях смектит более устойчив.

Перри и Хауэр [460] исследовали превращение смектита в иллит в плейстоцен-эоценовых глинах побережья Мексиканского залива. Их данные по двум из пяти исследованных скважин приведены справа на рис. 6-7. В скв. Е, расположенной вблизи Галвестона, Техас, где геотермический градиент составляет $3,1^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$, дегидратация глин происходит в два этапа на глубинах ~ 2100 и 3000 м . В скв. С, расположенной на шельфе Луизианы, где геотермический градиент равен $2,3^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$, дегидратация наблюдается в большом интервале глубин от ~ 2740 до 5500 м . В обоих случаях дегидратация прекращается, когда количество смектита в смешанослойных иллит-смектитовых образованиях снижается до 20 %.

Хотя дегидратация глинистых минералов обеспечивает большой объем воды для первичной миграции, она не является обязательным условием образования промышленных месторождений нефти и газа. В некоторых нефтегазоносных бассейнах, например в бассейне Уиллистон в США и Канаде, материнские породы не содержат смектита [204].

МЕХАНИЗМ ПЕРВИЧНОЙ МИГРАЦИИ

Первичная миграция означает выделение небольшой части углеводородов из органо-минерально-водного комплекса и перенос их через узкие каналы пор из материнских пород в крупнозернистые породы-коллекторы. Янг и Мак-Айвер [674] изучали абсорбцию и распределение углеводородов в материнских породах и соответствующих нефтях. Их данные подтверждают представления о миграции нефтеобразующих углеводородных компонентов из неколлекторов в коллекторы. Равновесие между распределением углеводородов в материнских породах и нефтях достигнуто в некоторых древних, глубоко погруженных отложениях, но не достигнуто в сравнительно молодых, неглубоко залегающих скоплениях нефти и их материнских породах. Миграция и аккумуляция — это, видимо, непрерывные процессы, происходящие в течение долгого времени. Изменение состава углеводородов с глубиной показывает, что парафиновые и нафтеновые углеводороды мигрируют позже, чем ароматические. Янг и Мак-Айвер [674] пришли к заключению, что образование углеводородов вызывает первичную миграцию.

Механизмы первичной миграции обеспечивают перенос углеводородов через тонкозернистые отложения с проницаемостью от 10^{-3} до 10^{-11} миллидарси (мД). Проницаемость глинистых отложений зависит от степени их уплотнения, количества и типа глинистых минералов. Диаметр пор в глинах также зависит от этих факторов. На рис. 6-8 показана приблизительная связь между пористостью и диаметром пор в глинах. Этот график основан на данных измерений и экстраполяциях нескольких исследователей, обобщенных Вельте [650]. На нем показан приблизительный средний диаметр пор для каждой зоны пористости. Момпер [429] считает, что в типичной плотной глине с низкой пористостью более 70 % пор имеют небольшой размер (менее 3 нм), в то время

как диаметр остальных пор может достигать нескольких сотен нанометров. В табл. 6-2 приведены эффективные диаметры молекул некоторых компонентов природного газа и нефти, а также диаметр молекул воды. Относительные размеры этих молекул показаны на рис. 6-8.

Эти данные говорят о том, что даже молекулы сложной циклической структуры могут мигрировать в глинах с пористостью 5—10%, которые, в зависимости от степени уплотнения, могут еще встречаться на глубинах более 6000 м. Миграция молекул асфальтенов затруднена, однако возможно, что многие из них образуются в коллекторах. Эти расчеты не учитывают структурную воду, которая может образовываться в порах слой толщиной: более 1 нм. Органическое вещество также может занимать значительное пространство пор. Следовательно, образующиеся жидкие и газовые углеводороды могут создавать высокие внутренние давления в органическом пространстве. В результате этого, когда давление внутри пор в глинах приблизится к литостатическому, могут образоваться микротрещины.

При любом механизме первичной миграции важным обстоятельством является соотношение нефти и воды. Как показано на рис. 4-16—4-24, главная фаза образования нефти приходится на интервал глубин 2—3 км. Максимальное уменьшение пористости при погружении пород на 3 км (с глубины 1 км, соответствующей началу интенсивного образования углеводородов, до глубины 4 км, соответствующей его концу) составляет около 20 % (рис. 6-7), а минимальное — 5 %. Следовательно, из слоя осадков мощностью 1 м, имеющего площадь 100 км² и соответственно объем 10^8 м³, за время образования нефти должно выделиться от 0,5 до 2·10⁸ м³ воды.

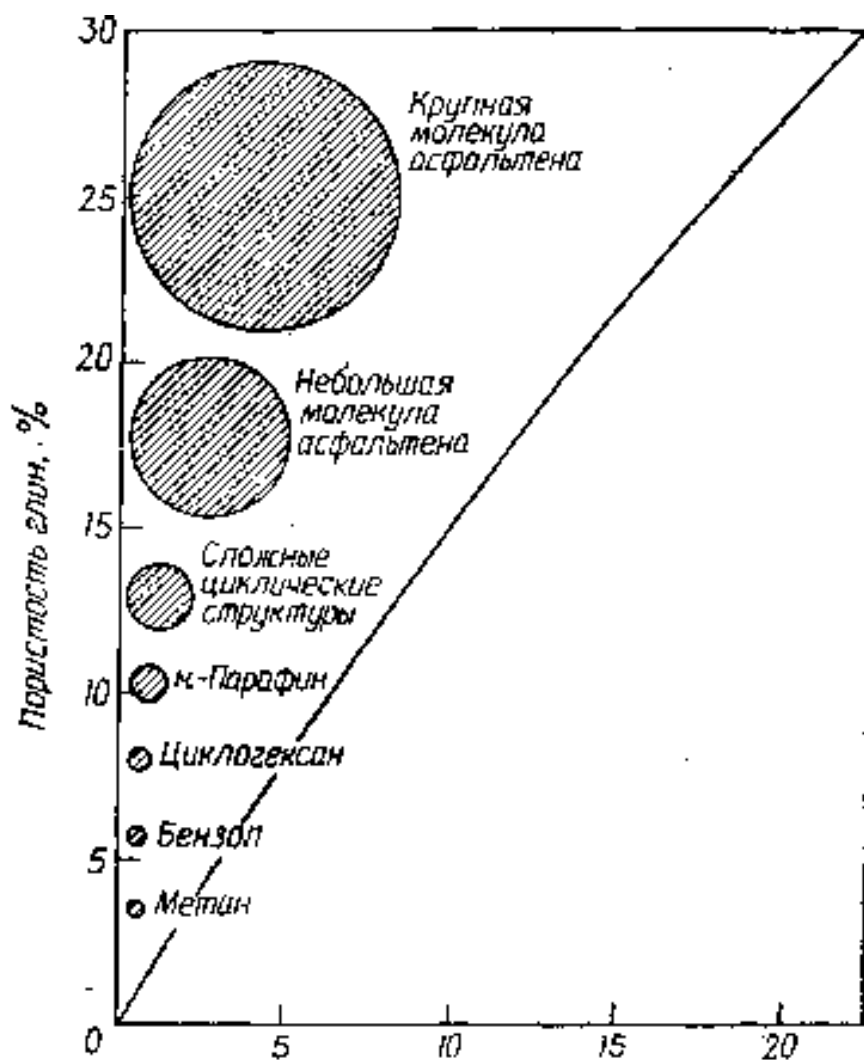


Рис. 6-8. Приблизительное сокращение диаметра пор в глинах с уменьшением пористости (по Вельте [650]).

Размер молекул углеводородов нефти обычно меньше 2 нм, размер молекул асфальтенов 5—10 нм. Высокомолекулярные биогенные (N, S, O)-содержащие битуминозные агрегаты мигрируют раньше массового образования углеводородов нефти Или улавливаются глинами и остаются в них.

Таблица 6-2

Соединение	Эффективный диаметр
Вода	~0,3
Метан	0,38
Бензол	0,47
«-Алканы	0,48
Циклогексан	0,54
Соединение со сложной циклической структурой	1-3

Асфальтены	5-10

Приблизительный эффективный диаметр молекул некоторых компонентов жидкостей и газов из природных резервуаров [650]

т Часть II

Максимальное значение этого отношения будет 1800 млн~4.

Для образования гигантских нефтяных месторождений необходимы или очень большие площади сбора углеводородов, или богатые материнские породы, или и то, и другое. В материнских породах с содержанием углеводородов 0,3 % содержание углеводородов в воде во время первичной миграции должно быть 0,2-0,9 %. Это общие условия, необходимые для первичной миграции. Предложены различные возможные механизмы переноса углеводородов с водой или без воды (обзор их дан в работе Корделла [126]).

Миграция в коллоидном (мицеллярном) растворе. Миграция нефти в глинах в коллоидном (мицеллярном) растворе невозможна, потому что, с одной стороны, диаметр пор в них слишком мал, а с другой стороны, для образования мицеллярного раствора необходима слишком высокая концентрация мыл. Средний размер нейтральных мицелл 500 нм, а ионных — 6,4 нм [36], в то время как диаметр пор в глинах 5—10 нм. Теоретически ионные мицеллы могут проходить через некоторые поры. Однако лабораторные эксперименты показали, что полупроницаемые глинистые мембраны задерживают ионы, размер которых меньше размера ионных мицелл, поэтому трудно себе представить, чтобы последние могли свободно мигрировать в глинах. Опыты, при которых мыльные растворы пропускали через алевроитистые глины, показали, что мыльные мицеллы задерживаются глинами с проницаемостью меньше 10~3 мД, т. е. практически всеми глинами. По данным Кеннеди [339] и Жузе и др. [681], для образования мицелл требуется содержание мыл от 0,06 до 0,6 % в зависимости от температуры воды, в то время как концентрация возможных органических мицеллообразователей в поровых водах всего 2—30 млн-1. Трофимук и др. [621] отмечали, что среднее содержание органического вещества в подземных водах в большинстве районов СССР составляет 0,01 г/л, в то время как для образования мицеллярного раствора необходимо, чтобы концентрация органического вещества достигала нескольких граммов на литр. Другая сложность заключается в том, что коллоидная растворимость достигает максимума при 70°C. При более низких и более высоких температурах она гораздо ниже [621].

Миграция по сети органического вещества. Предположение о возможности миграции нефтеобразующих компонентов по непрерывной сети органического вещества в осадочных отложениях («фитильная» гипотеза) было высказано давно. В последнее время эти идеи развивал Мак-Олифф [395]. Этот механизм миграции не зависит от движения подземных вод. Микрофотографии органического вещества пород, полученные с помощью растрового электронного микроскопа после удаления минеральной части, показывают, что это вещество действительно образует трехмерную сеть. Такая сеть наблюдалась в глинах с содержанием органического вещества 1—6%. Наиболее густая сеть образуется, вероятно, в плоскостях, параллельных напластованию, как отмечал Момпер [429]. Связи между отдельными плоскостями сети немногочисленны. Дифференциальные давления, вызывающие течение нефти, обусловлены действием таких факторов, как уплотнение; образование нефти и газа и

тепловое расширение углеводородов. Мак-Олифф [395] подсчитал, что степень насыщения органического вещества нефтью, необходимая для того, чтобы нефть могла течь, составляет 2,5—10 %. Эти расчеты основаны на данных об отношении углеводородов ко всему органическому веществу во многих известных материнских породах.

При рассмотрении этого механизма важно установить, какое количество органического вещества необходимо для создания достаточно густой сети, по которой может течь заметное количество жидких углеводородов. Некоторые геохимики считают, что такой механизм не может действовать в кайнозойских отложениях побережья Мексиканского залива из-за низкого содержания в них органического вещества. А это значит, что источником всех нефтей этого района могут быть только меловые отложения. Подобные взгляды расходятся с данными многочисленных исследований материнских пород и нефтей, включая данные определения абсолютного возраста нефтей, полученные Янгом и др. [675]. Эти исследователи установили абсолютный возраст углеводородов бензиновой и тяжелой (Cis+): фракций приблизительно 70 нефтей из месторождений шельфа Луизианы. Возраст самой древней нефти составляет 62 млн. лет; все нефти, за исключением шести, оказались моложе 20 млн. лет.

Механизм миграции по сети органического вещества может играть важную роль в материнских породах некоторых типов, но для подтверждения возможности его существования необходимы дальнейшие исследования.

Миграция в растворе. Часть метана и, возможно, некоторые другие легкие углеводороды переносятся в молекулярном растворе. При стандартных температурах и давлениях метан плохо растворяется в воде (25 млн-1), но при увеличении давления его растворимость быстро возрастает, как показано на рис. 6-9. На глубинах около 2400 м и более 6000 м растворимость метана соответственно в 100 и ~300 раз выше, чем у поверхности. На глубине 6000 м растворимость метана в четыре раза превышает растворимость бензола, самого растворимого из жидких углеводородов. Такое быстрое увеличение растворимости метана с повышением давления и температуры означает, что флюиды, отжимаемые при уплотнении, могут легко растворять метан, содержащийся в материнских породах, и переносить его вверх в зоны более низких температур и давлений, где он будет выделяться из раствора. Этот перенос метана из более глубоких частей разрезов ближе к поверхности должен быть еще более эффективным, если в разрезе имеются зоны аномально высокого давления, где растворимость метана возрастает быстрее, чем в отложениях с нормальным давлением флюидов.

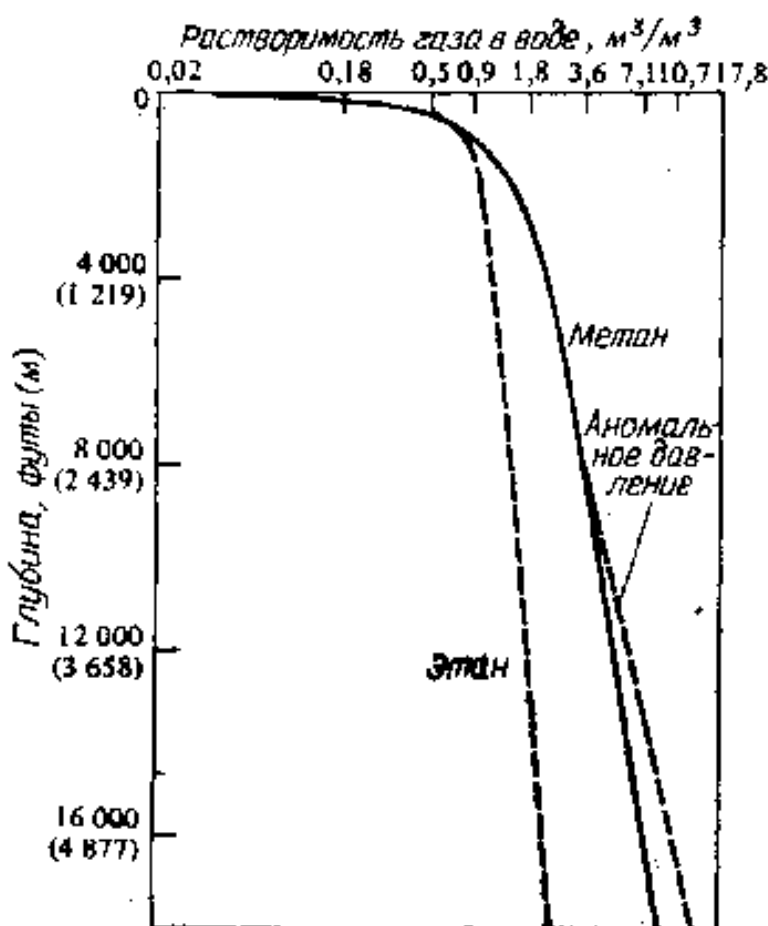


Рис. 6-9. Изменение растворимости метана и этана в дистиллированной воде с увеличением глубины (по данным Калберсона и Мак-Кетты [131]).

Градиент давления 0,1 кг/(см² • м), геотермический градиент 2,7°C/100 м. При солености около 88 ‰ растворимость метана и этана в воде понижается на 10—20 % в зависимости от температуры. Линия растворимости при аномально высоких пластовых давлениях рассчитана для градиента давления 0,16

кг/(см² • м) и геотермического градиента 3,65°C/100 и, начиная с глубины ~2130 м.

При стандартных температурах и давлениях растворимость этана приблизительно на 30 % выше растворимости метана, но при абсолютном давлении около 35 кг/см² растворимости метана и этана уже почти одинаковы, а при высоких давлениях растворимость этана гораздо меньше растворимости метана. Следовательно, точки, соответствующие растворимости природных газов, будут располагаться слева от сплошной линии на рис. 6-9, на разном расстоянии от нее. Это зависит от содержания в них углеводородов тяжелее метана.

На рис. 6-10 приведены данные о растворимости тяжелых газообразных и жидких углеводородов. Мак-Олифф [393] определил растворимость и поде при комнатной температуре 65 углеводородных соединений. Он установил, что для каждого гомологического ряда углеводородов логарифм растворимости в воде является линейной функцией молярного объема. Дру-

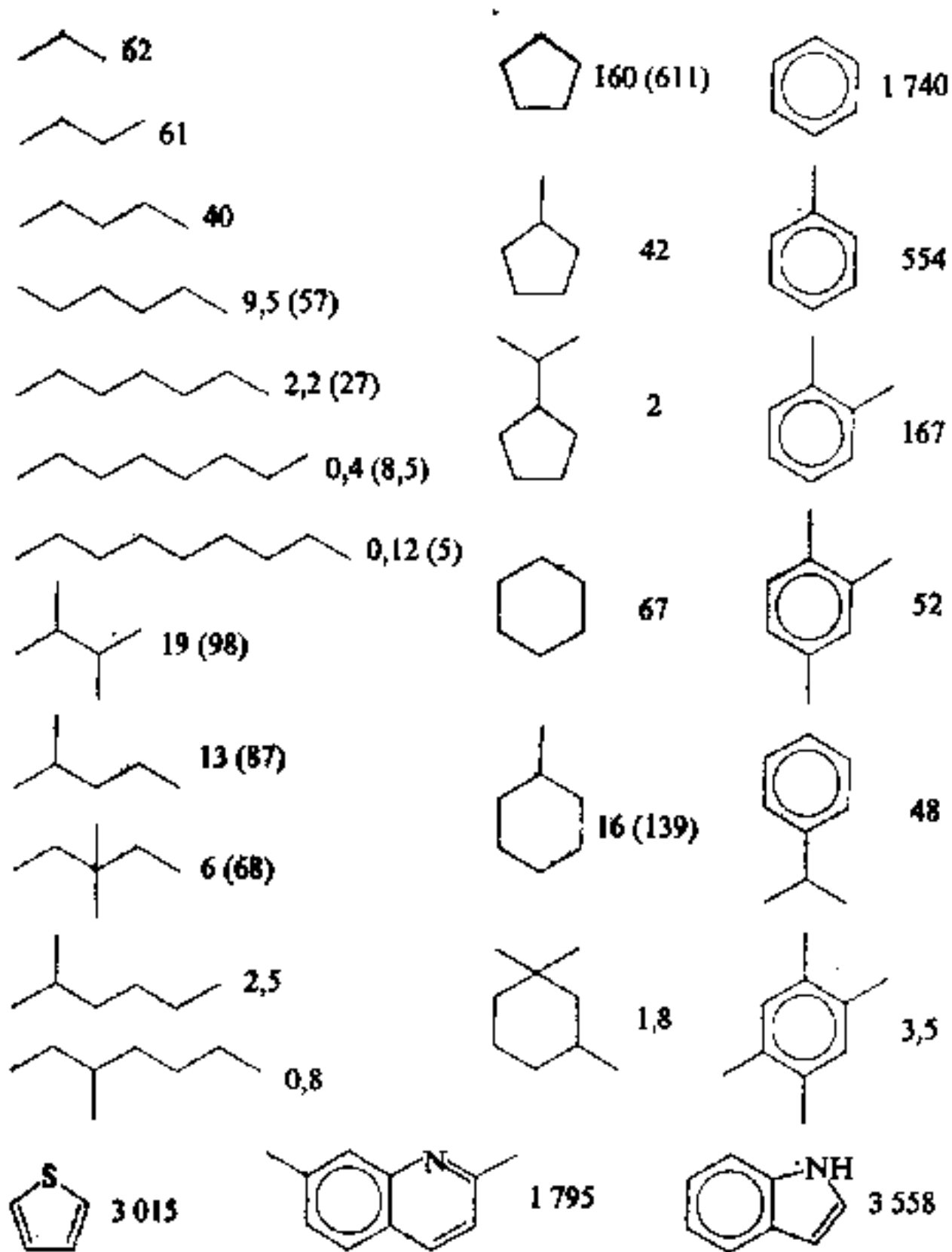


Рис. 6-10. Растворимость углеводородных и неуглеводородных соединений в чистой воде (по Мак-Олиффу [393] и Прайсу [481]).

Цифры справа от структурных формул соответствуют растворимости при стандартных температуре и давлении. В скобках указана растворимость при 137°C.

ранних работ советских исследователей, показывающие, что растворимость бензола, толуола и метилциклогексана растет с повышением температуры/ Так, растворимость метилциклогексана при 115°C более чем вдвое выше, чем при комнатной температуре. Жузе и др. также установили, что; в воде, насыщенной га[^]ом, растворимость. Жидких углеводородов снижается в большей или меньшей степени в зависимости от природы углеводородов и газов, а также от условий температуры и давления. Растворимость смеси углеводородов оказалась приблизительно на 50 % ниже суммы растворимостей отдельных углеводородов; это свидетельствует о вытеснении одних углеводородов другими из раствора.

Глава 6 254

Прайс [481] провел детальное исследование влияния температуры на растворимость отдельных углеводородных соединений и фракций нефти. Он обнаружил, что при повышении температуры до ~100°C растворимость углеводородов в воде растет постепенно, а при дальнейшем повышении температуры увеличивается более резко в связи с изменением механизма растворения. Прайс [480] считает, что изменение угла наклона линии растворимости при высоких температурах может быть связано с разрушением агрегатов молекул и образованием истинного молекулярного раствора. Возможно также, что при более высоких температурах разрушаются структурные группировки молекул воды, характерные для более низких температур, и вода приобретает большую способность растворять углеводороды.

На рис. 6-11 приведены данные Прайса о растворимости некоторых типичных нефтей, наглядно демонстрирующие влияние температуры на повышение растворимости. Растворимость отбензиненных нефтей возрастает от 0,52—2,5 млн-1 при 25 °C до 50—125 млн-1 при 180 °C. Отбензиненные нефти эквивалентны тяжелым нефтям, потому что их плотность больше 0,9 г/см³. Растворимость индивидуальных углеводородов при 137°C, по данным Прайса [481], указана в скобках на рис. 6-10.

Симоненко [551] наблюдал заметное увеличение растворимости органических веществ в воде при повышении температуры от 80 до 150 °C. Он отмечал, что при температуре выше 100 °C вода теряет полярные свойства и становится малополярным растворителем (более низкая диэлектрическая постоянная). В связи с этим повышается способность воды растворять неполярные соединения, такие, как углеводороды.

Если первичная миграция углеводородных компонентов нефти происходит в водном растворе, значит, часть углеводородов должна выделяться из раствора в породах-коллекторах. Это может быть вызвано повышением солёности, уменьшением давления и температуры, переходом из водного раствора в неф-

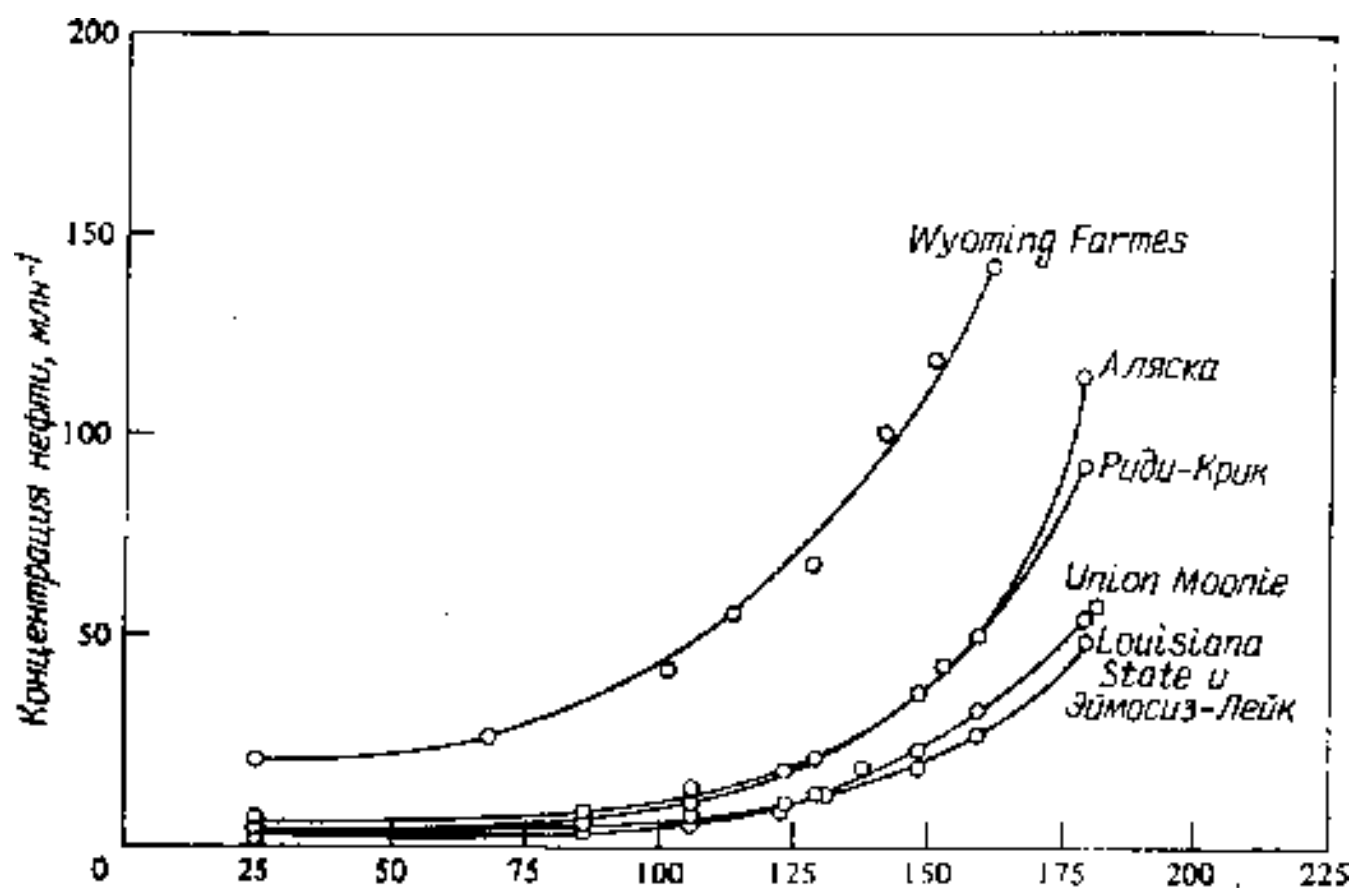


Рис. 6-11. Растворимость в воде двух нефракционированных нефтей (Wyoming Farmers и Louisiana State) и четырех отбензиненных при 200°C нефтей (Эймсиз-Лейк, Риди-Крик, Аляска и Union Moonie) в зависимости от температуры при давлении системы (по Прайсу [481]).

Глава 6 256

тяную и газовую фазы и повышением газонасыщенности раствора. На рис. 6-12 показано уменьшение растворимости арена, нафтена и алкана с повышением концентрации соли в растворе при 25°C. При повышении концентрации соли от 0 до 30 % растворимость этих углеводородов уменьшается в 10—15 раз. Эти данные показывают, что реликтовые воды будут легче выделять углеводороды из раствора, чем метеорные воды. Жузе и др. [681] исследовали растворимость толуола в реликтовых водах хлоридно-кальциевого типа и в метеорных водах бикарбонатно-натриевого типа. При температурах до 135 °C растворимость толуола в реликтовых водах была на 35 % ниже, чем в метеорных водах, а при более высоких температурах толуол хуже растворялся в бикарбонатно-натриевых метеорных водах. Иными словами, при высоких температурах метеорные воды могут вызвать более интенсивное выделение углеводородов из раствора, чем реликтовые.

При просачивании растворов из глин с высоким внутрипоровым давлением в пески с нормальным давлением флюидов газы должны выделяться из растворов, увлекая за собой более тяжелые углеводороды. Понижение температуры является наиболее эффективным фактором выделения углеводородов из растворов в тех случаях, когда подземные флюиды мигрируют

Температура, °C

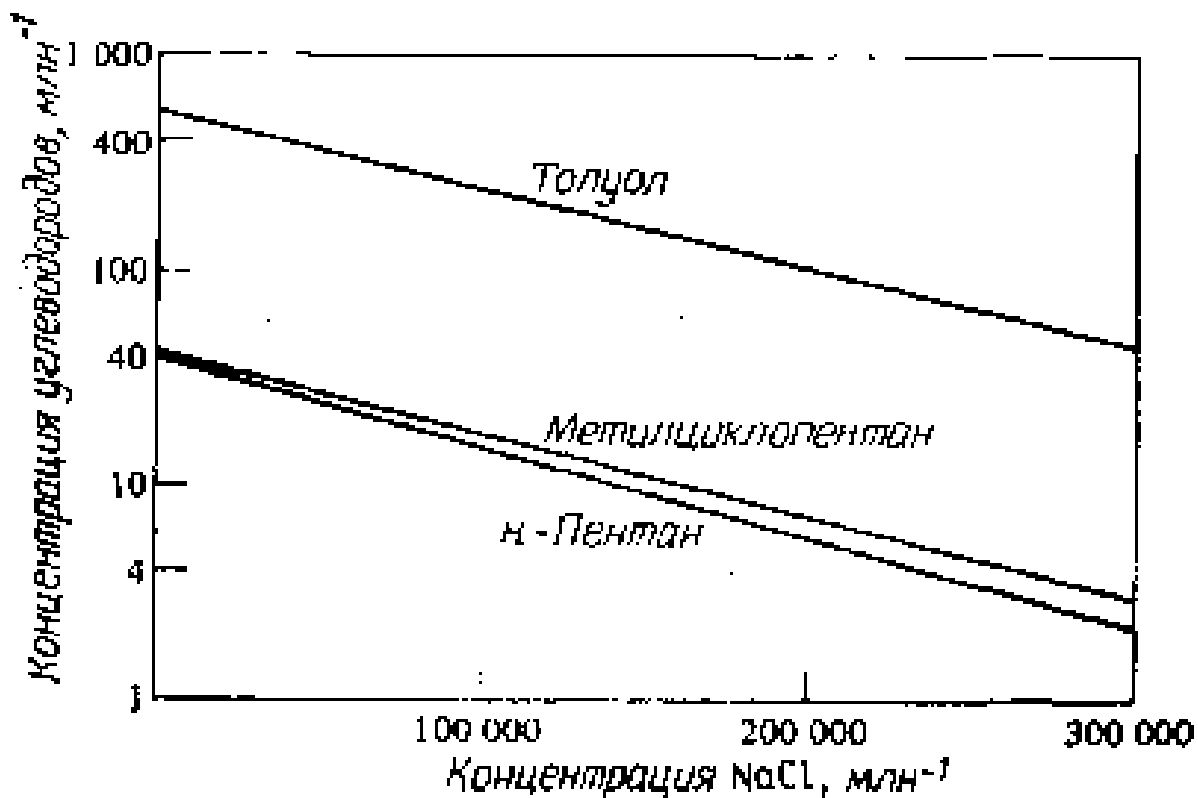


Рис. 6-12. Растворимость толуола, метилциклопентана и к-пентана в водных растворах при 25°C и давлении 1 атм как функция концентрации NaCl (полулогарифмический график) по Прайсу [481].

вертикально вверх по разломам и трещинам или по восстанию слоев в песчаные коллекторы, располагающиеся по краям бассейнов. I

Выделение углеводородов из растворов не обязательно пр<^ исходит полностью сразу же при попадании их в песчаный пласт. Остающиеся в растворе углеводороды могут выделяться на контакте с газо-нефтяной залежью, образующейся у капиллярного барьера выше по восстанию слоев. Углеводороды будут стремиться перейти из водной фазы в нефтяную.

Жузе и др. [681] установили, что углеводороды (бензол, толуол и метилциклогексан) хуже растворяются в воде, насыщенной газами: азотом, гелием, углекислым газом и метаном, чем в чистой воде. Это наблюдалось при температурах от ^50 до 150 °C. Следовательно, из вод, насыщенных любыми газами, будет происходить более интенсивное выделение углеводородов, чем из вод, почти не содержащих растворенного газа.

Самая большая трудность при обосновании механизма первичной миграции углеводородов в растворе заключается в том, что растворимость углеводородов, за исключением метана* ароматических соединений и некоторых низкомолекулярных насыщенных углеводородов, даже при 100 °C гораздо ниже той растворимости, которая, по-видимому, необходима для переноса углеводородов в воде во время максимума их генерации. Если растворимость углеводородов в поровых водах тонкозернистых пород сопоставима с их растворимостью в лабораторных условиях, то миграция большинства углеводородов должна происходить иным способом.

Миграция в газовой фазе. При повышении температуры и давления растворимость тяжелых жидких углеводородов в сжатом газе возрастает.

Соколов и др. [573] и Соколов и Миронов [569] показали, что при температурах и давлениях, соответствующих глубинам 1800—3000 м, подземные газы будут растворять большое количество жидких углеводородов. Жаса и Кац [509] определяли критическое давление для бинарных систем с метаном и установили, что при давлениях выше 380 кг/см² (абсолютное давление) смеси, состоящие из углеводородов от метана до декана, представляют собой одну фазу. По данным Нельи [442], месторождение Малосса в Италии содержит газоконденсат, т. е. газ с растворенными в нем жидкими углеводородами. Этот газоконденсат добывают из триасовых доломитов, залегающих на глубине более 6000 м. Давление в подземном резервуаре 1050 атм, температура—153 °С. По данным Жасы и Каца [509], в этих условиях в газе могут быть растворены углеводороды до C₁₈-

Нелья [442] полагает, что газы, образующиеся в материнских породах, мигрируют вертикально вверх по микротрещинам, растворяя по пути нефть, находящуюся в порах пород. При этом происходит молекулярная перегонка нефти, потому что давление ее пара в жидкой фазе выше, чем в газовой. В конце концов мигрирующие газы достигают глубины, на которой вследствие более низкого давления и температуры происходит ретроградная конденсация углеводородов с образованием нефтяной фазы.

Почти все известняки, доломиты и кремнистые породы в связи с их трещиноватостью обладают некоторой пористостью и проницаемостью. В последние годы получила распространение концепция об образовании микротрещин, обеспечивающих проницаемость, достаточную для миграции углеводородов в нефтяной и газовой фазах. Эти микроскопические трещины образуются под действием высокого порового давления, возникающего в результате образования жидких и газовых нефтяных углеводородов в замкнутых поровых системах тонкозернистых пород [561]. Момпер [429] ссылается на несколько статей по геохимии, написанных за последние 10 лет, в которых рассматривается роль микротрещин в первичной миграции.

На рис. 6-13 приведены данные из работы Нельи [442], свидетельствующие о возможности образования микротрещин на глубинах генерации нефти. На этом графике видно, что до глубины около 3500 м проницаемость глин уменьшается, а затем увеличивается. Если геотермический градиент равен 2,7°C/100м, то увеличение проницаемости начинается при температуре около 114°C, относящейся к диапазону температур образования нефти в кайнозойских отложениях (рис. 4-17). Это увеличение проницаемости объясняется образованием микротрещин.

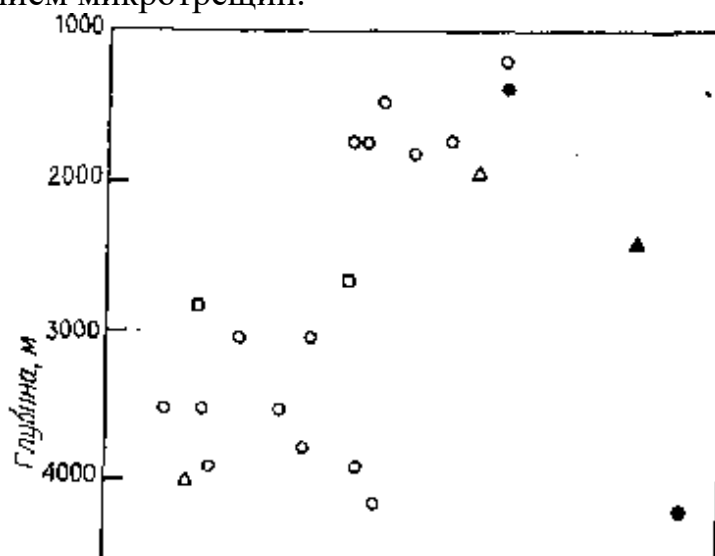


Рис. 6-13.

Полулогарифмический график зависимости проницаемости глинистых пород от глубины их погружения (по Нелье [442]).

/ — плиоцен; 2 — миоцен; 3 — палеоцен; 4 — мел; 5 — триас.

Рюмо и Сурисс [507] считают, что углеводороды, содержащиеся в карбонатных резервуарах юго-западной части Аквитанского бассейна, вероятно, мигрировали в газовой фазе, потому что миграция флюидов, выжимаемых при уплотнении, прекратилась очень рано.

Присутствие богатых ароматическими соединениями газо-конденсатов в плейстоценовых отложениях побережья Мексиканского залива, вероятно, объясняется миграцией углеводородов в газовой фазе из более глубоких слоев через вертикальные разломы и проницаемые кайнозойские песчаники. Когда газ проходит через нефть, в нем концентрируются легкие ароматические углеводороды. Газоконденсаты с высоким содержанием ароматических углеводородов обнаружены также в Западно-Канадском бассейне [273] и на востоке Туркмении [220].

Миграция углеводородов в газовой фазе не может объяснить образование гигантских месторождений нефти, таких, как месторождения Ближнего Востока, если не предположить, что огромное количество газа было потеряно. Этот механизм миграции не мог бы обеспечить и образование залежей нефти ранней генерации, к которым относятся, например, неглубоко залегающие нефти Парижского бассейна, где образование газа не было значительным. Однако это, вероятно, наиболее подходящий механизм миграции для образования некоторых залежей в районе побережья Мексиканского залива, в дельтах Нигера и Мак-Кензи и в Северном море, где газы могли мигрировать по микротрещинам в крупные вертикальные системы разрывов. Понижение давления и температуры вовремя миграции газов к поверхности вызывало ретроградную конденсацию жидких углеводородов в породах-коллекторах, примыкающих к зоне разрывов.

Миграция в нефтяной фазе. Отношение количества свободной поровой воды к количеству связанной воды в глинах уменьшается с сокращением объема пор. Так как частицы нефти находятся в свободной воде, возможно, что на определенной глубине нефть, содержащаяся в небольших порах, будет занимать достаточно большую часть свободного порового пространства, чтобы могло происходить выталкивание ее под действием капиллярных сил и

напорного градиента флюидов в более пористые зоны глинистых слоев, где капиллярное давление более низкое. Переходя во все более крупные поры, нефть в конце концов попадет в коллектор. Хант [297] и Дикки [151] высказали предположение, что структурная вода может настолько сократить свободное поровое пространство, что станет возможной миграция углеводородов в нефтяной фазе. Таким способом могли бы мигрировать все компоненты нефти, однако для проверки этих предположений нужны, как отмечает Дикки, серьезные исследования. В натриевых смектитах структурная вода занимает большую часть объема пор, чем в кальциевых смектитах, но последние распространены более широко. Если в кальциевых смектитах и иллитах упорядочение ориентировки глинистых частиц приводит к сокращению промежутков между ними до 2 нм, то при 7 %-ной пористости (диаметр пор 4 нм) вся вода в порах будет связанной. Проблема осложняется тем, что при повышении температуры и давления количество слоев связанной воды уменьшается. Кроме того, эта вода отсутствует там, где поверхность минералов покрыта органическим веществом.

В породах, очень богатых органическим веществом, миграция углеводородов в нефтяной фазе может происходить и без участия структурной воды. Такие породы могут быть пропитаны нефтью. Это значит, что органическое вещество и нефть занимают в них значительную часть порового пространства и покрывают многие поверхности минеральных зерен, особенно вдоль плоскостей напластования. Типичным примером таких пород являются озерные глины месторождения Алтамонт-Блубелл в бассейне Юинта. Вода в них, вероятно, не является непрерывной фазой [422]. Примерами богатых органикой пород, частично пропитанных нефтью, могут служить породы формаций Бэкен, Экшо и Нордегг в Западно-Канадском бассейне и формации Ла-Луна в Колумбии и Венесуэле. Дикки [151] предположил, что в частично пропитанных нефтью глинах нефтенасыщение, при котором нефть может течь как непрерывная фаза, может быть меньше 10 %.

Минимальное содержание органического вещества, необходимого для полного пропитывания пор нефтью, по данным наблюдений Биранже [92], составляет около 30%. В этих условиях нефть будет мигрировать из глин при их уплотнении так же, как вода из влажных пород. Углеводороды, выделяющиеся из пропитанных нефтью глин в соседние коллекторы, пропитанные водой, будут аккумулироваться в них путем всплывания.

Биранже [92] отмечал, что пропитанные нефтью глины легко отличить от типичных влажных глин по аномально высокому электрическому сопротивлению. Мейсснер [423] использовал это свойство для выделения зоны образования нефти в богатых органикой толщах, например в глинах Бэкен в бассейне Уилли-стон (см. напечатанную петитом вставку в разделе «Аномальные давления»).

Баркер [43] предположил, что капельки нефти блокируют устья пор в материнских породах и вода, запертая в порах, расширяясь при повышении температуры, может проталкивать нефть через поры. Он назвал давление, вызываемое тепловым расширением воды, акватермальным [42]. По расчетам Баркера, при увеличении глубины погружения отложений только на 3 м повышение давления воды будет достаточным для проталкивания нефти через сужения пор. Это может происходить только в маленьких порах, все выходы которых блокированы капельками нефти.

Картмилл [96] отметил, что обычные механизмы миграции не могут объяснить отсутствие пятен остаточной нефти в местах перехода ее из материнских пород в коллекторы. Он считает, что в условиях высоких температур и давлений могут существовать дискретные фазы смесей нефти и воды в разном соотношении с таким низким межфазным натяжением, при котором возможно одновременное течение нефти и воды по тонким капиллярам в глинах.

Момпер [429] полагает, что миграция углеводородов в нефтяной фазе в значительном масштабе может начаться только тогда, когда содержание битумоида (углеводороды + асфальтовые соединения) в породах достигнет ~850 млн-1. По его подсчетам, образование жидких и газообразных соединений из органического вещества в главной зоне генерации нефти может

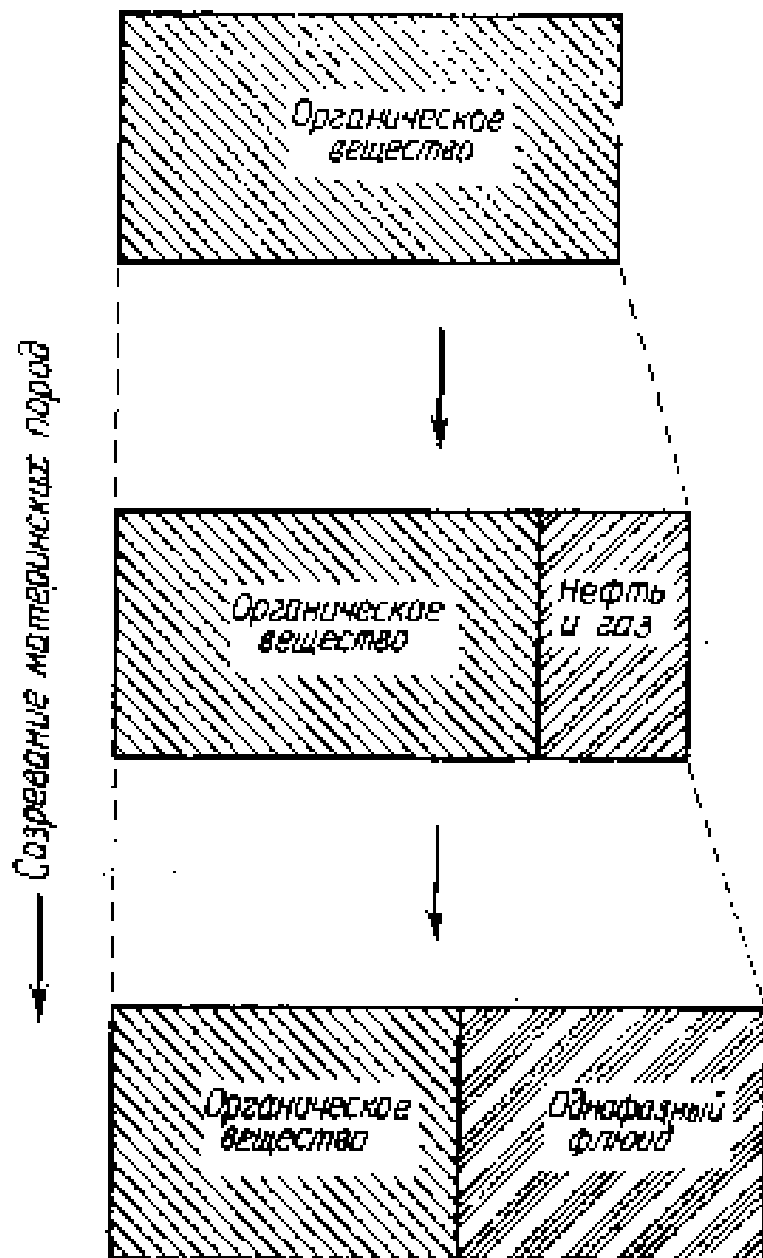


Таблица 3-7

Рис. 6-14. Увеличение общего объема органического вещества и образующихся из него флюидов по мере созревания материнских пород.

привести к чистому увеличению общего объема органического вещества на 25% по сравнению с первоначальным (рис. 6-14). Это вызовет повышение давления в замкнутом поровом пространстве тонкозернистых материнских пород и образование микротрещин или раскрытие уже существующих трещин, по которым может происходить миграция нефти. После выжимания нефти трещины закрываются до тех пор, пока давление не повысится вновь в результате дальнейшего образования углеводородов. Импульсное выделение нефти будет продолжаться, пока не истощится генерирующая система. Момпер [429] также отмечает, что углекислый газ, образующийся во время генерации нефти, будет растворяться в ней, понижая ее вязкость и улучшая подвижность. Углекислый газ хорошо растворяется в нефти при давлениях выше 6,9 МПа и температурах больше 32 °С.

Для больших глубин, где давления превышают критические, вопрос о том, мигрируют ли углеводороды в нефтяной или газовой фазе, теряет смысл. В

критической точке плотность, вязкость и поверхностное натяжение нефти и газа настолько близки, что Их можно рассматривать как одну фазу. Кац и др. [334] считают, что в большинстве месторождений при давлениях выше 28 МПа и температурах выше 93°C нефть и газ образуют бдно- фазную систему флюидов. В типичных нефтегазоносных бассейнах при гидростатических давлениях этим условиям соответствуют глубины более 2400 м (рис. 6-5). Во время образования жидких и газовых углеводородов давление в замкнутом поровом пространстве глинистых отложений должно быть гораздо выше гидростатического. Следовательно, первичная миграция углеводородов в виде однофазного флюида может быть нормой для больших глубин, а в некоторых отложениях возможна даже на глубинах около 1500 м. При понижении давления в связи с переходом углеводородов в коллектор должна происходить ретроградная конденсация, т. е. образование нефтяной фазы. Если в коллекторах давление также выше гидростатического, вторичная миграция может происходить в однофазном состоянии.

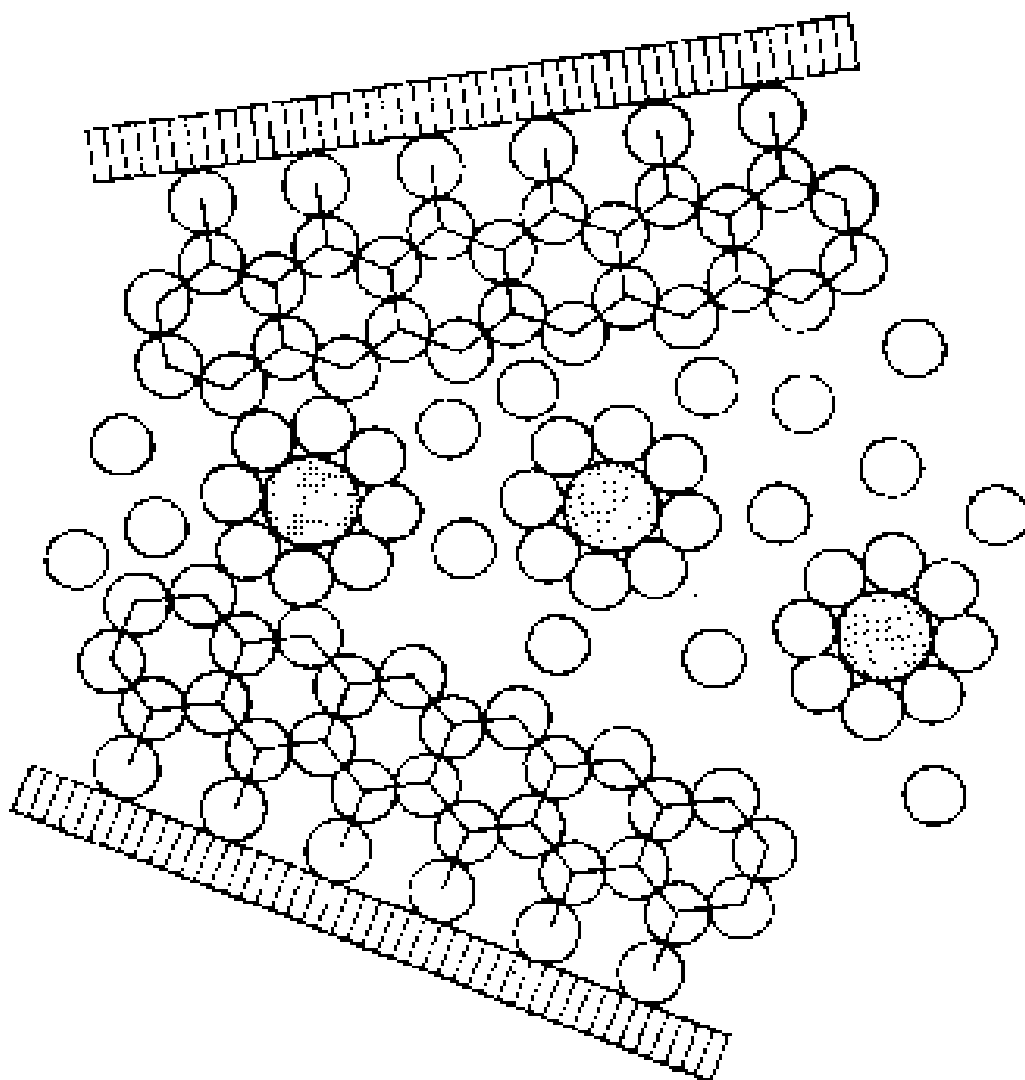
Первичная миграция путем диффузии. Молекулы углеводородов или частицы, представляющие собой небольшие агрегаты этих молекул, обладают энергией, определяемой их положением. Так как они способны перемещаться под землей, они будут переходить из областей, где они обладают более высокой потенциальной энергией, в области, где их потенциальная энергия будет меньше. В конце концов они займут такое положение, в котором их потенциальная энергия будет минимальной, т. е. они будут окружены областями с более высокой потенциальной энергией. Рассмотрим для примера механизм диффузии под действием связанной воды. Молекулы растворенных в воде органических веществ окружены оболочками связанной воды (клатраты). Для разрушения этих оболочек, так же как и оболочек связанной воды на поверхности глинистых минералов, требуется энергия. Как показано на рис. 6-15, структуры, образованные молекулами воды вокруг углеводородных комплексов, несовместимы со структурой воды у поверхности глинистых минералов. Перемещение влево углеводородного комплекса с оболочкой из молекул воды может привести к разрушению структуры воды у поверхности глинистых минералов; при движении его вправо этого не произойдет. На рисунке показана резкая граница между связанной и свободной водой; в действительности этот переход постепенный, и некоторое упорядочение взаимного расположения молекул воды наблюдается ближе к углеводородным комплексам, окруженным оболочками связанной воды. Более благоприятное положение, т. е. область низкой потенциальной энергии, будет справа, где пора расширяется и где нарушение структуры воды, связанной с поверхностью глинистых минералов, во время движения углеводородных комплексов будет минимальным. Это значит, что существует градиент потенциальной энергии, направленный вправо; под действием этого градиента углеводородные комплексы, окруженные молекулами воды, будут стремиться переместиться в этом направлении. Важно отметить, что это перемещение может происходить без участия движения глинистых частиц или свободной воды. Другими словами, для этого перемещения молекул не требуется уплотнение осадков или движение флюидов, так что, по существу, это механизм диффузии.

Рис. 6-15. Миграция под действием связанной воды. Уменьшение потенциальной энергии слева направо обусловлено тем, что для разрушения структуры воды, связанной на поверхностях глинистых минералов, требуется энергия. Углеводороды, окруженные оболочками связанной воды, будут двигаться направо, в направлении уменьшения потенциальной энергии, в места расширения пор. Это перемещение будет происходить без участия движения глинистых частиц или жидкой воды: 1 — молекула воды; 2 — углеводородный комплекс.

Глава 3.

264

Таблица 3-7



Термодинамически потенциальная энергия углеводородного комплекса в окружающей воде выражается как его активность или миграционная способность. Высокие коэффициенты активности указывают на большую миграционную способность, и то время как низкие коэффициенты активности говорят о слабой миграционной способности. Было проведено измерение коэффициентов активности углеводородов в разных породах [22]. Они оказались в целом выше в глинах, чем в песках, так что углеводороды стремятся перейти из глинистых слоев в песчаные. Активность углеводородной частицы связана с ее растворимостью в жидкой фазе и способностью адсорбироваться твердой

фазой. Углеводород, растворенный в жидкости или связанный с минеральной поверхностью, имеет низкую активность, в то время как углеводород, отталкиваемый жидкой и твердой фазами, имеет высокую активность. Это схематически показано на рис. 6-16. Цифры на этом рисунке гипотетические, но они характеризуют относительную активность разных углеводородов в разных средах. Углеводороды наименее активны в нефтяной фазе, обозначенной цифрой 1. В глине они обладают очень высокой активностью. Здесь они отталкиваются водой, связанной с поверхностями глинистых минералов. Если бы глина была пропитана нефтью, она притягивала бы молекулы углеводородов и они имели бы низкую активность. Насыщенные углеводороды, парафины и нафтены выталкиваются сильнее, чем ароматические. Последние обладают полярностью и небольшим сродством к молекулам воды и минералам, поэтому их миграционная способность меньше, чем миграционная способность насыщенных углеводородов. В песке активность углеводородов гораздо ниже, чем в глине.

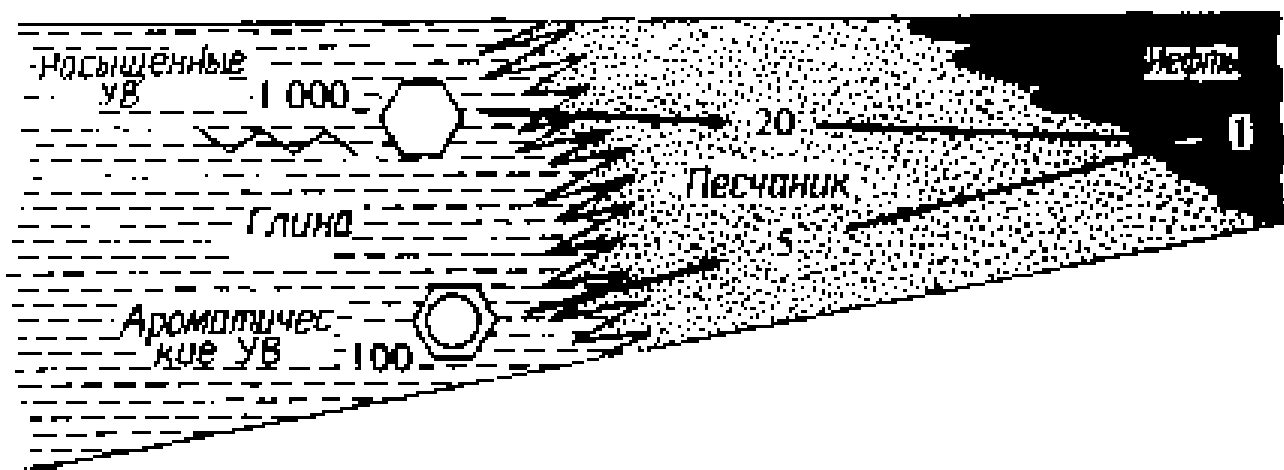


Рис. 6-16. Термодинамическая активность или миграционная способность насыщенных (парафины, нафтены) и ароматических углеводородов. Гипотетические цифры характеризуют относительную миграционную способность.

Активность углеводородных частиц зависит также от их размера. Чем меньше размер капли нефти, тем больше давление внутри нее по сравнению с давлением в окружающей среде. Повышение давления увеличивает активность каждого углеводородного соединения, находящегося внутри капли. Следовательно, уменьшение диаметра капли при уплотнении будет сопровождаться увеличением миграционной способности всех углеводородов, которые она содержит.

Так как у насыщенных и ароматических углеводородов миграционная способность неодинакова, во время перемещения нефтеобразующих компонентов из глины в песчаный слой будет происходить их фракционирование, в результате которого больше насыщенных углеводородов будет попадать в песчаный слой, а в глине будет оставаться больше ароматических соединений. Это различие было обнаружено при сравнении ряда нефтей и битумоидов материнских пород [290, 33].

Миграционная способность углеводородов в частично пропитанных нефтью, богатых органикой глинах должна быть меньше. Кроме того, в порах глин, частично пропитанных нефтью, будет больше свободной (следовательно, меньше связанной) воды. Способность углеводородов удаляться из материнских пород в коллекторы не говорит о том, какое количество вещества может мигрировать. Расчеты на основе закона Фика показывают, что для образования промышленных скоплений нефти путем диффузии за приемлемый отрезок времени (10 млн. лет) дальность миграции должна быть небольшой, порядка десятков или сотен футов. Поскольку большинство тонкозернистых пород продолжает уплотняться^{Глава 3, 267} в зоне образования нефти, диффузия будет ускорена благодаря движению флюидов. Так, на рис. 3-7^{Таблица 3-7} показано, что диффузия может происходить и тогда, когда две минеральные пластинки не сближаются. В природных условиях обычно имеет место сближение в результате сжатия, и диффузия будет ускорена благодаря движению флюидов вправо. Дальность миграции, очевидно, увеличится благодаря одновременному действию двух или трех механизмов миграции.

Итак, первичная миграция углеводородных соединений, вероятно, происходит благодаря одновременному действию разных механизмов переноса, интенсивность которых зависит от количества и типа органического вещества в материнских породах. В породах, содержащих менее 1 % органического вещества с заметной долей газогенерирующих гумусовых компонентов, углеводороды будут мигрировать путем диффузии в растворе или в газовой фазе, пока не достигнут разлома или системы трещин, где они могут мигрировать как газы за счет плавучести. К этой категории относятся материнские породы в отложениях Мексиканского залива у побережья США. В породах, содержащих более 5 % органического вещества преимущественно нефтематеринского типа, углеводороды будут мигрировать в нефтяной или газовой фазе. Примером таких пород являются глины Бэкен в бассейне Уиллистон и базальные слои формации Грин-Ривер с перекрывающими отложениями формации Уосач в бассейне Юинта. В материнских породах с промежуточным содержанием органического вещества смешанного нефте- и газоматеринского типа, вероятно, действуют разные механизмы миграции для углеводородных молекул разных типов и размеров.

В настоящее время среди геохимиков наметилась тенденция сильно преуменьшать роль воды в процессе миграции. Это верно, что для большинства предполагаемых механизмов миграции вода не требуется, однако движение воды может, несомненно, ускорять многие из этих процессов. Когда углеводороды попадают в алевролиты, песчаники или трещиноватые породы, проницаемость которых на несколько порядков больше проницаемости тонкозернистых пород, вода становится господствующим поровым флюидом. Исключение составляют богатые органическим веществом трещиноватые материнские породы. Так как вода все время удаляется из осадков во время их уплотнения, она определяет пути и направления миграции, т. е. контролирует движение углеводородных флюидов.

НАПРАВЛЕНИЕ, ПУТИ И ДАЛЬНОСТЬ ПЕРВИЧНОЙ МИГРАЦИИ

Флюиды движутся в направлении уменьшения свободной энергии К Два главных фактора, определяющие величину свободной энергии,— это давление и потенциальная энергия. Флюиды движутся в направлении уменьшения потенциальной энергии только тогда, когда этот фактор является преобладающим. Если бы он преобладал всегда, флюиды могли бы мигрировать только в глубь Земли, потому что в гравитационном поле Земли потенциальная энергия уменьшается по направлению к центру Земли. Чаще же определяющим фактором является давление.

Глава 3 268
В нормально уплотненных глинах давление флюидов уменьшается к поверхности земли, и в этом же направлении обычно мигрируют флюиды. При неравновесном уплотнении в глинах могут возникать зоны аномально высокого давления, препятствующие вертикальной миграции воды. Представление о таких барьерах давления, возникающих при неравновесном уплотнении, важно для понимания направлений миграции углеводородов из их источника в резервуар.

В печати первое сообщение о наличии барьеров давления в глинах на небольшой глубине появилось в работе Кидуэлла и Ханта [342]. Эти барьеры были обнаружены в трех скважинах, пройденных до глубины 58 м в глинах дельты Ориноко. На рис. 6-17 гидростатическое давление в каждой скважине показано тонкой вертикальной линией, а давление, превышающее гидростатическое, показано жирной линией. В разрезе скважины, расположенной слева, давление в центральной части глинистого слоя выше гидростатического. Ниже залегает песчаный горизонт, который по восстанию выходит на поверхность. В этом слое давление нормальное, гидростатическое. Еще ниже залегает мощная глинистая толща формации Пария, где давление опять выше гидростатического. Присутствие небольшого песчаного тела не влияет на общую картину, потому что это тело полностью окружено глиной с аномально высоким давлением. Избыточное давление достигает максимума ниже песчаного тела и затем снижается до уровня гидростатического давления по мере приближения к поверхности несогласия. В центральной скважине давление в верхнем глинистом слое также выше гидростатического, а в песчаном горизонте снова отмечается нормальное гидростатическое давление. В этом случае второй песчаный слой связан с поверхностью, поэтому давление в нем нормальное. В подстилающей глинистой толще давление постепенно увеличивается, достигает максимума и затем уменьшается с приближением к поверхности несогласия. В правой скважине наблюдается такое же повышение давления в глинах и снижение его до нормального гидростатического давления в песчаных слоях и вблизи поверхности несогласия. Центральные зоны глинистых слоев, где давление достигает максимума, являются барьерами для миграции флюидов. Флюиды из верхних и нижних глинистых слоев будут мигрировать в протяженный непрерывный песчаный горизонт, т. е. и направлении уменьшения свободной энергии. Это значит, что верхний непрерывный песчаный горизонт дренирует глины на большой площади. Вода, выжимаемая из обоих глинистых слоев при их уплотнении, мигрирует вправо по песчаному горизонту до тех пор, пока он сохраняет высокую проницаемость. Если в месте

выхода на поверхность этот песчаный пласт будет перекрыт тонкозернистым осадком, создающим капиллярный барьер, здесь может образоваться углеводородная залежь.

1 Некоторые «шторы вместо термина свободная энергия используют термин потенциальная энергия.³ Однако²⁶⁹ но время миграции воды в глинах, где движение солей ограничено, помимо давления и силы тяжести^{Таблица 3-7} имеется еще один компонент движущей силы. Только свободная энергия включает все компоненты.

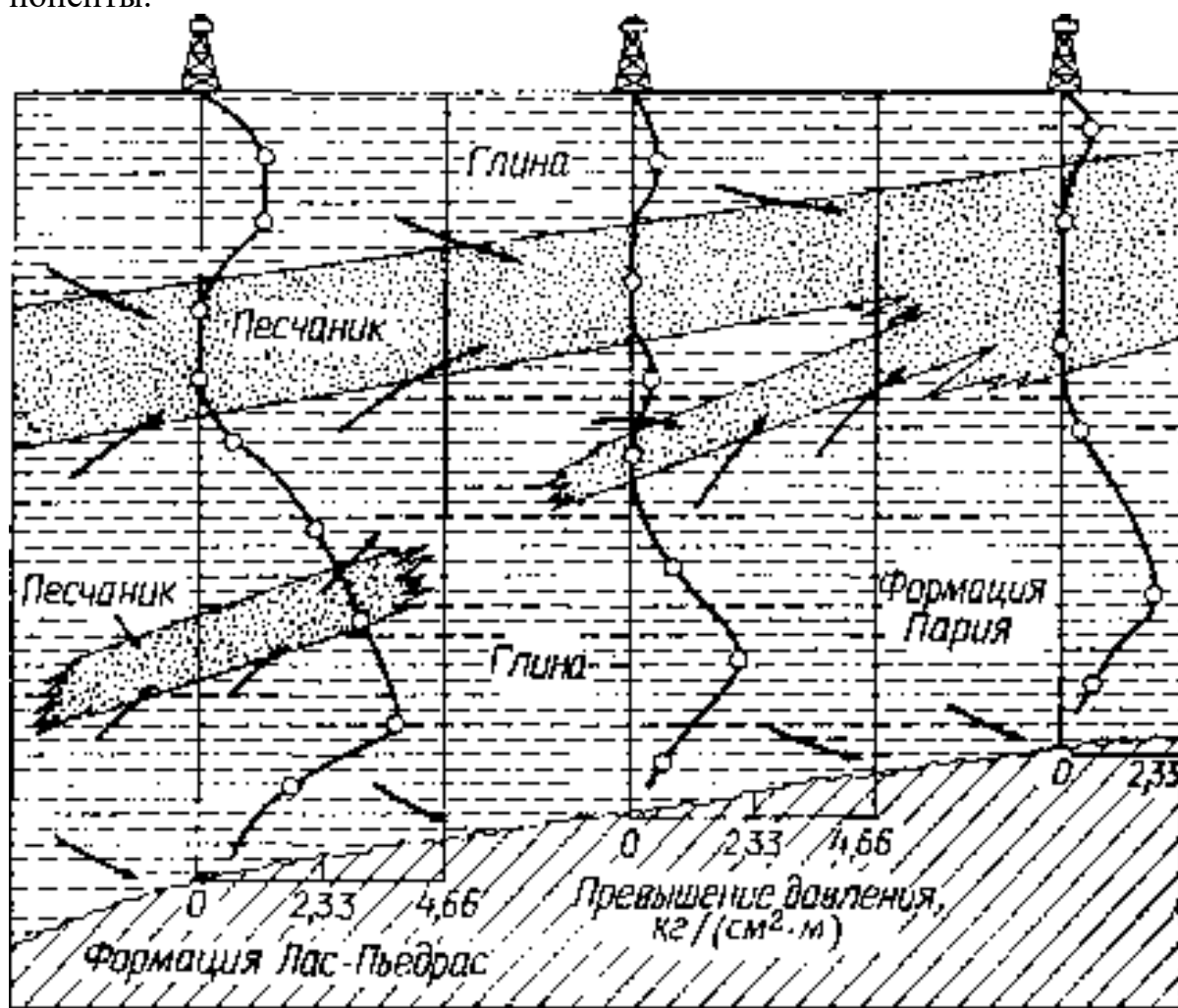


Рис. 6-17. Направления движения флюидов, отжимаемых при уплотнении отложений формации Пария, развитых в дельте Ориноко (по Кидуэллу и Ханту [342]).

Прямые вертикальные линии под значками, обозначающими буровые вышки, соответствуют нормальному гидростатическому давлению. Кривые линии показывают увеличение давления флюидов по сравнению с гидростатическим давлением (в атмосферах).

Небольшая литологическая ловушка, напротив, имеет ограниченную область дренажа, включающую только часть глинистого слоя ниже и левее этого

песчаного тела. Зона несогласия также должна дренировать большую площадь. Флюиды, мигрирующие сюда из вышележащей глинистой толщи, перемещаются горизонтально вправо вдоль поверхности несогласия. Зона несогласия обладает большей проницаемостью для флюидов, чем глинистые осадки.

Экранирование ее непроницаемым и отложениями может привести к образованию залежи углеводородов у ее верхнего конца.

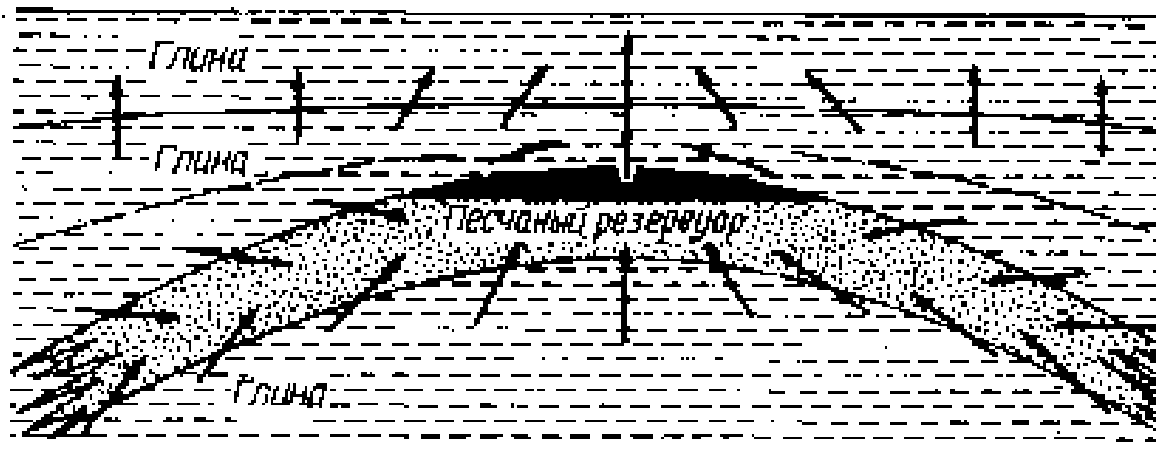


Рис. 6-18. Направления миграции флюидов в пределах антиклинали.

Поверхности несогласия могут дренировать огромные территории. Джонс [322] предположил, что залежи тяжелых нефтей Атабаски в Западно-Канадском бассейне образовались в результате длительной (в течение всего палеогена и неогена) миграции содержащих битумоиды флюидов на восток вдоль поверхности несогласия в основании меловых отложений. Кроме флюидов, отжимаемых при уплотнении, в миграции участвовали большие объемы вод атмосферного происхождения, проникавших в зону несогласия вдоль фронта гор.

Те же принципы определяют направления миграции в других структурно-геологических условиях. На рис. 6-18 и 6-19 показана миграция флюидов в антиклинальную и стратиграфические ловушки. В случае, показанном на рис. 6-18, глины, перекрывающие песчаный пласт — мощные на крыльях и мало-мощные в сводовой части структуры. Как указывалось выше, в тонком глинистом слое равновесие уплотнения будет достигнуто гораздо раньше, чем в мощной глинистой толще. Поэтому в мощных глинистых отложениях на крыльях антиклинали давление будет выше гидростатического (пунктирная линия на рис. 6-18), а в тонком глинистом слое в своде антиклинали оно снижается до нормального гидростатического давления. Так как песчаный пласт в этом примере перекрыт мощными глинистыми отложениями на обоих крыльях, самое низкое давление будет в своде антиклинали, где флюиды будут мигрировать вертикально шюрх. Если бы справа песчаный пласт не был перекрыт мощными глинистыми отложениями, а переходил бы в другую антиклиналь и продолжал воздыматься дальше, флюиды продолжали бы двигаться вправо по этому слою.

На рис. 6-19 показана, что флюиды мигрируют по восстанию слоев, образуя залежи нефти в двух стратиграфических ловушках

Таблица 3-7

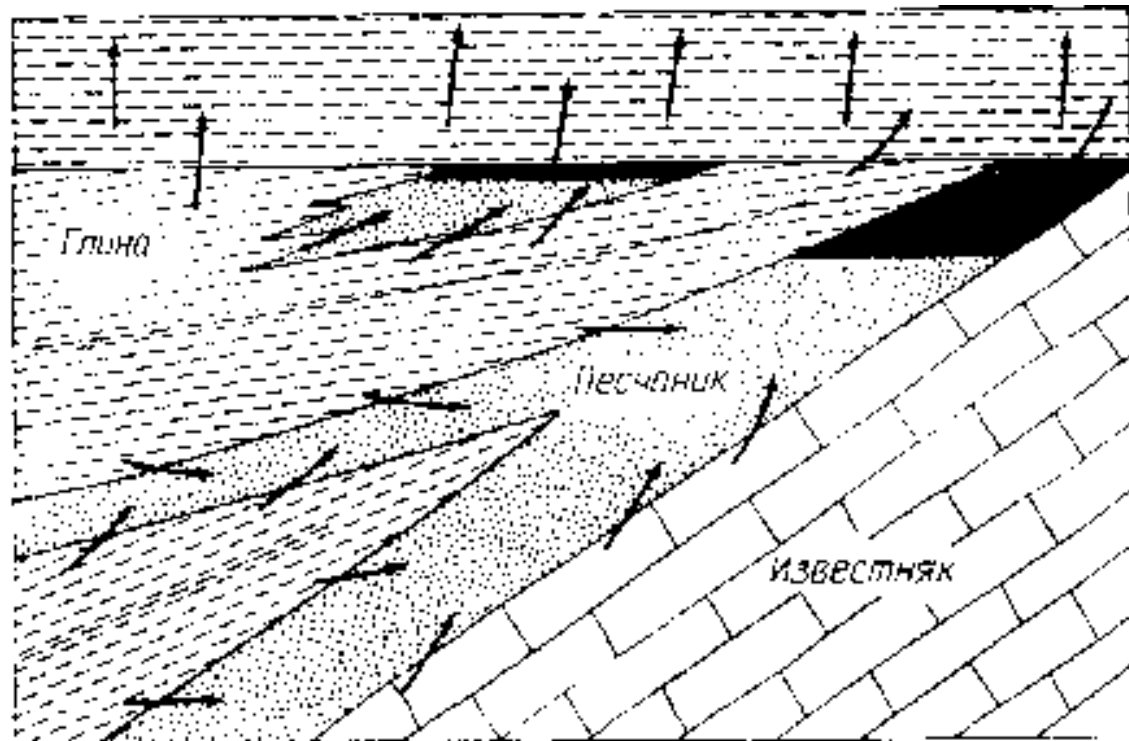


Рис. 6-19. Миграция в стратиграфические ловушки.

ках. В левой ловушке образуется небольшая залежь, потому что область дренажа флюидов, проходящих через эту ловушку, ограничена небольшой частью глинистой толщи, примыкающей к ловушке снизу. В правой ловушке может образоваться большая залежь, потому что сюда мигрируют флюиды и из глинистой толщи слева, и из подстилающих глинистых отложений. Флюиды могут мигрировать и из карбонатных отложений, если они продолжают уплотняться. Во всех этих случаях вода проходит через капиллярные барьеры в тонкозернистых породах, перекрывающих ловушки, а нефть и ионы некоторых солей задерживаются в них. Эффект капиллярного барьера более подробно рассматривается в разделе о вторичной миграции.

Толща клинообразно переслаивающихся песков и глин (рис. 6-20) представляет собой чередование проницаемых и уплотняющихся слоев, что является

идеальным условием для удаления максимального количества поровых флюидов и глинистых отложений. Миграция флюидов в песчаных пластах происходит латерально, так как глинистые слои создают препятствия для вертикальной миграции.

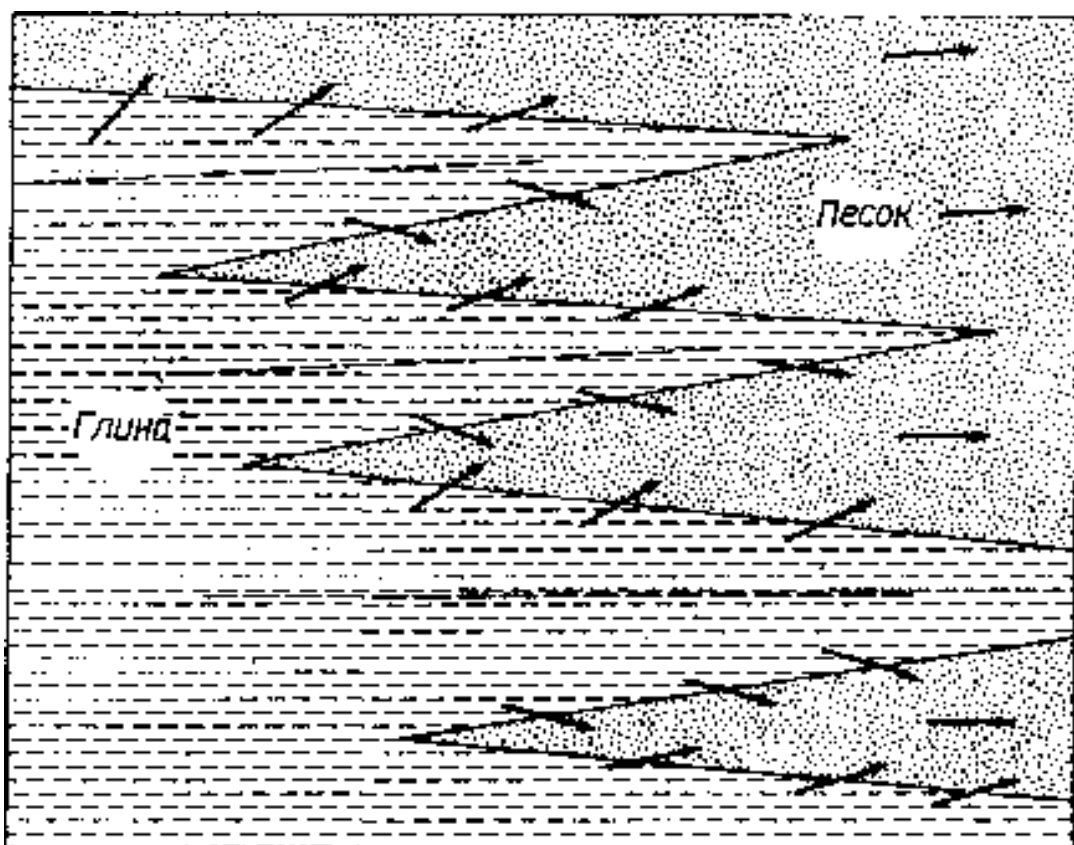


Рис. 6-20. Миграция флюидов из толщи переслаивающихся песков и глин.

На рис. 6-21 показаны направления миграции флюидов в пределах одновершинного рифового массива и смежных участков. Высокопроницаемый рифовый массив служит проводником для флюидов, отжимаемых при уплотнении из окружающих глинистых пород. Флюиды мигрируют вверх через рифовый массив. Известковистые глины Айртон утоняются над рифом, поэтому в них отсутствует зона высокого давления флюидов. Дейвис [137] обнаружил аномалии скоростей сейсмических волн непосредственно над рифовыми массивами .формации Ледюк. Он объясняет эти аномалии наличием вертикальных зон проницаемости и вертикальной миграцией минерализованных пластовых вод.

Эти примеры дают общее представление о направлениях движения флюидов. Чепмен в своей работе [100] подробно рас-

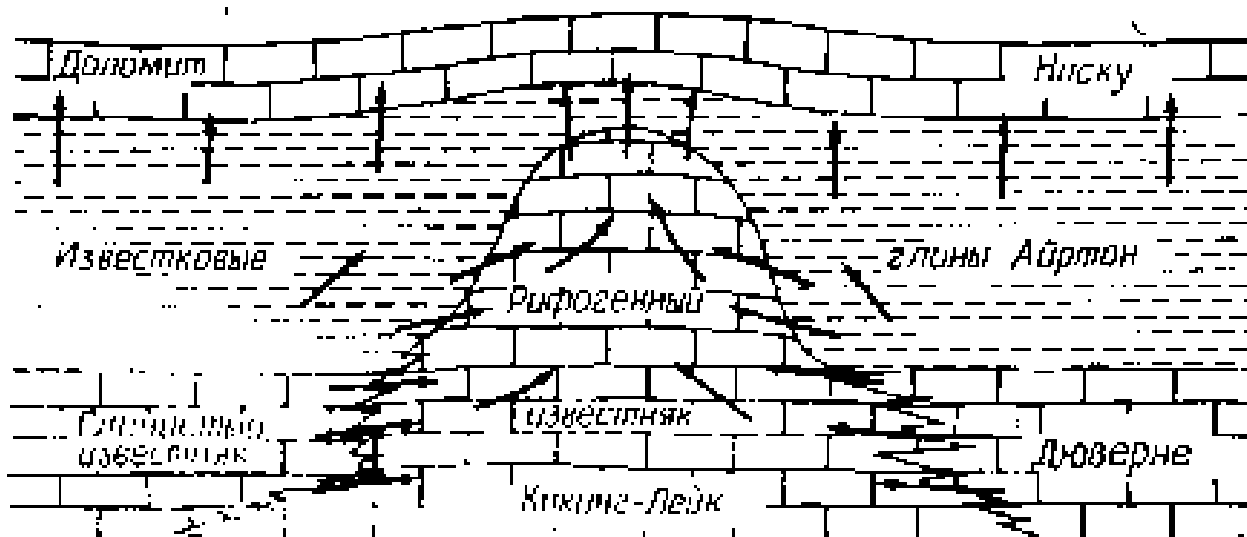


Рис. 6-21. Миграция флюидов в пределах одновершинного рифового массива. Такая схема миграции флюидов, вероятно, типична для рифовых массивов области Ледюк в западной Канаде.

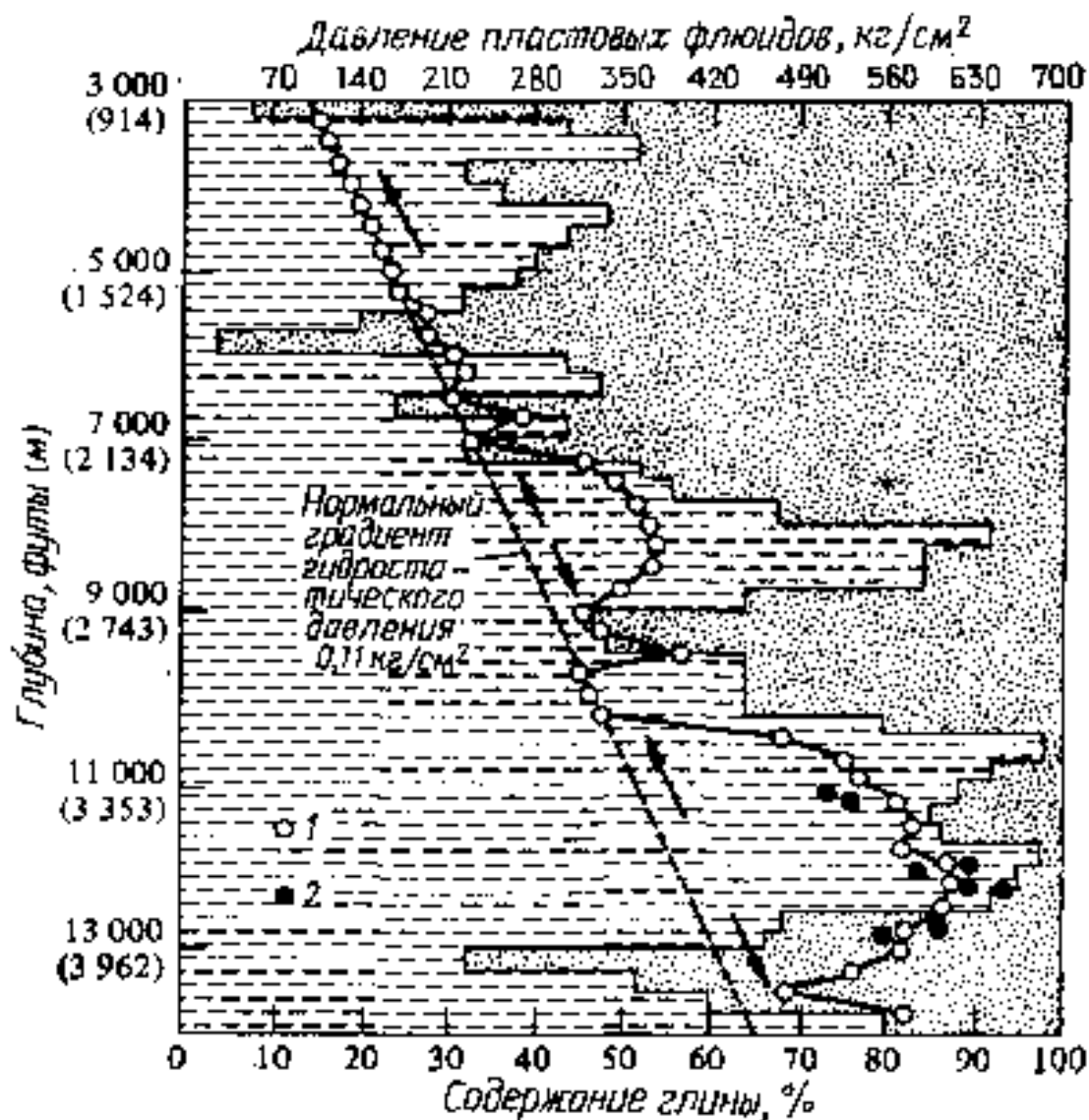


Рис. 6-22. Направления движения флюидов в разрезе скважины месторождения Манчестер, Луизиана (по Шмидту [520]).

1 — давления, определенные по данным электрокаротажа; 2 — фактически измеренные давления.

смаатривает механику образования барьеров давления, а Эванс и др. [199J продемонстрировали практическое использование этих представлений на примере дельты Маккензи. Для конкретных скважин некоторая информация о движении подземных флюидов может быть получена путем изучения данных каротажа. Магара [404] использовал кривые электропроводности для определения пористости глин в миоценовых отложениях равнины Нагаока в Японии. Интервалы с высокой пористостью соответствуют неуплотненным глинам с барьерами давления. Магара пришел к выводу, что некоторые залежи углеводородов образовались в результате миграции флюидов вниз из вышележающих материнских пород.

На рис. 6-22 показано изменение с глубиной давления пластовых флюидов в осадочных отложениях, пройденных одной из скважин на месторождении Манчестер в Луизиане. Эти данные получены на основе кривых электрокаротажа [520J. До глубины ~2130 м значительных барьеров давления не обнаружено, поэтому в верхней части разреза флюиды мигрируют в основном вверх, за исключением тех мест, где различия в проницаемости вызывают горизонтальную миграцию. На глубине около 2440 м находится зона высокого давления, от которой флюиды должны мигрировать вверх и вниз, в перекрывающие и подстилающие песчаники. Из второй зоны высокого давления флюиды также будут мигрировать вверх и вниз от максимума давления. Установление направлений первичной миграции флюидов важно для объяснения и предсказания распределения скоплений нефти в разрезе.

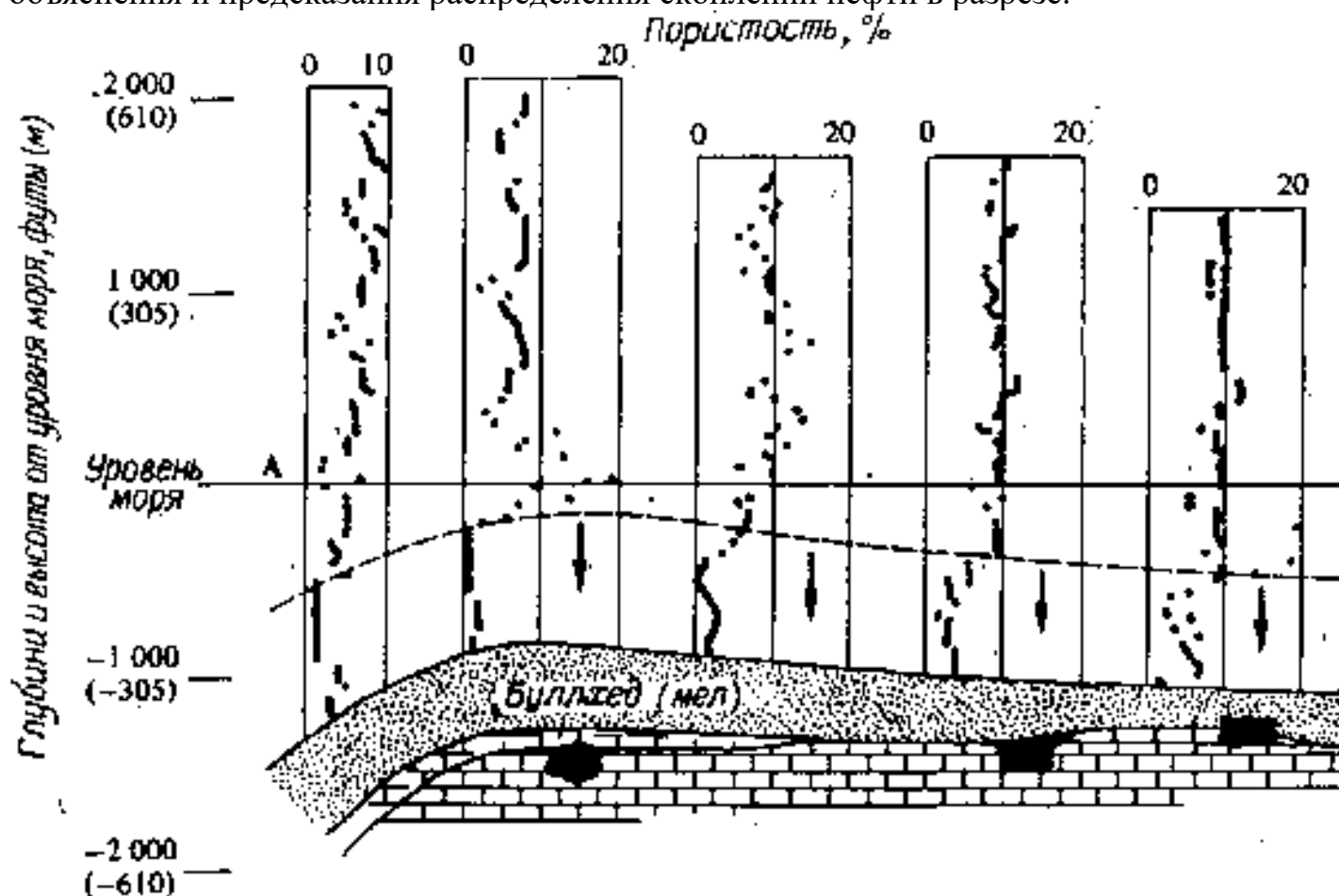
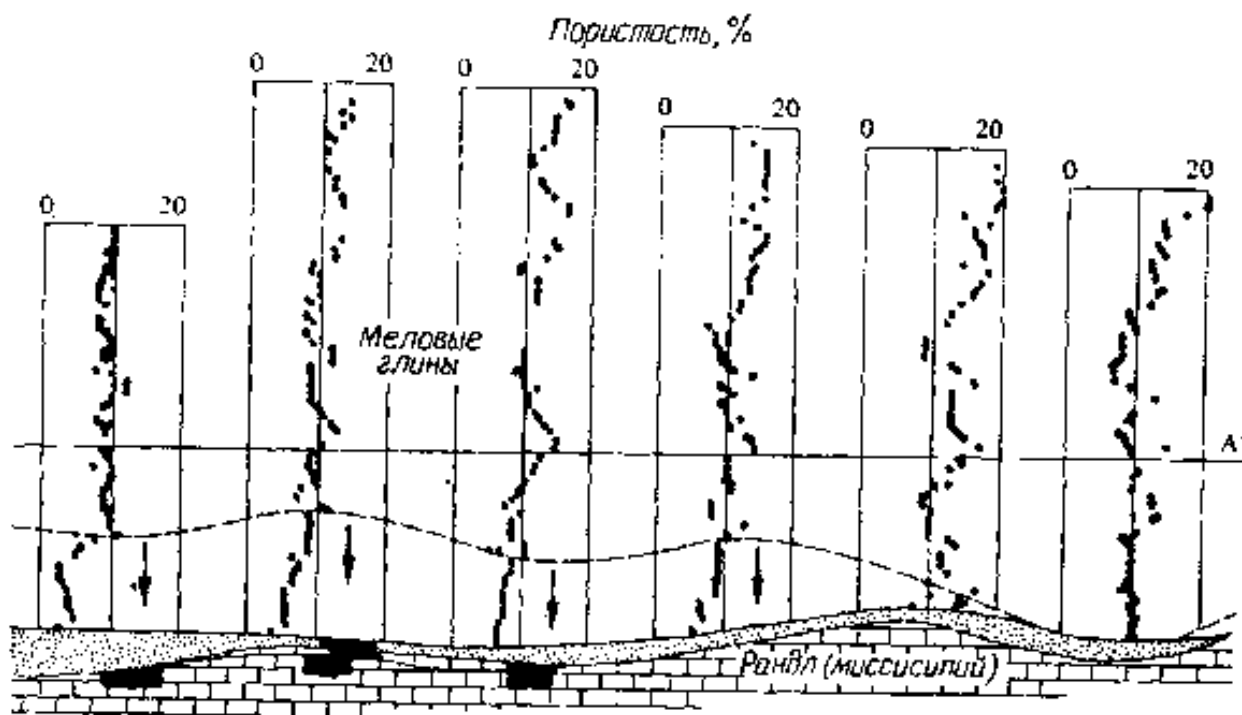


Рис. 6-23. Разрез, показывающий связь между пористостью глин и распределением пористой части Британской Колумбии, Канада (заимствовано у Магара [406]).

Пунктирная линия обозначает границу, от которой флюиды мигрируют вверх и вниз по в плане показано на рис. 6-24.

Опираясь на описанные представления, Магара [406] показал, что большинство мезозойских нефтяных и газовых залежей в северо-западной части Альберты и в северо-восточной части Британской Колумбии концентрируется в тех местах, где происходило выделение наибольших объемов флюидов вниз от зоны высокого давления в меловых глинах. Магара использовал данные акустического и плотностного каротажа, а также исследования керн для установления закономерностей изменения пористости с глубиной. На рис. 6-23 показан типичный разрез исследованных им отложений вдоль профиля длиной около 240 км, пересекающего северный угол Британской Колумбии и Альберты. В меловых глинах наблюдается большее или меньшее отклонение от равновесного уплотнения до глубины приблизительно 150 м ниже уровня моря. Ниже в разрезе пористость уменьшается по мере того, как уплотнение глин приближается к равновесному вблизи триасовой поверхности несогласия. Пунктирная линия на рис. 6-23 обозначает границу в меловых глинах, от которой флюиды мигрируют вверх и вниз. Залежи нефти и газа в меловых, юрских и триасовых отложениях сконцентрированы на территории Британской Колумбии, где миграция флюидов происходит в основном вниз по разрезу. На рис. 6-24 показана мощность глин ниже уровня, обозначенного пунктирной линией на рис. 6-23. Большая часть залежей нефти и газа находится там, где мощность зоны, в пределах которой флюиды мигрируют вниз по разрезу, больше 150 м. Эта область характеризуется наибольшим объемом флюидов, мигрирующих вниз от барьера давления. Подстилающие карбонатные отложения также могли быть источником некоторой части углеводородов этих залежей, если они были способны выделять флюиды после отложения меловых глин. В этом случае меловые глины являются и материнскими породами, и флюидоупорами, так как возникший в них барьер давления препятствует миграции флюидов к поверхности.



лением нефтяных и газовых залежей в мезозойских отложениях северо-вос-
разрезу. Залежи нефти и газа показаны черными значками. Положение линии
АА'

Эти примеры показывают, что направление и дальность Первичной миграции
определяются положением ближайших Шысокопроницаемых пластов, по
которым флюиды могут перемещаться к бортам осадочного бассейна. Такими
путями для Миграции подземных флюидов могут быть непрерывные песча-

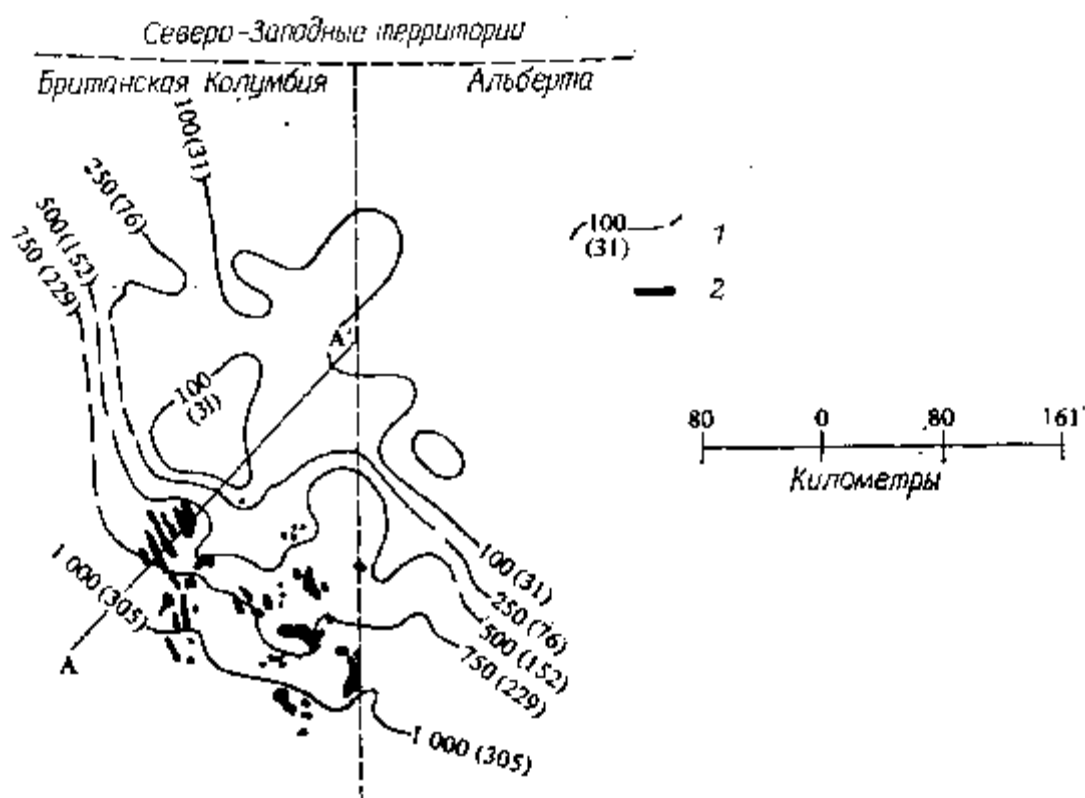


Рис. 6-24. Изолинии мощности зоны, в пределах которой флюиды мигрируют вниз в мезозойских формациях, показанных на рис. 6-23 (заимствовано у Магара [406]).

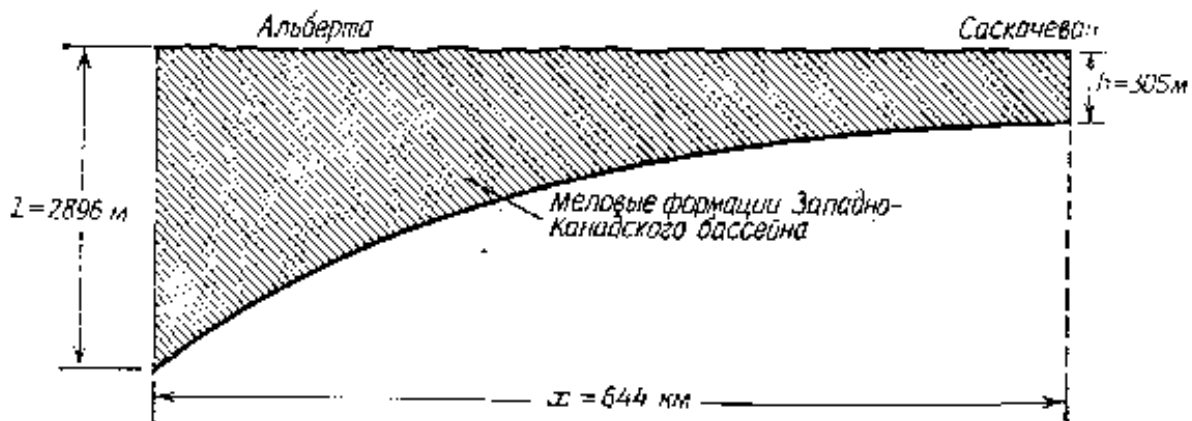
Залежи нефти и газа встречаются там, где мощность этой зоны больше 150 м. / — изолинии мощности глинистых отложений в футах (м); 2 — залежи нефти и газа в нижнемеловых, юрских и триасовых формациях.

ные пласты, поверхности несогласия, системы трещин, т. е. любые слои, обладающие высокой проницаемостью по сравнению с глинами. Главная идея заключается в том, что первичная миграция флюидов в слабопроницаемых отложениях определяется путями вторичной миграции в высокопроницаемых породах, возникающими в процессе уплотнения пород осадочного бассейна.

Магара [407] предложил упрощенную модель для определения направлений и объемов первичной и вторичной миграции флюидов во время уплотнения осадков. Основное уравнение, которое он вывел, связывает направление миграции с вертикальной и горизонтальной проницаемостью и скоростью изменения мощности осадочных слоев в горизонтальном направлении для исследуемого района:

$$\frac{q_r}{q_v} = \frac{k_r}{k_v} \left(\frac{l - h}{x} \right),$$

где q_r — объем флюидов, мигрирующих в горизонтальном направлении, q_v — объем флюидов, мигрирующих в вертикальном



$$\frac{q_r}{q_v} = \frac{k_r}{k_v} \frac{(9500 - 1000)}{400 \cdot 5280} = \frac{k_r}{k_v \cdot 250}.$$

Это значит, что если бы проницаемость меловых отложений была приблизительно одинаковой и в вертикальном, и в горизонтальном направлении, как в однородной пластичной глине, то флюиды мигрировали бы в основном вертикально вверх. В действительности меловые отложения представлены переслаивающимися песчаными пластами и глинами; песчаные пласты залегают почти горизонтально и на востоке выходят на поверхность. В этих условиях вторичная миграция флюидов в песчаных слоях определяет

общее горизонтальное направление миграции флюидов в этих отложениях. Если проницаемость песчаников больше 50 мД, а проницаемость глин меньше 0,05 мД, то, подставляя эти цифры в вышеприведенное уравнение, получаем

$$\frac{q_r}{q_v} = \frac{50}{0,05} \left(\frac{1}{250} \right) = 4.$$

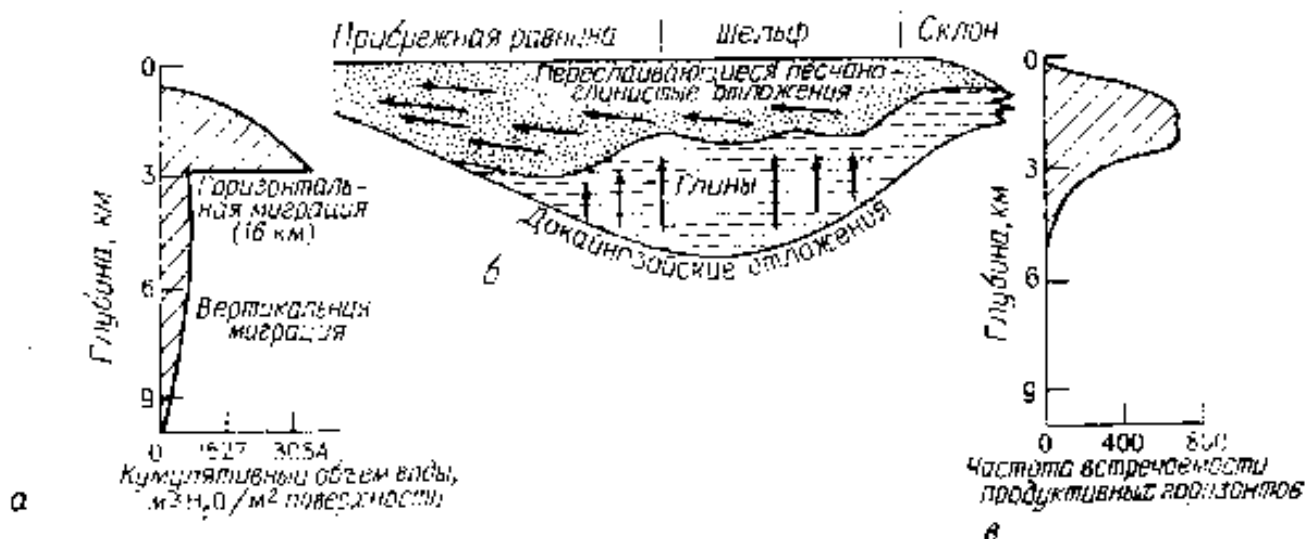


Рис. 6-26.

а — общий объем воды, выделяющейся из глинистых отложений побережья Мексиканского залива, при мощности осадочного разреза 10 км и дальности горизонтальной миграции 16 км; б — схематический геологический разрез южной части Техаса и прилегающей части Мексиканского залива. Стрелки показывают направления движения флюидов (заимствовано у Магары [407]); в — график частотного распределения глубин добычи нефти в районе побережья Мексиканского залива, определенных по кровле 5368 продуктивных горизонтов (заимствовано у Берета [90]).

над вертикальной горизонтальная проницаемость k_r должна быть гораздо больше вертикальной проницаемости k_v . Модель Магары [407] показывает, что из переслаивающихся песчаноглинистых отложений большая часть воды удаляется путем горизонтальной миграции, в то время как из сплошных глинистых толщ вода удаляется преимущественно в вертикальном направлении. Объем воды, перемещающейся горизонтально через толщу переслаивающихся песчаных и глинистых слоев, тем больше, чем больше дальность миграции в горизонтальном направлении.

Для побережья Мексиканского залива Магара [407] предложил комбинированную модель вертикальной и горизонтальной миграции, как показано на рис. 6-26. Нижнекайнозойские отложения в этом районе представлены глинами с аномально высоким давлением флюидов, а верхняя часть разреза сложена переслаивающимися песчаными и глинистыми слоями (рис. 6-26, б). Флюиды, вероятно, мигрируют вверх из уплотняющихся глин, а затем горизонтально по песчаным слоям. Общий объем воды, мигрирующей

горизонтально, должен быть значительно больше объема воды, мигрирующей в вертикальном направлении, как показано на рис. 6-26, а. Marapa отмечает, что график распределения по разрезу объемов мигрирующей воды, построенный на основе этой модели, похож на график распределения добычи по разрезу для побережья Мексиканского залива, показанный на рис. 6-26, в [90]. Он предположил, что распределение нефти по разрезу зависит в основном от объемов мигрирующей воды, а не от глубин зоны дегидратации глинистых минералов, как считает Берет [90]. Еще более важно то, что распределение добычи по разрезу, показанное на рис. 6-26, в, отражает связь продуктивных горизонтов с подстилающей глинистой толщей, характеризующейся аномально высоким давлением флюидов.

Глава 4

280

Таблица 4-8

- Горизонтальная миграция. Во многих переслаивающихся песчано-глинистых отложениях вертикальная миграция была незначительной. Доказательством этого является различие в химическом составе нефтей, встречающихся на разных глубинах, и сходство нефтей из одних и тех же стратиграфических горизонтов, даже если расстояние между залежами этих нефтей достигает нескольких километров. Басс [46] приводит несколько примеров сходства состава нефтей из северо-западной части Колорадо и северо-восточной части Юты (рис. 6-27). Расстояние между месторождениями нефти Эшли-Валли и Рейнджли, расположенными соответственно в штатах Юта и Колорадо, 43,5 км.

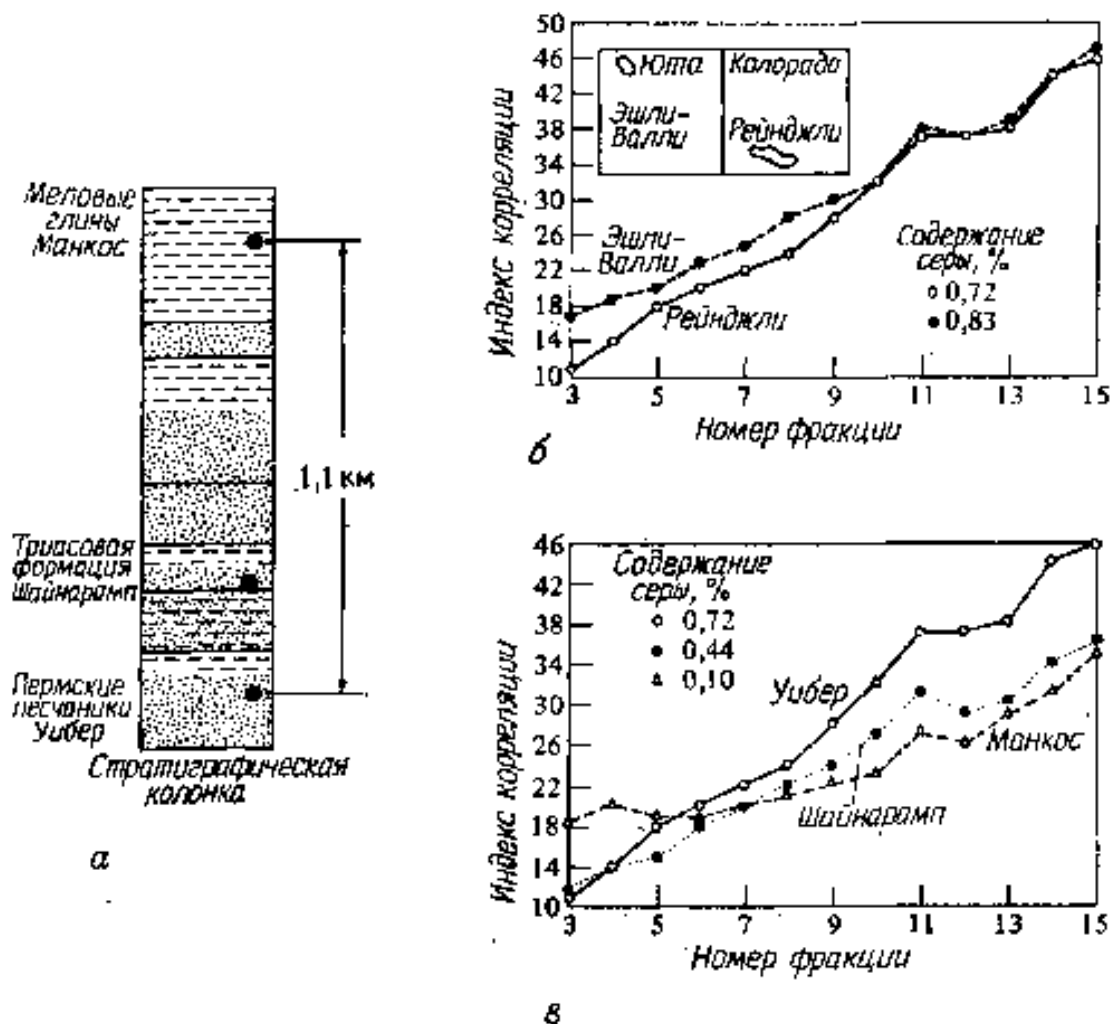


Рис. 6-27.

а — обобщенная стратиграфическая колонка. Черными кружками показаны содержащиеся подземные резервуары в отложениях Уибер, Шайнарампа и Манкос; **б** — сравнение нефтей из песчаников Уибер месторождений Эшли-Валли и Рейнджли; **в** — сравнение нефтей из продуктивных горизонтов отложений Уибер, Шайнарампа и Манкос на месторождении Рейнджли (по Бассу [46]).

Нефти из песчаников Уибер в -лих двух месторождениях сходны по значению индекса корреляции (CI) (см. «Словарь терминов» в конце книги) и содержанию серы. Наиболее точные результаты дает сопоставление нефтей по значениям индексов корреляции для высококипящих фракций (от 9-й до 15-й). На месторождении Рейнджли имеются три продуктивных горизонта: песчаники Уибер, песчаники Шайнарампа и глины Манкос. Все они находятся в пределах 1,1-километрового интервала глубин. Как показано на рис. 6-27, нефти этих продуктивных горизонтов различаются по значениям индекса корреляции и содержанию серы. Басс делает выводы, что вертикальная миграция углеводородов в этом интервале глубин отсутствовала, потому что если бы она имела место, все эти нефти были бы сходными по химическому составу. Этот сравнительно небольшой интервал глубин, в пределах которого залегают переслаивающиеся песчаники и глины, охватывает период времени от перми до мела. Наличие песчаных слоев обеспечивает максимальное удаление воды и углеводородов из глин, причем каждый тонкий слой глинистых материнских пород должен был выделять углеводороды в непосредственно граничащий с ним песчаный горизонт. Хотя анализы органического вещества материнских

пород не проводились, источником нефти в песчаниках Уйбер являются, вероятно, пермские или более древние материнские породы, нефть песчаников Шайнарамп, видимо, образовалась в юрских и триасовых материнских породах, а нефть глин Манкос — в меловых материнских породах. Басс считает, что различия в составе этих нефтей обусловлены различиями в свойствах органического вещества их материнских пород. В таких условиях должно наблюдаться сходство нефтей на сравнительно большой площади, но в пределах узкого интервала глубин.

Одним из лучших примеров ограниченной вертикальной миграции и дальней латеральной миграции являются месторождения области Грейтер-Офисина в восточной Венесуэле [266]. По Хедбергу (личное сообщение), «здесь в вертикальном разрезе имеется около 50 продуктивных песчаных горизонтов, каждый из которых, как показывают имеющиеся данные, получал нефть из перекрывающих и подстилающих глин, и эта нефть затем мигрировала латерально по песчаным коллекторам и скапливалась в ловушках, образованных сбросом, который служил общим флюидоупором для всех песчаных коллекторов».

Продуктивные песчаные горизонты в пределах одной и той же структуры различаются по составу нефтей и солености связанных с ними вод. Это свидетельствует об изоляции флюидов в определенных стратиграфических границах.

Вертикальная миграция. Трещиноватость, связанная с образованием разрывов, создает вторичную проницаемость и пористость, благоприятные для вертикальной миграции флюидов. В зависимости от ряда факторов разломы могут служить путями миграции или флюидоупорами [196]. Важнейшими из этих факторов являются напряжение, нормальное к сбросу, и природа поверхности сброса и слоев, которые он рассекает. Трещины растяжения в твердых, хрупких породах, например известняках и доломитах, часто служат путями вертикальной миграции флюидов. При образовании сбросов в глинистых отложениях обычно происходит размазывание глины по поверхности срезания песчаных слоев, что приводит к их запечатыванию.

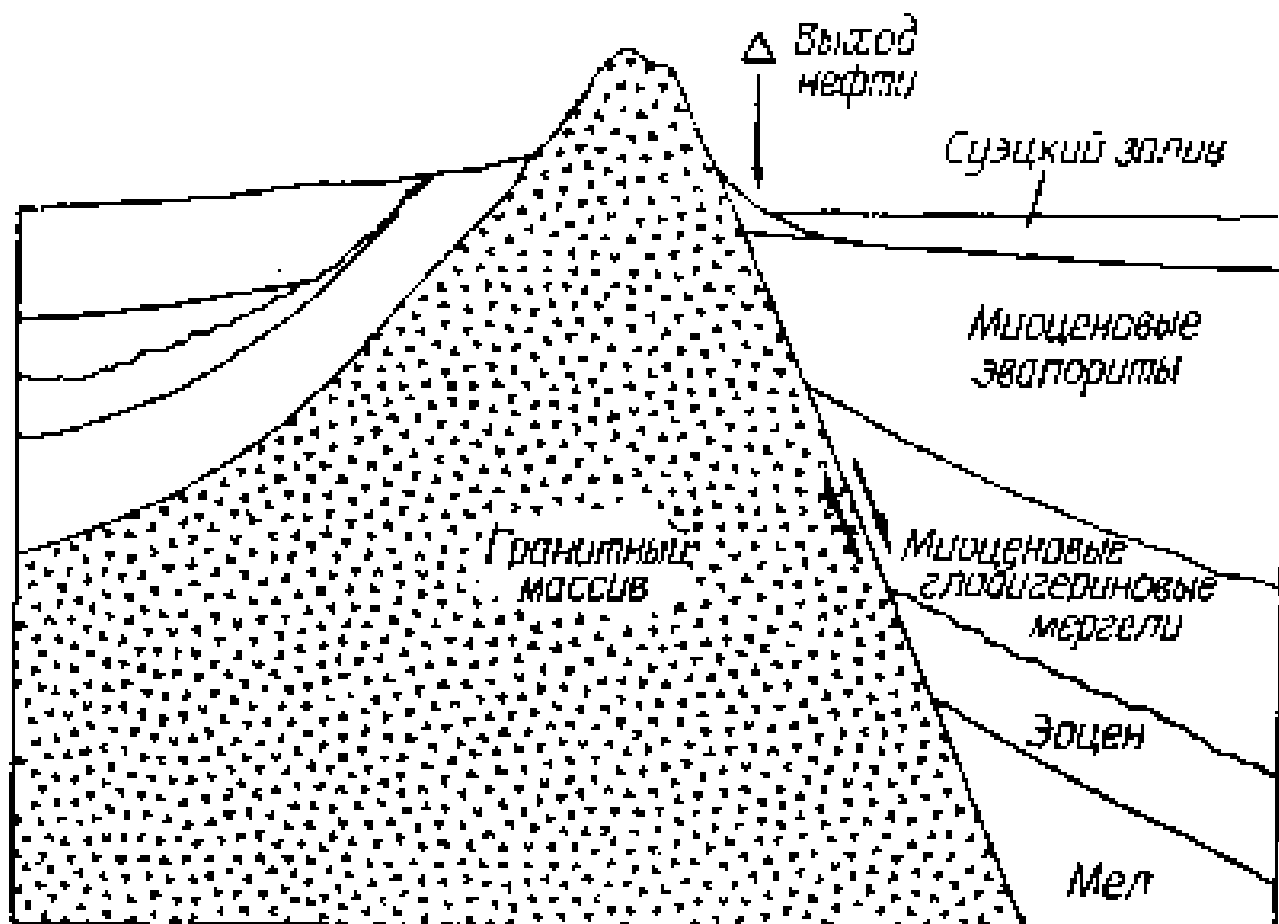


Рис. 6-28. Миграция флюидов вдоль сброса обуславливает высачивание углеводородов у подножия обнаженного выступа гранитного массива в районе Джебель-Зейт, Египет (заимствовано у Линка [384]).

Линк [384] приводит несколько примеров вертикальной миграции углеводородов по разломам. Нефтепроявления, связанные с месторождением Ротуэлл в провинции Онтарио, Канада, возникли в результате просачивания нефти вдоль поверхности разлома, рассекающего серию горизонтально залегающих слоев от ордовикского до девонского возраста. Месторождение Норман-Уэлс в Канаде находится в ситчатых рифовых известняках, в которые нефть мигрирует по зонам разломов, приуроченным к краевым частям рифа. Образование разломов связано с деформацией облекающих слоев. Это классический пример ухода нефти из стратиграфической ловушки по трещинам растяжения, не сопровождающимся складками.

На рис. 6-28 показан довольно обычный пример миграции флюидов вдоль поверхности сброса, разделяющей осадочные и магматические породы. Мигрирующие флюиды переносят углеводороды, высачивающиеся на поверхности у подножия обнаженного выступа гранитного массива. В верхней части осадочного разреза залегают эвапориты, практически непроницаемые для углеводородов, поэтому миграция их возможна только вдоль поверхности сброса.

В советской литературе приводится много примеров обнаружения битумов вдоль поверхностей разломов и небольших скоплений углеводородов в приподнятых крыльях разломов. В работе Кудрявцевой и др. [363] описан пример миграции углеводородов вдоль зоны разлома в районе Саванских

горячих источников на восточном краю Голыгинской депрессии на юго-западе Камчатки. Длина разлома более 2 км, видимая амплитуда смещения 100—120 м. Ширина зоны разлома достигает 20 м. Породы в пределах этой зоны насыщены метаном. Были обнаружены два больших выхода газа с общим дебитом 30 м³/сут. В зоне разлома имеется еще несколько небольших выходов газа. Шурфы, пройденные на выходах газа, заполняются водой, содержащей небольшое количество керосина. Керосин почти полностью состоит из конденсированных нафтенных или ароматических углеводородов.

Уикс [647] приводит несколько примеров, когда разломы создают препятствия на пути миграции флюидов, как на месторождении Веласкес в долине реки Магдалена, Колумбия. Он отмечает отсутствие нефтяных проявлений в нижней части стабильной окраины и шарнирной зоны Восточно-Венесуэльского бассейна, в котором многочисленные разломы создают препятствия на пути миграции нефти, что приводит к образованию большого количества залежей.

Леворсен [376] приводит много примеров ловушек, связанных с нормальными и обратными сбросами и взбросами. Дикки и Хант [153] отмечают, что на площади Ла-Бреа — Паринас в Перу сотни нормальных сбросов служат флюидоупорами, разделяя месторождение на отдельные залежи.

Итак, одни разломы служат путями миграции флюидов, другие — флюидоупорами, и невозможно однозначно оценить их значение для вертикальной миграции флюидов, так как существуют большие различия в степени проницаемости.

Трещиноватость характерна для хрупких пород, таких, как карбонатные породы и известковые глины. Радченко и др. [486] приводят много примеров битумопроявлений в форме примазок и высачиваний жидких углеводородов и включений твердого ас-фальтито- или керитоподобного битума по трещинам и плоскостям напластования и карбонатных породах, окварцованных песчаниках и некоторых метаморфизованных породах. Гольдберг [231] обнаружил несколько типов битумов в густой сети почти вертикальных трещин и глинистых карбонатных породах ордовикского возраста, перекрывающих кембрийские залежи нефти в Прибалтике. Наибольшая концентрация битумов обнаружена в нижней 20—25-метровой части ордовикского разреза. Ширина трещин от <1 до 3 мм. До заполнения трещин битумом трещинная проницаемость составляла 85—110 мД. Если учитывать трещины, заполненные минеральным веществом, то она была еще выше. Аналогичное явление обнаружено в бассейне Юинта, где битум заполняет вертикальные трещины в доломитовых глинах [310]. Ширина жил в пределах 150-метрового интервала глубин варьирует от 1 до 50 мм.

В работе, посвященной майкопским глинам Западно-Кубанского прогиба, Тесленко и Коротков [598] отмечают, что в известковых глинах на глубине около 3200 м наблюдается сеть вертикальных микротрещин, заполненных кальцитом. Данные люминесцентного анализа свидетельствуют о миграции битумов по этим микротрещинам. В соседних слоях некарбонатных глин микротрещины не обнаружены.

Образование трещин типично для хрупких пород независимо от глубины их залегания. Отсутствие горизонтального смещения показывает, что многие

трещины являются естественными трещинами растяжения. Прежде считалось невозможным образование таких трещин на больших глубинах, потому что глубоко в земной коре абсолютное растяжение невозможно. Однако эти расчеты не учитывали роли давления флюидов в процессе образования трещин растяжения. Сикор [529] показал, что образование трещин растяжения на больших глубинах в земной коре теоретически возможно, если отношение давления флюидов к давлению перекрывающих пород приближается к 1.0. Он также отмечал, что на глубинах, в пределах которых проводится бурение, возможно раскрытие ранее образовавшихся трещин под давлением флюидов.

Глава 4
285
Раскрытие разломов и трещин возможно также благодаря тепловому расширению воды [560, 41]. Акватермальное давление, по определению Баркера [41], — это увеличение давления в замкнутых системах вследствие расширения флюидов. Если давление флюидов в замкнутой поровой системе недоуплотненных отложений близко по величине к давлению перекрывающих отложений, то добавление акватермального давления может оказаться достаточным для раскрытия существующих трещин, которые снова закроются после ослабления давления флюидов. Эффект акватермального давления трудно оценить точно, потому что с повышением температуры уменьшается вязкость воды, а это облегчает удаление поровых флюидов еще до того, как произойдет заметное увеличение давления за счет теплового расширения воды. Миграция флюидов по вертикальным трещинам установлена в районе побережья Мексиканского залива. По сообщению Фор-готсона [205], в одной из скважин в Луизиане обнаружена миграция флюидов вверх по разлому из песчаников, залегающих на глубине около 4000 м. Флюиды вызвали образование трещин в вышележащих породах на опущенном крыле сброса до тех пор, пока давление флюидов, содержащихся в этих породах, не сравнялось с давлением флюидов, мигрирующих с больших глубин.

Кушнарера [365] исследовала сброс в толще карбонатных пород верхнего девона — нижнего карбона Западно-Сопляской структуры на юго-восточной периклинали Печоро-Кожвинского вала. Залежи нефти в этом интервале встречаются там, где имеются хорошие коллекторы. В плотных породах независимо от их состава нефть встречается в секущих микротрещинах, стилолитах и крупных тектонических трещинах. Отмечены также вторичные выделения кальцита, сульфидов и флюорита. Кушнарера делает вывод, что явные признаки миграции нефти по секущим трещинам свидетельствуют о широком развитии вертикальной миграции флюидов. Сбросовая трещина служила основным каналом для проникновения гидротермальных растворов, а позднее нефти.

Некоторые геологи утверждают, что исследование под микроскопом керн из глубоких скважин позволяет обнаружить микротрещины практически во всех глинистых породах и известняках с низкой прочностью на разрыв. Образование сети таких микротрещин в глубоко погруженных глинистых отложениях с аномально высоким давлением флюидов обеспечило бы выделение из них большего количества флюидов и, следовательно, углеводородов за короткий отрезок геологического времени.

Эвапориты. Эвапориты являются наиболее непроницаемыми флюидоупорами, препятствующими миграции углеводородов в осадочных бассейнах. Л. Дж. Уикс [647, 648] в течение многих лет подчеркивал значение эвапоритов как покрывающих для залежей нефти. Он указывал, что многие циклы осадконакопления включают образование богатых органикой мергелей или известковых илов, заканчивающееся отложением эвапоритов. Эвапориты представляют собой прекрасные флюидоупоры, надежно изолирующие большую часть углеводородов, образовавшихся в ранее отложившихся слоях. Эвапориты экранируют многие гигантские нефтяные залежи Ближнего Востока.

Способность эвапоритов²⁸⁶ препятствовать вертикальной миграции углеводородов обусловлена пластичностью соли, которая действует при высоких температурах, и особенностями кристаллической решетки хлористого натрия. Расстояние между соседними узлами в кристаллической решетке NaCl составляет 2,8-10⁻¹⁰ м, в то время как диаметр молекул метана, самого легкого из углеводородов, — около 4-10⁻¹⁰ м. Вертикальная миграция углеводородов через соли, даже путем диффузии, возможна только в том случае, если соли содержат примеси других веществ, делающие их хрупкими и способными растрескиваться под действием тектонических напряжений. Антонов и др. [23] исследовали четыре образца каменной соли раннепермского и девонского возраста и действительно обнаружили в них мозаику блоков, разделенных тончайшими трещинами, по которым могла происходить диффузия метана. Однако, как правило, эвапориты могут рассматриваться как наиболее надежные барьеры для вертикальной миграции углеводородов.

Породы континентальных фаций. На противоположном конце шкалы проницаемости находятся породы континентальных фаций. Эти отложения представляют собой подземные сита. Континентальные фации обычно содержат много песчаных и алевритовых слоев, обладающих гораздо большей проницаемостью, чем смектитовые глины морских фаций. Неморские красноцветные отложения формации Сеспи в бассейне Вентура, Калифорния, служат путями вертикальной миграции углеводородов из залегающих ниже эоценовых слоев [31].

Геохимическая съемка на шельфе Мексиканского залива позволила оконтурить области аккумуляции газа и нефти благодаря высокой проницаемости континентальных песчаников, залегающих в верхней части разреза. Если поиски нефти и газа включают анализ образцов пород на углеводороды, то при этом нужно исследовать и красноцветные толщи. Хотя эти породы не являются материнскими, они часто содержат легкие углеводороды, мигрирующие через них из нижележащих горизонтов.

Дальность миграции. Первичная миграция в тонкозернистых отложениях с проницаемостью от 10⁻³ до 10^{-п} мД происходит до ближайшего проницаемого пласта. Это расстояние может измеряться миллиметрами, сантиметрами, десятками или сотнями метров, но не километрами. В толще пород такая низкая проницаемость, как 10⁻³ мД, не может сохраняться на очень большом расстоянии в любом направлении.

В более проницаемых отложениях углеводороды могут мигрировать и, вероятно, мигрируют на очень большие расстояния. Месторождение нефтяных

песков Атабаска должно было образоваться в результате дренажа большой территории, простирающейся на сотни километров. Нефть и газ, добываемые из плейстоценовых отложений побережья Мексиканского залива, за исключением биогенного метана, почти наверняка мигрировали из более древних и глубоко погруженных слоев или из глубоко погруженных плейстоценовых отложений батинальной фации континентального склона, т. е. на расстояние 80—160 км. При оценке перспектив нефтегазоносности неглубоко залегающих и слабо прогретых отложений геохимии должны учитывать возможность миграции углеводородов на большое расстояние по проницаемым слоям. Если такая толща, не способная генерировать собственные углеводороды, связана непрерывными песчаными слоями, поверхностями Табаско-Атабаска, системами разломов и трещин или породами континентальных фаций с более глубоко залегающими материнскими породами, она может содержать промышленные залежи нефти и газа.

АНОМАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ

Запаздывающая миграция. Аномально высокие давления с градиентами >12 кПа/м или $0,12$ кг/(см²-м) возникают и сохраняются вследствие невозможности удаления поровых флюидов из пород в течение умеренного по продолжительности геологического времени при воздействии напряжений, вызывающих повышение давления флюидов. Повышение давления флюидов может быть вызвано быстрым увеличением нагрузки перекрывающих отложений, тепловым расширением флюидов, сжатием под действием тектонических сил и образованием нефти и газа из органического вещества пород.

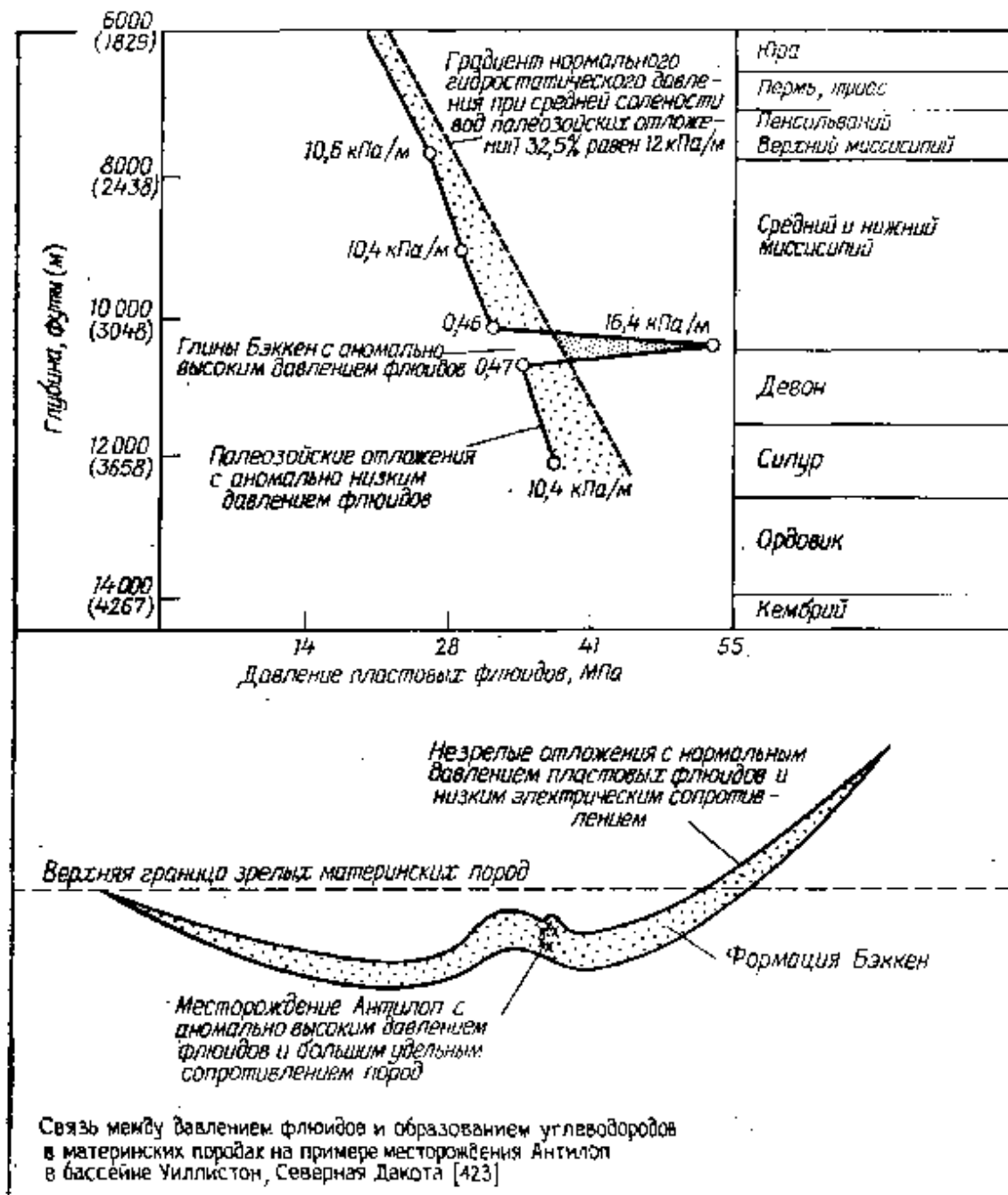
Первый случай рассматривался как нарушение равновесного уплотнения в молодых быстро отложившихся осадочных толщах, а второй — как акватермальное давление. Третий тип напряжений описан Берри [54] как причина аномально высоких давлений в породах калифорнийского побережья, где два гигантских гранитных блока выжимают мощные влажные глины геосинклинальных осадочных комплексов — Францисканского и Грейт-Валли. В четвертом случае напряжение возникает в результате образования газа и нефти, что Хедберг [265] и Мейсс-иер [422, 423] считают причиной аномально высоких пластовых давлений. В лабораторных опытах, проведенных Тиссо и Пеле [608], при образовании N₂ из органического вещества глины в замкнутом пространстве давление поровых флюидов повысилось с 43 до 53 МПа (с 440 до 540 кг/см²), пока появление микротрещин не создало условия для удаления газа.

Кроме перечисленных, видимо, существуют и другие формы напряжений, но во всех этих случаях аномальное повышение давления флюидов обусловлено их неспособностью мигрировать. Некоторые процессы, например дегидратация глин, являются не причиной аномально высоких давлений, а скорее их результатом в связи с ними с повышением температуры в зоне аномально высокого пластового давления.

Аномально высокие пластовые давления в породах, богатых органическим веществом

То, что говорится о давлении флюидов водонасыщенных осадочных пород, не обязательно относится к богатым органическим веществом породам, которые чаще всего могут быть пропитаны нефтью. Осадочная порода, заключающая в себе 8 вес. % органического углерода (Сорг), будет содержать приблизительно $8 - 1,22 \cdot 2 = 20$ об. % органического вещества (ОВ), где 1,22 — коэффициент пересчета Сорг в ОВ, а 2 — разница в плотности органического и минерального вещества. На глубинах более 1200 м органическое вещество будет занимать большую часть межзернового порового пространства и порода будет пропитана нефтью. Проницаемость очень тонкозернистых пород настолько низка, что при образовании из керогена жидких и газовых углеводородов давление поровых флюидов может очень сильно повыситься.

Возникновение аномально высоких давлений флюидов в связи с образованием нефти и газа можно продемонстрировать на примере месторождения Антилоп в округе Мак-Кензи, Северная Дакота [423]. Нефть здесь добывают из трещиноватых глин и алевролитов формации Бэккен. Эти породы являются нефтематеринскими и содержат до 10 % Сорг. По подсчетам Доу [164], они генерировали 1,59-109 м³ нефти в бассейне Уиллистон. В 21-метровом слое глин Бэккен на месторождении Антилоп пластовое давление повышено до 534 кг/см² (52 МПа), в то время как выше и ниже этого интервала давление* соответственно составляет 330 и 352 кг/см² (32 и 35 МПа).



Восточнее, где отложения Бэккен залегают выше порога интенсивного образования нефти (соответствующего ~74°C), пластовые давления в них нормальные. Мейсснер [423] отмечает, что в зоне образования нефти электрическое сопротивление пород формации Бэккен почти бесконечно, потому что поры в них заполнены нефтью и органическим веществом. Он предложил использовать кривые электрического сопротивления для выявления в разрезе зоны зрелой нефти. Аномально высокие пластовые давления на месторождении Алтамонт-Блубелл (бассейн Юинта, Юта) также обусловлены образованием углеводородов в тонкозернистых породах с высоким содержанием органического вещества.

Аномальные пластовые давления обнаружены в различных районах мира [202, 491]. На рис. 6-29 показан типичный диапазон аномально высоких пластовых давлений в районах добычи нефти и газа в Европе и Таджикистане. Особый интерес представляет палеогеновая толща Таджикской впадины, СССР, где на

глубине 480 м отмечено давление 11 МПа (110 кг/см²) [326], примерно вдвое превышающее условное гидростатическое давление. Нефть в этих песчаниках легче, чем в тех частях Афгано-Таджикского нефтегазоносного бассейна, где пластовые давления нормальные. В палеогеновых глинах месторождения Беште-няк на глубине от 480 до 850 м среднее пластовое давление в 1,8 раза выше гидростатического, т. е. близко к литостатическому давлению.

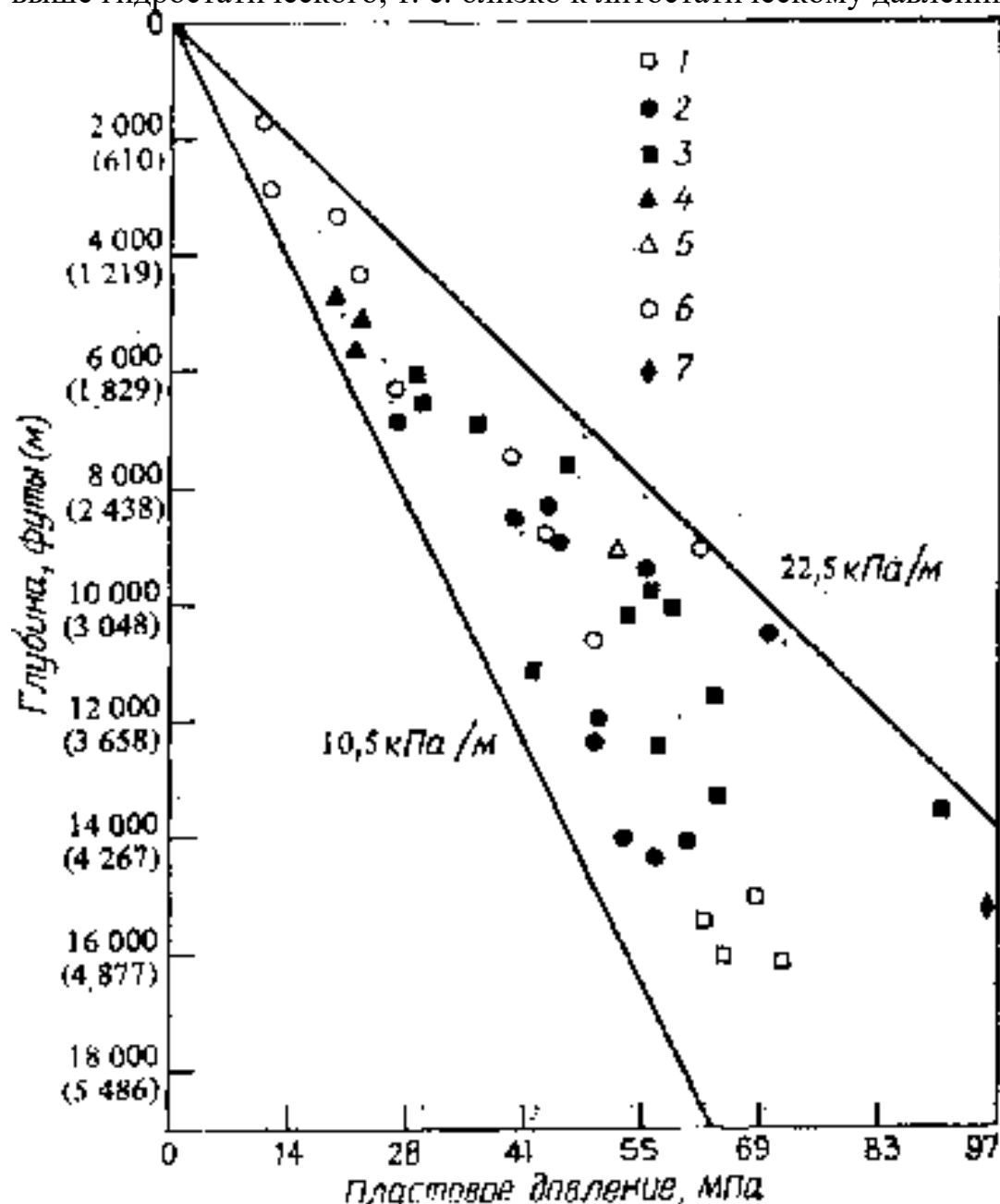


Рис. 6-29. Аномальные пластовые давления в нефтегазоносных бассейнах Европы и Таджикистана (по Фертлу [202], Каломазову и Вахитову [326]).

1 — Австрия; 2 — ФРГ; 3 — Венгрия; 4 — Италия; 5 — Норвегия; 6 — Таджикская впадина, СССР; 7 — Великобритания.

Аномальные давления, вызываемые перечисленными выше факторами, могут приближаться к литостатическому давлению, но обычно не превышают его [286, 100]. Когда давление флюидов становится равным литостатическому, нагрузка, создаваемая перекрывающими отложениями, передается на воду. Так как вода образует непрерывную фазу в пределах осадочного бассейна, она

будет перераспределяться путем перетекания даже из так называемых изолированных резервуаров или резервуаров с постоянным объемом. В осадочных отложениях нет истинных резервуаров с постоянным объемом, за исключением, пожалуй, известняков, прочно сцементированных со всех сторон, но и в этом случае возможно образование трещин вследствие давления перекрывающих отложений. Даже плотно закрытые непроводящие трещины были бы раскрыты, если бы давление флюидов в соседних резервуарах приблизилось к литостатическому. (Аномальные давления хорошо описаны в книге Чепмена [100].)

В нефтяных скважинах аномально высокие пластовые давления обычно наблюдаются на глубинах более 1200 м, однако они встречаются и на глубине всего 460 м. Чаще всего аномальные давления отмечаются в молодых быстро отложившихся осадочных толщах, но могут быть обнаружены в породах практически любого возраста.

Аномально высокие давления почти всегда сопровождаются повышением пористости глин, понижением солёности поровых вод, а также повышением температуры. Наряду с этим отмечается уменьшение электрического сопротивления, увеличение электропроводности и времени пробега звуковой волны, уменьшение объёмного веса пород и ослабление сигналов импульсного нейтронного каротажа [204].

Химические изменения заключаются в повышении содержания растворимого органического вещества у верхней границы зоны аномально высокого давления и увеличении концентрации сульфатных и бикарбонатных ионов в поровых водах. В зоне высокого давления концентрация сульфатных ионов в поровых водах глинистых отложений может повыситься в 2—3 раза. Концентрация сульфатных и бикарбонатных попов в поровых

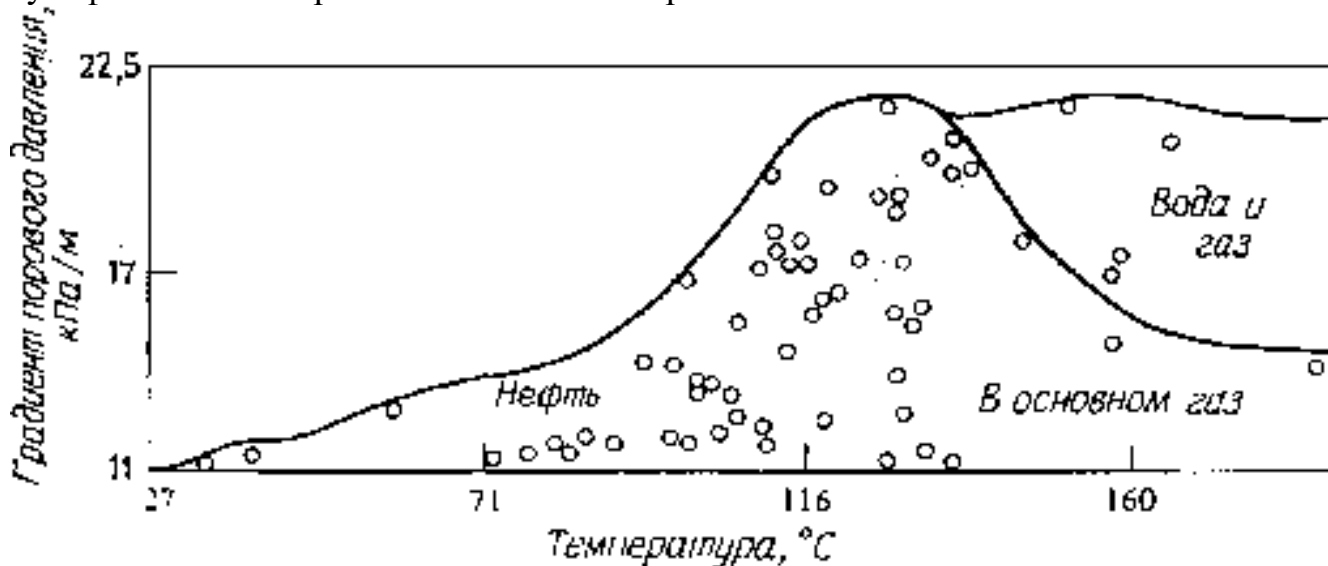


Рис. 6-30. Связь между давлением и температурой для 60 природных резервуаров побережья Мексиканского залива (заимствовано у Тимко и Фертла [603]).

Самые высокие градиенты давления (более 0,2 кг/(см²*м)) наблюдаются при температурах от 112 до 140°C. Как и следовало ожидать, учитывая позднее образование катагенетического метана, преимущественно газовые залежи встречаются в зоне более высоких температур (на больших глубинах).

водах зон аномально высокого давления выше концентрации хлоридов [644, 520].

В действительности увеличения пористости или изменения солености не происходит, но глинистая масса, погружающаяся на большую глубину, в определенных условиях теряет незначительное количество воды, в то время как вышележащие глины испытывают нормальное уплотнение. Если мысленно переместить эту толщу вверх по разрезу до той точки, где ее пористость совпадает с пористостью нормально уплотняющихся глин, можно установить глубину, с которой ^{Глава 4} ²⁹² начинается аномальное повышение давления при отсутствии дегидратации глин, которая приводит к уменьшению солености воды и увеличению пористости, хотя и не влияет на давление.

Для процессов образования и миграции углеводородов важно то, что во многих зонах аномально высокого пластового давления происходит повышение температуры. Как показывают результаты измерения температуры промывочной жидкости на выходе, температурные градиенты в осадочных отложениях в таких районах, как побережье Мексиканского залива, Северное море и Южно-Китайское море, заметно увеличиваются у верхней границы зоны высокого давления и (или) в самой этой зоне, достигая $18,2^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ по данным Фертла [203]. Тесная связь между повышением температуры и давления наблюдается повсеместно в осадочных отложениях. На рис. 6-30 показано повышение температуры с увеличением давления для 60 природных резервуаров в отложениях побережья Мексиканского залива. При температурах ниже 93°C давление поровых флюидов во всех резервуарах не превышает 13,5 кПа. При более высоких температурах, особенно в диапазоне от 112 до 140°C , в большинстве резервуаров наблюдается аномально высокое давление флюидов.

Такая же зависимость между температурой и давлением установлена для нефтяных месторождений района Сегед, Венгрия, где самые высокие геотермические градиенты связаны с наиболее высокими аномальными пластовыми давлениями [in. Высокие геотермические градиенты в зонах аномально высокого давления флюидов в глинах объясняются пониженной теплопроводностью глин в этих условиях. Льюис и Роз [378] считают, что глины с аномально высоким пластовым давлением, обладающие очень низкой теплопроводностью, не пропускают тепло, поэтому в пределах этих зон наблюдаются аномально высокие геотермические градиенты.

Наблюдаемое повышение температуры бурового раствора на выходе во время бурения в зонах с аномально высоким пластовым давлением некоторые геологи объясняют особенностями бурения в этих зонах. При замедленном бурении и уменьшении объема раствора, циркулирующего в обсадных трубах меньшего диаметра, температуры раствора на выкидной линии будут выше, чем при быстром бурении и большем диаметре ствола над зоной высокого давления. Этого недостаточно для объяснения высоких геотермических градиентов в зонах высокого пластового давления, так как температурные разрезы обсаженных скважин, оставленных на два года или более длительный срок, демонстрируют резкое изменение значений геотермических градиентов в связи с различиями в теплопроводности пород [242].

Изменение геотермических градиентов с глубиной. Тепло из внутренних частей Земли проникает сквозь осадочный чехол в океаны или атмосферу, где оно постепенно рассеивается. Постоянный одномерный тепловой поток в среде определяется как произведение температурного градиента на теплопроводность этой среды:

$$Q = \lambda \frac{\partial T}{\partial Z},$$

293

Таблица 4-7

Q - тепловой поток в калориях на квадратный сантиметр в секунду, λ - теплопроводность вещества в калориях на сантиметр в секунду на градус

Цельсия, $\frac{\partial T}{\partial Z}$ - геотермический градиент в градусах Цельсия на сантиметр, Z - глубина.

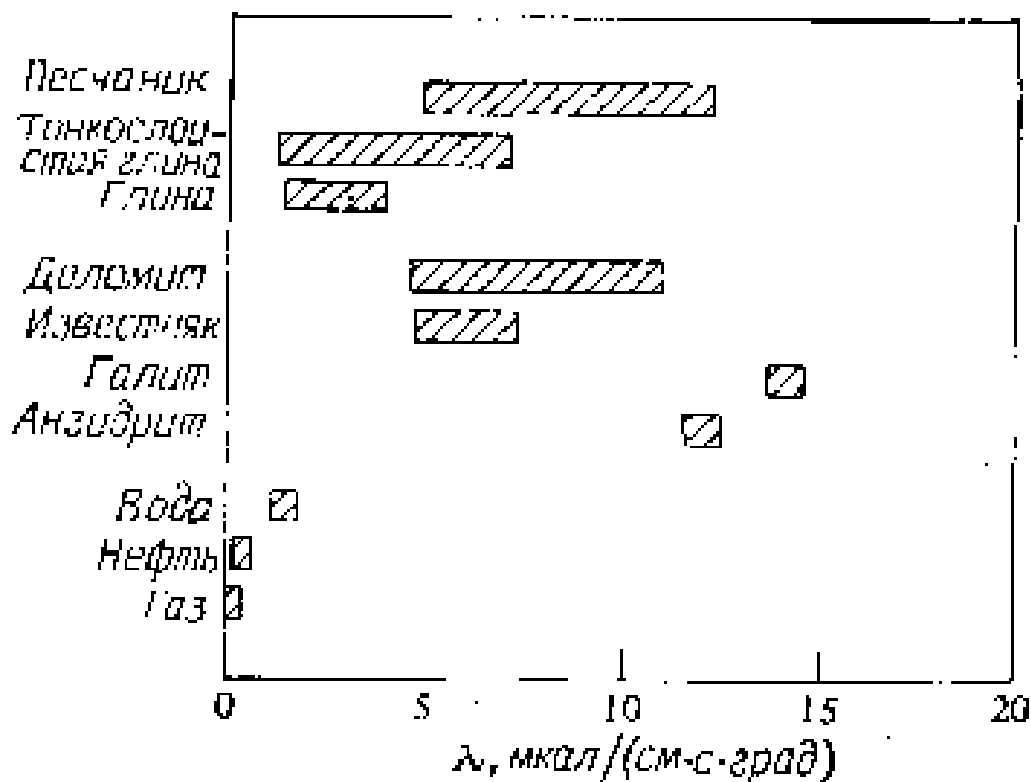


Рис. 6-31. Теплопроводность пород и поровых флюидов при 20°C (по данным Зирфюсса [683] и Гретенера [242]).

ничто не влияло на скорость его распространения. Так как тепловой поток в данном месте постоянен, уменьшение теплопроводности осадочных пород вызывает увеличение геотермического градиента и наоборот.

Теплопроводность компонентов пород весьма различна, как показано на рис. 6-31 [683, 242]. Среди обломочных отложений глины обладают меньшей теплопроводностью, чем пески, поэтому, как правило, увеличение доли песчаных слоев в осадочном разрезе сопровождается увеличением теплопроводности осадочных отложений и уменьшением геотермического градиента в этом месте. Карбонатные породы имеют более низкую теплопроводность, чем эвапориты, поэтому в тех частях разреза, где распространены эвапориты, геотермические градиенты более низкие. Различия в теплопроводности пород разного литологического типа вызывают резкие изменения геотермического градиента в одном и том же месте.

Вещества, заполняющие поры: нефть, газ и вода — обладают гораздо меньшей теплопроводностью, чем минералы пород, и в связи с этим способствуют повышению геотермических градиентов. Это значит, что увеличение пористости большинства пород будет сопровождаться уменьшением теплопроводности (увеличением геотермического градиента).

Глины с аномально высоким пластовым давлением имеют высокую пористость, и высокое давление флюидов в них обычно обусловлено отсутствием проницаемых алевритовых и песчаных тел, через которые могли бы мигрировать выжимаемые флюиды. Сочетание высокой пористости и отсутствия песков приводит к тому, что геотермические градиенты в глинах с аномально высоким пластовым давлением обычно выше, чем в выше- и ниже-

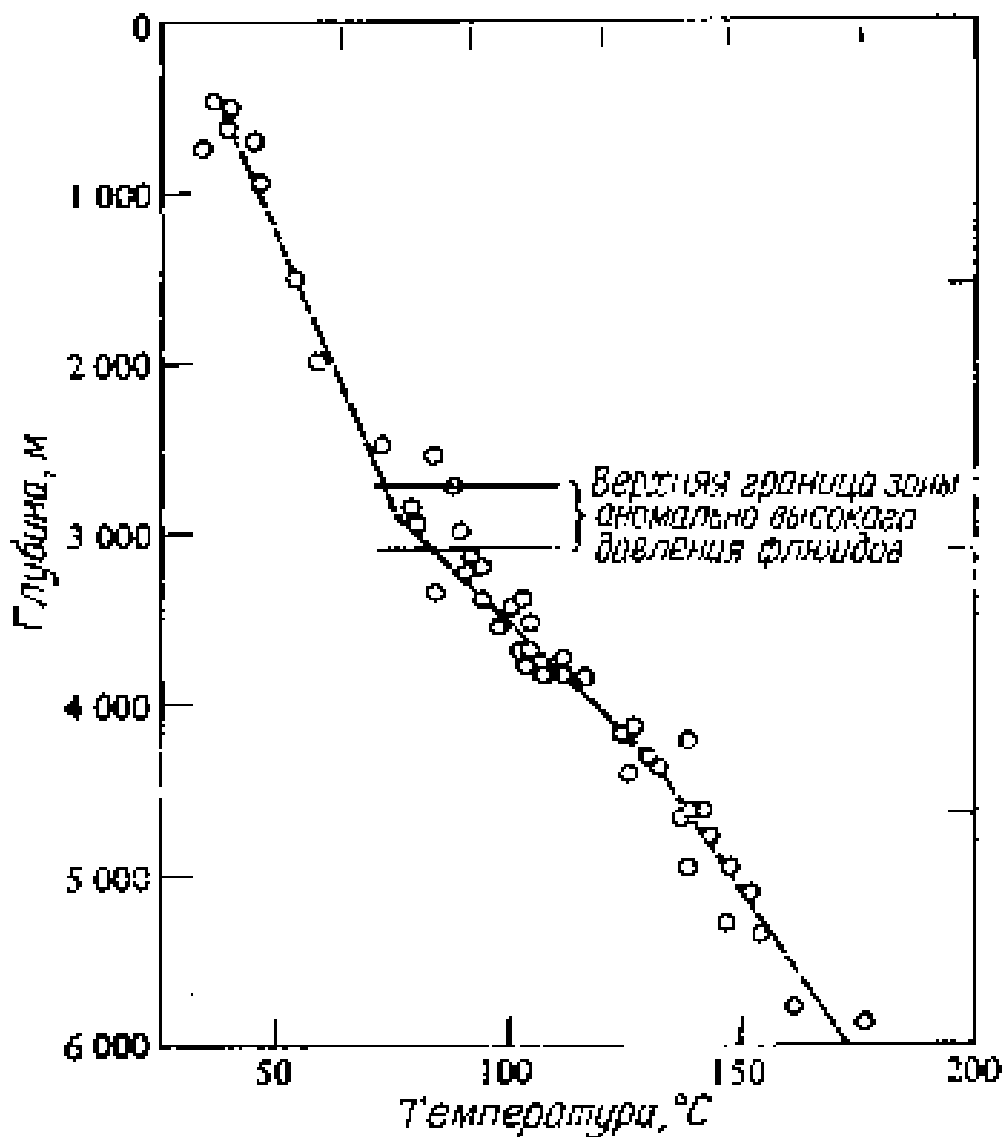


Рис. 6-32. Призабойные температуры в девяти скважинах (графство Камерон, Техас) (по данным Джонса и Уоллеса [321]).

Видно резкое изменение геотермического градиента у верхней границы зоны аномально высокого пластового давления. Геотермические градиенты в районе побережья Мексиканского залива в Техасе варьируют от 2,5 до 10°C/100 м.

залегающих отложениях с нормальным давлением флюидов. Поэтому там, где в разрезе встречаются глины с аномально высоким пластовым давлением, часто наблюдается резкое изменение геотермического градиента.

На рис. 6-32 показан пример такого резкого изменения геотермического градиента в осадочных отложениях района побережья Мексиканского залива в Техасе [321]. Такие же резкие изменения температур в скважинах, сопровождавшиеся уменьшением солёности и увеличением пористости, наблюдались в зонах аномально высокого пластового давления в отложениях Северного и Южно-Китайского морей и во многих других местах. Измерение отражательной способности витринита (гл. 7) позволило обнаружить резкие изменения с глубиной палеогеотермических градиентов. Так как высокие температуры вызывают необратимые изменения в органическом веществе осадочных пород, определение отражательной способности витринита даст возможность обнаружить изменения геотермических градиентов, имевшие

место в прошлом, и выявить соответствовавшие им зоны аномально высоких пластовых давлений, в которых теперь давление флюидов может быть нормальным. Резкое изменение.

геотермического градиента в обратном направлении происходит тогда, когда глины с аномально высоким пластовым давлением подстилаются отложениями, в которых давление флюидов близко к нормальному. По данным Матвиенко [419], геотермические градиенты в мощных палеогеновых и верхнемеловых глинистых отложениях Западной Сибири в интервале глубин от 400 до 1100 м имеют значения от 3,6 до 5,3°C/100 м при теплопроводности $3,2 \cdot 10^{-3}$ кал/(см·с·град). Ниже этих мощных глинистых толщ, в песчано-глинистых отложениях мезозойского возраста, прослеживающихся с глубины 1100 м до основания осадочного чехла, пластовые давления ближе к нормальным. Геотермические градиенты здесь ниже: от 2,8 до 3,8°C/100 м, а теплопроводность пород $4,2—5,3 \cdot 10^{-3}$ кал/(см·с·град). Очевидно, что уменьшение геотермических градиентов обусловлено более высокой теплопроводностью отложений в связи с увеличением доли песчаных слоев в разрезе и уменьшением пористости залегающих между ними глинистых слоев. Тепловой поток Q составляет около $1,4 \cdot 10^{-6}$ кал/(см²·с).

Повышение температуры в глинах с аномально высоким пластовым давлением ускоряет образование в них нефти и газа из керогена и дегидратацию глинистых минералов и вызывает повышение растворимости углеводородов и двуокиси кремния. В высокотемпературных линзах пород создаются идеальные условия для максимального образования углеводородов, и, если высокие температуры вызывают также образование трещин в глинистых породах, в них может происходить генерация и аккумуляция углеводородов без участия значительных объемов воды в процессах миграции. Примером этого может служить месторождение Алтамонт в бассейне Юинта, Юта, где нефть добывают из трещиноватых черных тонкозернистых материнских пород верхней части формации Уосач [32]. В некоторых интервалах продуктивного разреза геотермический градиент достигает 7,2°C/100 м, температура пород — 111°C, а градиент давления — 18 кПа/м (0,15 кг/см²). Дегидратация глинистых минералов не влияет на пористость, так как эти породы состоят из тонкозернистого кремнезема и карбонатов, а содержание глинистых минералов в них меньше 5 %.

Грязевые вулканы. Когда высокопористая недостаточно уплотненная глина с низкой плотностью (2 г/см³) оказывается погребенной под нормально уплотненными породами, имеющими большую плотность, возникает механически неустойчивая система. Недостаточно уплотненная глина может содержать большое количество газа, что усиливает неустойчивость системы. В конце концов под действием сил плавучести глина начинает течь вверх через вертикальную зону ослабленного давления. Этот процесс продолжается до тех пор, пока система не стабилизируется. Хобсон и Тираду [275] описывают эксперимент, иллюстрирующий образование грязевых вулканов. В закрытом стеклянном сосуде над нефтью помещали кукурузную патоку, а на дне сосуда была установлена резиновая диафрагма. Малейшее давление на диафрагму

вызывало нарушение неустойчивой системы и образование купола легкой нефти и излияния ее на поверхность более плотной патоки.

Соколов и др. [571] описали мощные извержения грязевых вулканов в Южно-Каспийской впадине, во время которых в атмосферу выделялись сотни миллионов кубических метров газа. За последние 155 лет извержения происходили более или менее регулярно, что свидетельствует о периодическом повышении давления и выделении газа из раствора в глинистых осадках. В Азербайджане насчитывается более 200 грязевых вулканов. По подсчетам за последний миллион лет из них выделилось 1011 т газа. Газ, выделяющийся из грязевых вулканов, почти всегда представлен метаном, однако Альбов [5] приводит сообщение о выделении углекислого газа из некоторых грязевых вулканов на территории СССР.

Хедберг [265] отмечает, что большинство грязевых вулканов приурочено к зонам трещин и разломов или крутым складкам. Грязевые вулканы могут быть связаны с мощными слоями пластичных недоуплотненных глин с аномально высоким давлением флюидов или с образованными ими диапировыми складками. Хедберг перечисляет много районов распространения грязевых вулканов на земном шаре, особенно в местах распространения кайнозойских или позднемезозойских отложений. Источник или корни грязевого вулкана могут находиться на очень большой глубине (более 6000 м).

Шаулов [539] провел сравнение отложений майкопской серии в разных частях Западно-Кубанского прогиба. В юго-восточной части прогиба глины маломощные и переслаиваются с песками, поэтому диапировые складки и грязевые вулканы здесь отсутствуют. В северо-западной части прогиба майкопская серия не содержит прослоев песков или алевроитов и пористость глин на глубинах 3000—4500 м еще составляет 17%. Кроме того, майкопские глины здесь содержат много органического вещества. Отсутствие песчаных и алевроитовых прослоев способствует сохранению глинами высокой пластичности. Здесь широко распространены грязевые вулканы. Твердые выбросы грязевых вулканов содержат обломки эоценовых, палеоценовых и меловых пород. Предполагается, что корни некоторых грязевых вулканов опускаются ниже майкопских глин и достигают нижнего мела.

Грязевые вулканы выделяют не только углеводороды, но и тепло. Сухарев и др. [588] измеряли тепловой поток в скважинах, пройденных вблизи древнего грязевого вулкана на Апшеронском полуострове. Наибольшее значение теплового потока обнаружено в своде структуры. Жерло грязевого вулкана служило каналом для передачи подземного тепла.

Не все грязевые вулканы связаны с глубоко залегающими глинистыми отложениями. В результате насыщения биогенным метаном пластичных глин могут возникнуть газоносные конусы, зарождающиеся на глубинах от нескольких сотен до тысяч метров. Эти газоносные конусы широко распространены в районе побережья Мексиканского залива и подробно описаны Сиком [544]. Сейсмические данные говорят о том, что такие же конусы встречаются и в других районах мира: на Аляске, в Южной Америке, Африке и в отложениях Северного моря.

ВРЕМЯ МИГРАЦИИ

Биогенный метан начинает мигрировать на самых ранних этапах уплотнения осадков. Уилан [655] обнаружил признаки миграции метана в плиоценовых песчаниках на глубине менее 400 м. Так как большинство углеводородов образуется только тогда, когда температура осадочных пород достигает $\sim 50^{\circ}\text{C}$, основная первичная миграция не должна происходить раньше этого. Кроме того, время первичной миграции должно зависеть от механизма миграции, количества содержащихся в породах углеводородов и их молекулярного веса. Газообразные углеводороды мигрируют из тонкозернистых материнских пород по мере своего образования на любых глубинах. Миграция углеводородов в растворе и в виде нефтяной фазы должна происходить в основном во время уплотнения осадочных отложений и выжимания флюидов. При воздымании осадочных слоев первичная миграция в них должна прекратиться, за исключением, некоторой миграции углеводородов путем диффузии. Если поднятые отложения затем погрузятся еще глубже, чем на первом этапе погружения, может произойти дополнительное выделение углеводородов. Это так называемая гипотеза «второй струи» (second-squirt). С повторным выделением углеводородов, видимо, связано образование залежей нефти в долине реки Магдалена, Колумбия (Дикки, личное сообщение).

ПЕРВИЧНАЯ МИГРАЦИЯ В КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Первичная миграция углеводородов в глинистых карбонатных отложениях может происходить с водой, выжимаемой при их уплотнении, но в чистых карбонатных отложениях этого не происходит, так как их литификация осуществляется в основном путем перекристаллизации и цементации. Первичная пористость микритов, известковых илов с размером частиц менее 4 мкм, составляет от 50 до 70 %. В некоторых глубоководных осадках такая пористость сохраняется на глубинах более 300 м от поверхности осадков. В отличие от этого во многих карбонатных осадках, отложившихся во внутриматериковых морях и на континентальных окраинах, пористость уменьшается до 1—2 % в верхних 3—30 м осадочного разреза; это происходит в результате цементации карбонатов. Наличие или отсутствие цементации зависит от физических и химических условий среды.

В зонах с холодным влажным климатом и кислыми почвами (высокое содержание CO_2 , низкие значения pH) Ca^{2+} находится в растворе. В районах с теплым сухим климатом (низкое содержание CO_2 , высокие значения pH) кальций выпадает из раствора в виде кальцита. Высокие значения pH могут быть обусловлены биологическими и небиологическими факторами, например взаимодействием мигрирующих солоноватых вод с полевыми шпатами, что ведет к повышению концентрации ионов OH^- и соответственно значений pH [102]. Следующее уравнение выражает связь между процессами осаждения и растворения CaCO_3 :

*Холодные,
полярные области*

*Теплые,
тропические области*



pH=5, кислая
среда, понижен-
ная активность
 CO_3^{2-} , раство-
рение CaCO_3

pH=9, щелочная среда,
повышенная активность
 CO_3^{2-} , осаждение CaCO_3

Фридман [208] рассмотрел процессы цементации карбонатных илов и образования известняков и растворения цемента в известняках. Он отмечает, что местами в морской обстановке осадконакопления значения pH могут повышаться до 9—10,5, вызывая осаждение карбонатного цемента. В одном из коралловых рифов Красного моря пористость на глубине 60 см от слоя живых кораллов на поверхности снижается почти до нуля вследствие образования цемента. Фридман приводит данные о ранней цементации карбонатных отложений и в других районах мира, например в Персидском заливе и местами в районе Большой Багамской банки. Фридман [208] и Сейлс и Манхейм [516] подчеркивают значение деятельности микроорганизмов в процессах цементации. В терригенных осадках с высоким содержанием органического вещества, отлагающихся у континентальных окраин, происходят процессы восстановления сульфатов и дезаминирования, приводящие к удалению SO_4^{2-} , повышению концентрации HCO_3^- и образованию NH_4^+ , и результате чего увеличивается щелочность поровых вод. Происходит следующая биохимическая реакция:



Где CH_2O — источник биоорганического углерода. Сероводород взаимодействует с тяжелыми металлами, например железом, и образует сульфиды. Бикарбонат-ион осаждает кальций из раствора в виде CaCO_3 . Свидетельством того, что роль уплотнения в образовании древних чистых карбонатных пород была незначительной, является отсутствие деформации содержащихся в них пеллетов и других карбонатных частиц. Однако перекристаллизация и цементация, видимо, вызывают перераспределение и концентрацию органического вещества в некоторых осадках. Полонская и др. [473] отмечают, что органическое вещество заполняет крупные поры и узкие проходы между зернами доломита. Установлено несколько последовательных стадий перекристаллизации карбонатов. Последующее образование микротрещин вокруг зерен создает условия для миграции большего количества органического вещества, выделяющегося из минеральной фазы во время перекристаллизации. Легкие углеводороды, генерированные этим

органическим веществом, могли мигрировать путем диффузии в пластовых водах в области высокой проницаемости пород. Мел отличается от других карбонатных отложений тем, что он несколько уплотняется при увеличении нагрузки перекрывающих слоев [471, 521]. Полак исследовал уплотнение мела в отложениях Урало-Эмбинского района; Шолле изучал этот процесс в осадках Северного моря. Пористость карбонатного ила составляет около 80 %. При погружении его на глубину 350—400 м пористость уменьшается до 38—48 %, а проницаемость— до 4—13 мД. В Северном море на глубине 1500—2000 м от поверхности осадков пористость мела составляет 15—30 %, а проницаемость 0,1—1 мД. При уплотнении мела происходит не просто удаление воды в результате сжатия, как в случае глин, но также растворение неустойчивых кристаллов карбонатов на контакте зерен и местное переотложение карбонатов внутри камер фораминифер или в виде наростов на пластинках кокколитов [521]. При дальнейшем погружении слоев мела до глубин 2700 - 3300 м пористость уменьшается до 2—25 %, а проницаемость — до 0- -0,5 мД. В некоторых случаях пористость и проницаемость при погружении не уменьшались и даже увеличивались в результате образования трещин или раннего заполнения пор нефтью.

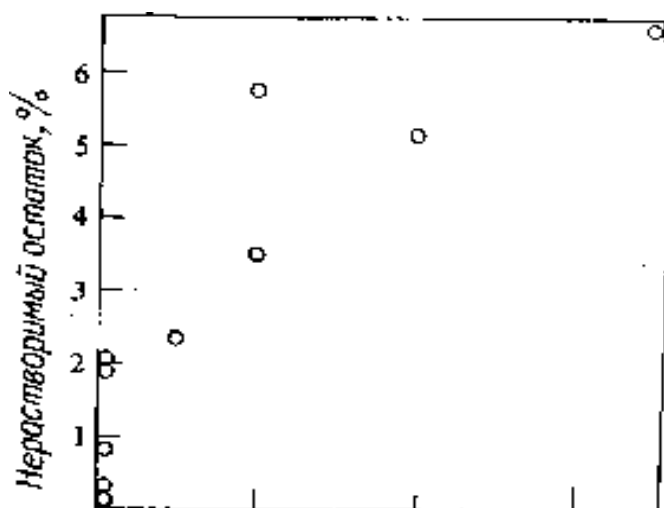
Так как при диагенезе мелоподобного осадка происходит непрерывное удаление воды, в нем могут действовать любые из рассмотренных выше механизмов первичной миграции.

Стилолиты, встречающиеся в известняках и доломитах, свидетельствуют о выделении флюидов во время уплотнения. По подсчетам Даннингтона [176], для того, чтобы могло начаться растворение карбонатов под давлением и образование стиололитов, необходимо, чтобы мощность перекрывающих слоев достигла 600—900 м.

Стилолиты — зубчатые выступы, обычно перпендикулярные к плоскости напластования,— состоят из нерастворимого минерального остатка и органического вещества, остающихся после растворения карбонатных пород. Многие сти- лолитовые известняки потеряли 20—35, а иногда до 40 % первоначального объема пород. Осаждение растворенных карбонатов выше по восстанию слоев в зоне более низкого давления может привести к цементации вышележащих отложений.

Рис. 6-33. Связь между количеством нерастворимого остатка, получаемого при обработке известковых илов кислотой, и их способностью уплотняться (по Цанкю [677]).

Известковые илы, дающие менее 2 % нерастворимого остатка, не уплотняются. Степень уплотнения известковых илов увеличивается с увеличением количества не-



растворимого остатка, особенно если он состоит из глинистых минералов.

Углеводороды, образовавшиеся в известняках до того, как началось их растворение под давлением, могут выноситься из них с мигрирующими флюидами.

То, что говорилось выше, относится в основном к карбонатным породам, не содержащим примеси глины, однако во многих карбонатных породах присутствуют глинистые минералы. Цанкль [677] установил, что наличие или отсутствие примесей в известковом иле определяет характер его диагенетического изменения. В известковых илах, содержащих менее 2 % нерастворимого в кислоте остатка, обычно происходят процессы цементации и перекристаллизации. Подобные примеры приводит Фридман. Известковые илы, содержащие более 2 % нерастворимого остатка, особенно глинистых минералов, подвергаются уплотнению, степень которого тем больше, чем больше они содержат глинистых минералов. Данные, полученные Цапклем, приведены на рис. 6-33. На этом графике показана связь между количеством нерастворимого остатка и степенью уплотнения для

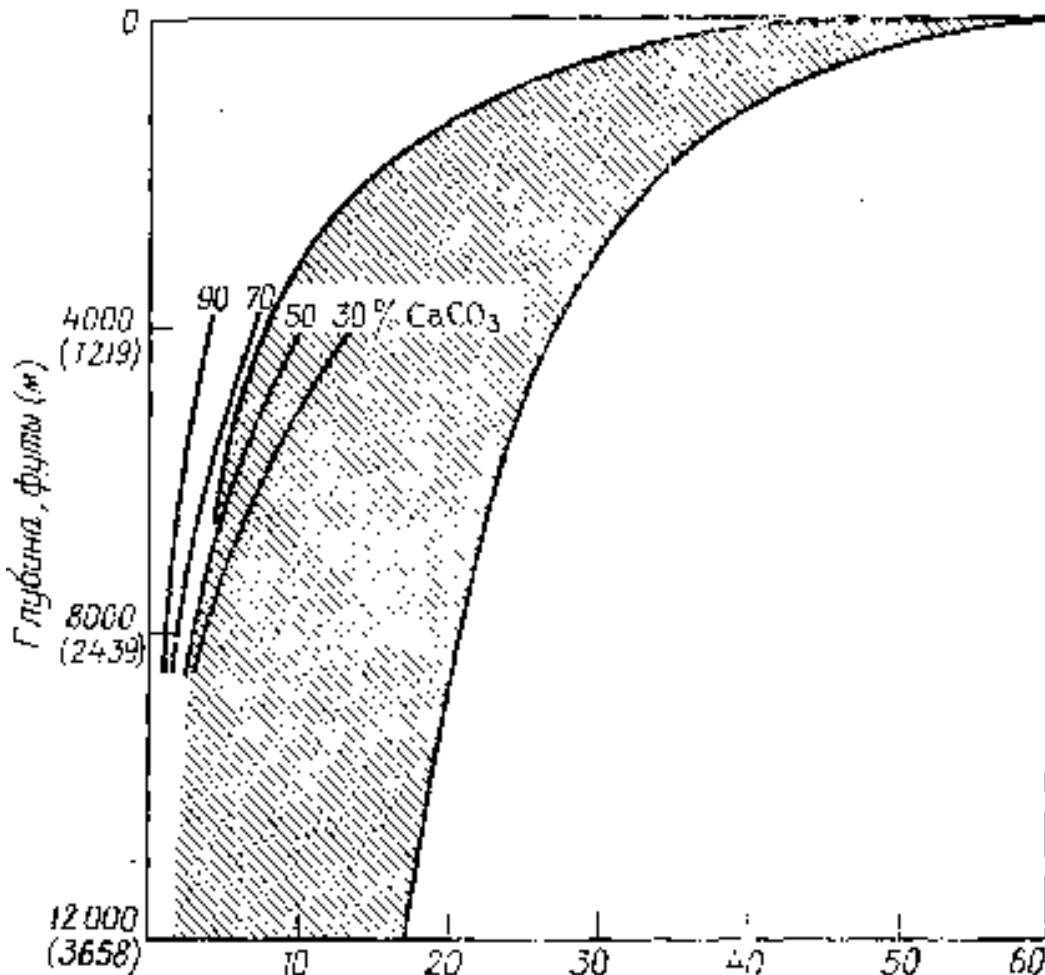


Рис. 6-34.
Кривые
изменения
пористости с
глубиной
для
карбонатных
пород с
разным

содержанием нерастворимого остатка (Западно-Канадский бассейн) (по данным Мак-Кроссана [398] и Магары [408]).

Карбонатные породы с примесью некарбонатных минералов имеют более высокую начальную пористость и характеризуются более быстрым уменьшением пористости с глубиной, чем более чистые карбонатные породы. Кривые уплотнения карбонатных пород, содержащих менее 70 % CaCO_3 , сходны с кривыми уплотнения глин.

Пористость, %

всего ряда известняков. За исключением одной точки, получена почти линейная зависимость степени уплотнения от содержания нерастворимого остатка. Цанкль отмечает, что известняки, содержащие более 2 % глинистых минералов, являются в основном микритовыми.

Мак-Кроссан [398] построил кривые изменения пористости с глубиной для верхнедевонских глинистых отложений Западно- Канадского бассейна, содержащих разное количество карбоната кальция. На рис. 6-34 показаны те же кривые для восстановленного разреза верхнедевонских отложений, а также диапазон пористости для разных глубин (см. рис. 6-7). Данные Мак-Кроссана ясно показывают, что карбонатные отложения, содержащие не менее 10 % глинистых минералов, теряют флюиды в результате уплотнения, т. е. в них возможна первичная миграция любым из ранее рассмотренных способов. В сравнительно чистых карбонатных породах, за исключением слоев мела, миграция может происходить только путем диффузии или в газовой фазе.

Аномально высокие давления в карбонатных породах. Цементация карбонатных отложений может быть настолько полной, что они окажутся практически непроницаемыми для флюидов. В связи с этим при погружении карбонатных отложений на большую глубину и повышении температуры в них возникнут аномально высокие давления флюидов в результате образования газов из органического вещества и теплового расширения воды. По данным Паркера [457], градиент давления флюидов в глубоко погруженных отложениях формации Смаковер, Миссисипи, достигает величины 24 кПа/м (0,25 кг/см²). Аномально высокие давления в карбонатных породах встречаются местами; отдельные блоки с высоким давлением флюидов могут быть полностью окружены породами с более низким давлением флюидов. В породах формации Смаковер на глубине около 6100 м в составе газов господствуют метан, углекислый газ и сероводород. Температура пород на этой глубине составляет 182°C. Все эти газы могут образовываться в результате высокотемпературных реакций (гл. 5). Паркер приводит факты, свидетельствующие о том, что в результате реакций диспропорционирования водорода скопления нефти, имевшиеся в отложениях формации Смаковер, могли превратиться в метан и твердые асфальты. Эти реакции, скорость которых возрастает с повышением температуры, вызывают разложение нефтей с образованием более легких углеводородов; необходимый для этого водород высвобождается при полимеризации и ароматизации тяжелых асфальтовых молекул. Конечными продуктами этих реакций являются метан и твердый асфальт, обнаруживаемые в песчаниках формации Смаковер.

Зоны аномально высокого давления могут встречаться спорадически в любых глубоко погруженных карбонатных отложениях, где цементация исключает

возможность движения флюидов. В таких отложениях аномально высокие давления флюидов могут сохраняться неопределенно долго, если образование микротрещин или разрывов не приведет к ослаблению давления.

ВТОРИЧНАЯ МИГРАЦИЯ И АККУМУЛЯЦИЯ

Вторичная миграция — это движение флюидов по пластам-коллекторам, ведущее к разделению нефти и газа. Третичной миграцией считается перемещение залежей нефти и газа. Когда углеводороды переходят из тонкозернистых пород в грубозернистые, они попадают в условия более низких давлений и более высокой солености пластовых вод. Если флюиды мигрируют по восстанию непрерывных песчаных слоев из уплотняющихся отложений осадочного бассейна, они попадают и зоны более низких температур. Все эти факторы могут вызвать частичное выделение из растворов газов и жидких углеводородов. Выделяющиеся из раствора углеводороды могут образовывать высокодисперсные частицы коллоидных размеров, или глобулы. Вторичная миграция углеводородов по пластам-коллекторам может происходить в растворе, в диспергированном состоянии или в виде нефтяной или газовой фазы до тех пор, пока мигрирующие флюиды не встретят на своем пути непроницаемую преграду, у которой происходит их коагуляция и аккумуляция.

Благодаря силе всплывания углеводородные частицы поднимаются к кровле пласта-коллектора при условии, что они достаточно малы для того, чтобы проходить через поры и соединяющие их каналы в породах-коллекторах. Большинство углеводородных частиц, мигрирующих из тонкозернистых глин в грубозернистые пески, имеет небольшой размер и может свободно перемещаться по песчаным слоям. Только после того, как эти частицы начнут коагулироваться в более крупные агрегаты, их миграция становится ограниченной.

Имеются факты, свидетельствующие о том, что рассеянные капельки нефти могут мигрировать в песчаниках на большие расстояния. Картмилл и Дикки [97] показали, что капельки нефти диаметром 0,5—1,5 мкм при концентрации нефти в воде 20—40 млн -1 свободно проходят через песок с проницаемостью 53 Д. Частицы нефти такого размера должны иметь отрицательный заряд, поэтому они будут скорее отталкиваться друг от друга, чем коагулироваться. Таким образом, они могут мигрировать на большие расстояния в диспергированном состоянии.

Данные полевых наблюдений подтверждают возможность миграции углеводородов в рассеянном состоянии на большие расстояния. Вышемирский и Ямкова [639] исследовали 55 проб непродуктивных песчаников из Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. В каждой стратиграфически скоррелированной группе проб имеются образцы из присводовой части и крыльев структур. Среднее содержание углеводородов в пробах из присводовой части структур составляет 0,08%, а в пробах из крыльев структур — вдвое меньше. Авторы считают, что повышение содержания углеводородов в присводовой части структур обусловлено их миграцией, которая при данной

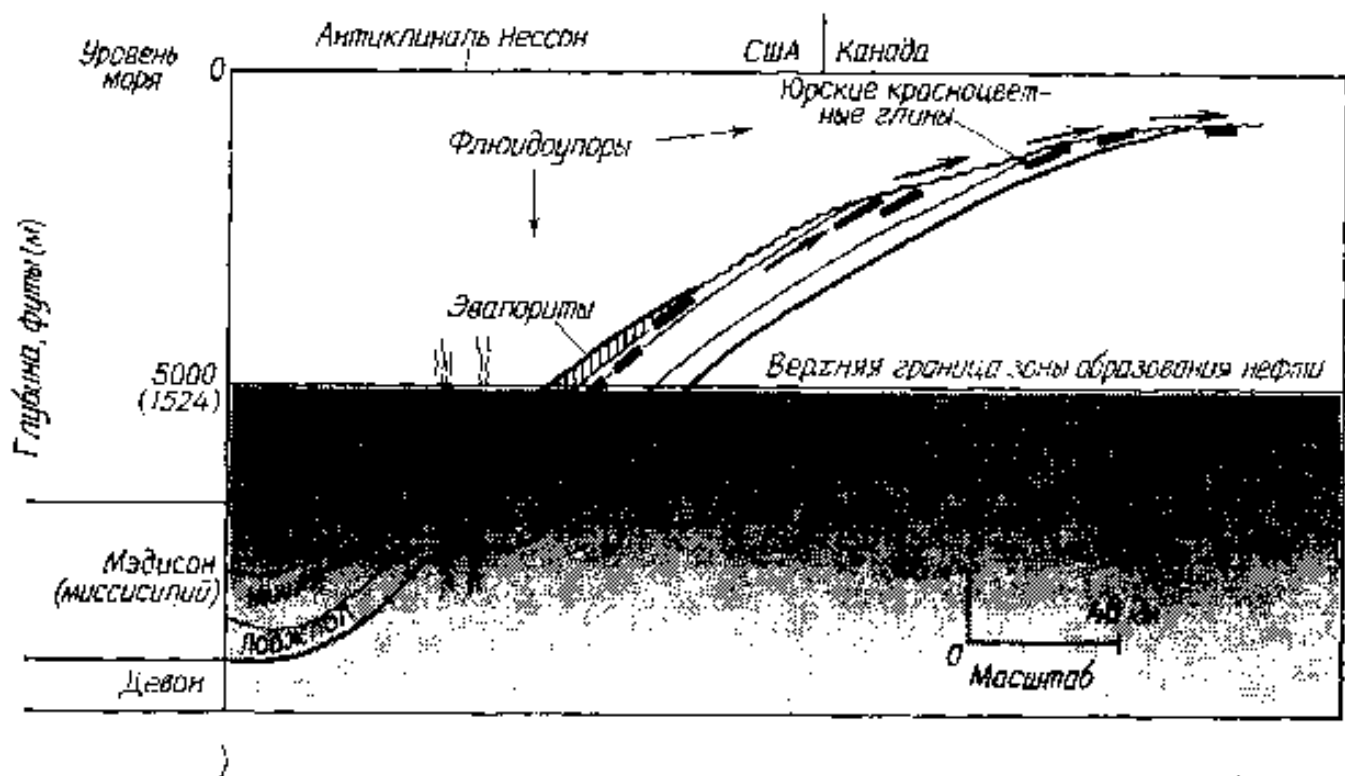
концентрации не могла происходить в виде непрерывной углеводородной фазы.

Хотя скорости миграции флюидов, отжимаемых во время уплотнения осадочных отложений, очень низкие, они достаточны для переноса дисперсной нефти на большие расстояния по проницаемым слоям за геологическое время. Флюиды, движущиеся со скоростью 6 м/100 лет, ;*а миллион лет пройдут расстояние в 60 км.

Скопления углеводородных частиц, достаточно большие для

Рис. 6-35. Пути вертикальной и латеральной миграции нефти из материнских пород Бэкен в ловушки, расположенные выше по восстанию в отложениях Мэдисон (заимствовано у Доу [164]).

Латеральная миграция происходит вдоль поверхности несогласия и в пористых карбонатных породах. Вертикальная миграция происходит по зонам трещиноватости, приуроченным к антиклинали Нессон. Залежи нефти



показаны черными аначками.

образования непрерывной фазы, также могут мигрировать на большие расстояния по проницаемым пластам-коллекторам. Леворсен [376] приводит пример миграции нефтяной залежи в пенсильванских песчаниках Оклахомы на расстояние в 120 км, вызванной изменением направления падения пластов после образования залежи на противоположное. Если бы во время миграции залежей нефти на такие расстояния остаточное насыщение пород нефтью вдоль всего пути миграции составляло 5—10%, это привело бы к полному истощению залежи. Хобсон и Тирацу [275] предположили, что во время

медленной миграции не происходит разрывов нитей нефти в местах наибольшего сужения пор, поэтому отдельные глобулы нефти, создающие остаточное насыщение, образуются очень редко.

Направление и пути миграции. Геохимическое сопоставление нефтей из залежей и битумоидов из материнских пород показало, что вертикальная и горизонтальная миграция по проницаемым песчаным слоям, зонам трещиноватости и поверхностям несогласия происходит на гораздо большее расстояние, чем предполагалось прежде. Доу [164] и Уильямс [662] идентифицировали материнские породы трех типов нефтей, встречающихся в бассейне Уиллистон в США и Канаде. На рис. 6-35 показан структурный разрез и предполагаемый путь миграции нефти из материнских пород Бэккен по вертикальным системам трещин и поверхности несогласия между миссисипскими (Мэдисон) и юрскими породами в находящиеся выше по восстанию резервуары в отложениях Мэдисон. Самые дальние залежи нефти находятся на расстоянии почти 160 км от границ распространения эффективных материнских пород Бэккен. Вертикальная миграция происходила по зонам трещиноватости, локализованным в основном в пределах антиклинали Нессон. Нефть из материнских пород Бэккен, вероятно, заполнила подземные резервуары в отложениях Мишен-Каньон и Чарльз до замкнутого контура антиклинали, а затем перетекала в северном направлении вдоль оси погружающейся к югу структуры. Флюидоупорами служили эвапориты Чарльз. Нефть мигрировала под ними по восстанию слоев и скапливалась в местах выклинивания пористых горизонтов в отложениях Мэдисон или у поверхности несогласия между ними и юрскими породами. Покрышками для залежей, образовавшихся у поверхности несогласия, являются юрские красноцветные глины. По подсчетам Доу, из глин Бэккен выделилось около 1,59- 109 м³ нефти; треть этой нефти находится в промышленных залежах. Остальная нефть распределена в непромышленных скоплениях или в еще не открытых залежах.

В районе Ближнего Востока углеводороды, первоначально аккумулировавшиеся в средне- и нижнемеловых резервуарах на территории Ирана и Ирака, затем мигрировали вертикально вверх по зонам трещиноватости в резервуары, находящиеся в перекрывающих кайнозойских отложениях Асмари. Этот вывод основан на данных полевых геологических исследований [177] и химических анализов нефти. Даннингтон [175] первым высказал предположение о больших масштабах вертикальной миграции нефти в Ираке. При этом он основывался на данных о наличии гидравлической связи между эоценовыми и меловыми резервуарами на месторождении Айн-Зала. Геохимическое исследование нескольких кайнозойских и меловых нефтей показало, что они, по существу, идентичны, если не считать небольших различий в плотности и содержании серы и асфальтенов. Кроме того, в зонах трещиноватости в сотнях метров ниже поверхности водонефтяного контакта было обнаружено пятнистое окрашивание пород тяжелой нефтью. В более поздней работе Даннингтон [177] отмечал, что между несколькими сильно тре-

щиноватыми и, следовательно, высокопроницаемыми резервуарами в отложениях Асмари и в меловых породах существует гидравлическая связь. Многие нефти, залегающие в отложениях Асмари, легче, чем нефти в резервуарах подстилающих меловых пород. Это, вероятно, объясняется разделением по плотности мел оных нефтей в их первоначальных залежах. При образовании разрывов из существовавших в то время залежей в первую очередь должны были удаляться газы и легкие нефти, аккумулировавшиеся выше по разрезу. Хотя вертикальная миграция привела к изменению молекулярно-массового распределения углеводородов в нефтях, результатом чего явилось преобладание молекул меньшего размера и более низкое содержание серы в кайнозойских нефтях, тип углеводородов в определенных интервалах кипения при этом не изменился. И кайнозойские, и меловые нефти характеризуются высоким содержанием парафинов в лигроине и газойле.

В районе Ближнего Востока вертикальная миграция углеводородов по трещинам происходила в основном в отложениях складчатого борта бассейна на территории Ирака и Ирана. Имеются некоторые факты, свидетельствующие о миграции нефти по разрывам в отложениях платформенного борта бассейна, но объем мигрировавшей нефти незначителен.

В материалах дискуссии, опубликованных вместе со статьей Даннингтона [177J, имеется сообщение Фалкона о том, что на месторождении Маджид-и-Сулейман была пробурена глубокая разведочная скважина, вскрывшая ниже природного резервуара в отложениях Асмари фации открытого моря юрского и нижнемелового возраста. Образование трещин в связи со складчатостью здесь маловероятно. Впоследствии эта скважина была зацементирована и оставлена, однако цементаж был проведен некачественно. Создание такой искусственной трещины привело к тому, что давление в огромном резервуаре Асмари стало повышаться со скоростью около 69 кПа/мес (0,7 кг/(см²- мес)). Это свидетельствует о быстром переходе огромного количества газа из глубокой зоны высокого давления в расположенную ближе к поверхности истощенную зону низкого давления.

Янг и др. [675] определили возраст восьми миоценовых нефтей Ирана по соотношениям углеводородов, которые изменяются со временем. Более подробно об этом говорится в гл. 8. Средний возраст шести исследованных нефтей составил 104 млн. лет, возраст двух нефтей — больше 120 млн. лет. Это подтверждает выводы Даннингтона о миграции нефтей, находящихся в кайнозойских отложениях Ближнего Востока, из меловых или юрских резервуаров.

Аккумуляция: преграды на пути миграции нефти и газа.

Любое уменьшение проницаемости пород, через которые мигрируют флюиды, может привести к аккумуляции углеводородов. Действие механизма капиллярного барьера было давно продемонстрировано в экспериментах Иллинга [313J. Иллинг заполнял две трубки чередующимися слоями грубозернистого и тонкого песка. В одной трубке песок был пропитан нефтью, в другой — водой. Когда смесь нефти с водой пропусклась через слои песка, пропитанные водой, нефть скапливалась в грубозернистом песке, а вода оказывалась в тонкозернистом песке. Когда смесь нефти с водой была

пропущена через песок, пропитанный нефтью, вода оказалась в грубозернистом песке, а нефть — в тонкозернистом. Это наглядно демонстрирует эффект капиллярного барьера. Тонкие поры, смоченные водой, отталкивают нефть, в то время как тонкие поры, смоченные нефтью, отталкивают воду. Так как большинство пород пропитано водой, вода может беспрепятственно переходить из песков в глины, а нефть отталкивается барьером капиллярного давления, возникающего в тонких смоченных водой порах.

Капиллярное давление достигает большой величины. По подсчетам Хабберта [285J, для миграции нефти в глинах с диаметром частиц 10~4 мм необходимо преодолеть капиллярное давление около 40 атм, а в песке — менее 0,1 атм. Это значит, что глобула нефти на границе песка и глины будет выталкиваться из глины давлением в десятки атмосфер. Капиллярное давление в алевролите может быть в несколько раз выше, чем в песке. Почти в любом случае на границе грубозернистых и тонкозернистых пород будет происходить некоторая аккумуляция нефти.

В экспериментах Иллинга и других рассматривалась миграция нефтяной фазы, однако Картмилл и Дикки [97] показали, что даже рассеянная нефть будет аккумулироваться при уменьшении размера пор. В своих опытах они помещали слой стеклянных шариков диаметром 37—88 мкм ниже слоя шариков диаметром 200 мкм. Когда через эти два слоя пропускали эмульсию нефти в воде с концентрацией нефти 20—40 млн-1, около 80 % нефти задерживалось на границе раздела слоев, несмотря на то что диаметр глобул нефти был менее 2 мкм, т. е. значительно меньше, чем просветы пор в тонкозернистом слое. Картмилл и Дикки предположили, что электростатические заряды вызывают слияние частиц нефти на границе раздела грубозернистого и тонкозернистого слоев. Это снижает проницаемость на границе раздела двух слоев и вызывает отфильтровывание нефти. Следовательно, частицы нефти любого размера, за исключением молекул в истинном растворе, будут отфильтровываться на границе раздела грубозернистых и тонкозернистых пород, пропитанных водой. Когда образуется отдельная нефтяная или газовая фаза, то даже углеводородные частицы, находящиеся в растворе, будут частично удерживаться ею, потому что они будут стремиться перейти в углеводородную фазу.

Капиллярные барьеры, возникающие на границе раздела грубозернистых и тонкозернистых отложений, представляют собой наиболее распространенный тип препятствий на пути миграции нефти и газа. К числу других типов препятствий на пути миграции нефти относятся зоны низкой проницаемости, связанные со вторичной минерализацией и аккумуляцией асфальта.

Залежи нефти в карбонатных коллекторах могут сохраняться благодаря последующему образованию стилолитов. Даннингтон [176] показал, что позднее образование стилолитов в пористых и проницаемых частях резервуаров месторождений Ближнего Востока исключило дальнейшую миграцию нефти и газа.

Скопления асфальта также могут служить препятствием для миграции нефти и газа. Леворсен [376] приводит несколько примеров месторождений, где

залежи асфальта на поверхности способствуют сохранению скоплений нефти и газа ниже по падению слоев. Асфальт образуется в результате выветривания и биodeградации высачивающейся нефти. Наиболее интересны в этом отношении прибрежные месторождения Боливар в провинции Маракайбо, Венесуэла, где в одних и тех же резервуарах выше по восстанию находятся асфальт и тяжелая деградированная нефть, а ниже по падению — белее легкая нефть [153]. Подземная деасфальтизация нефти или окисление ее водами атмосферного происхождения могут привести к образованию асфальтовых слоев у поверхности водонефтяного контакта. Такие слои окисленной нефти обнаружены на месторождениях Хокинс в Техасе, Прадхо-Бей на Аляске, Фрэнни в Вайоминге и Гавар в Саудовской Аравии. В некоторых случаях они могут быть причиной образования наклонных поверхностей водонефтяных контактов.

Трудность обнаружения залежей нефти в значительной степени обусловлена многообразием факторов вторичной миграции; некоторые из них действуют в противоположных направлениях. Бурение на антиклинальных структурах начали проводить потому, что благодаря плавучести нефть и газ стремятся занять самое высокое положение в проницаемом подземном резервуаре. Если вследствие цементации или выклинивания коллекторов верхняя часть структуры оказывается частично непроницаемой, залежь нефти может образоваться ниже по падению пластов- коллекторов. . Капиллярные силы направляют нефть сначала в наиболее грубозернистые отложения, а затем во все более тонкозернистые породы. Наличие в резервуаре непроницаемых участков обуславливает несколько беспорядочное распределение нефти. В карбонатных породах залежи нефти распределены беспорядочно, потому что часть первоначального порового пространства может быть заполнена цементом вследствие литификации. В крупных песчаных телах, разделенных непроницаемыми маломощными прослоями тонкозернистых алеирпто» или плотной глины, нефть может находиться на разных уровнях. Движения, происходящие в земной коре, ш,пинают смещение

Заказ № 372 нефтяных залежей. Трещины, секущие резервуары, способствуют удалению части нефти и газа или создают еще более непроницаемые преграды для их миграции. Благодаря наличию вертикальных трещин одни и те же материнские породы могут питать нефтью целый ряд залегающих выше резервуаров. Вследствие воздымания и эрозии перекрывающих слоев нефтяные залежи могут оказаться вблизи поверхности. В этих условиях легкие углеводороды улетучиваются и в резервуаре остается тяжелая нефть. Там, где имеется разница в напорах и породы проницаемы, будет происходить миграция нефти и газа.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Вода существует в форме полимера и образует слои молекул упорядоченной структуры вблизи поверхностей минералов, так как водород молекул воды образует связи с кислородом силикатов и другими молекулами воды.

Проницаемые отложения содержат реликтовые воды обычно с высокой концентрацией хлоридов. Общее содержание растворенных твердых веществ в реликтовых водах многих районов увеличивается с глубиной на 50—300 мг/(л*м). Это объясняется эффектом иолупроницаемости глинистых мембран и диффузией солей из отложений эвапоритов. Соленость вод приблизительно половины гигантских нефтяных и газовых месторождений мира меньше 4 %.

В высокопроницаемых отложениях с выходами некоторых слоев на поверхность и гидродинамическим режимом присутствуют метеорные воды с высоким содержанием натриевых, би- карбонатных и иногда сульфатных ионов. Общее содержание растворенных твердых веществ в них обычно меньше 1 %.

Скорость уплотнения глин различна и зависит от числа и мощности разделяющих их слоев высокопроницаемых пород. Тонкие слои глин, переслаивающиеся с песками, находятся в состоянии равновесного уплотнения и характеризуются гидростатическим давлением поровых вод. Мощные глинистые толщи часто недостаточно уплотнены, и давление поровых вод в них выше гидростатического. На глубине около 2440 м пористость глин варьирует от 5 до 20%, а на глубине ~4880 м — от 2 до 14 % в зависимости от степени нарушения равновесия уплотнения.

Превращение смектита в иллит (дегидратация глин) контролируется температурой и химическими параметрами системы. В результате дегидратации пористость глин может увеличиться на 5—10 %, но это не приводит к возникновению аномально высоких пластовых давлений. Этот процесс обеспечивает дополнительное количество воды, участвующей в первичной миграции, но не является необходимым для аккумуляции углеводородов.

Первичная миграция — это переход нефти и газа из тонкозернистых материнских пород в грубозернистые породы-коллекторы. Считается, что перенос большинства углеводородов осуществляется четырьмя способами: путем диффузии, в молекулярном растворе и в нефтяной и газовой фазах.

Флюиды движутся в направлении уменьшения свободной энергии. Величина свободной энергии определяется потенциальной энергией, которая уменьшается вниз по разрезу, и давлением, которое в нормально уплотненных осадочных отложениях обычно уменьшается вверх по разрезу. Центральные зоны мощных глинистых отложений с аномально высоким давлением флюидов служат барьерами для миграции. Флюиды мигрируют вверх и вниз от этих центральных зон.

Эвапориты создают наиболее непроницаемые литологические преграды на пути миграции углеводородов. Континентальные фации, например красноцветные слои, обладают наибольшей проницаемостью. В них иногда обнаруживаются следы миграции углеводородов.

Аномально высокие пластовые давления возникают и сохраняются вследствие неспособности поровых флюидов достаточно быстро удаляться из осадочных отложений под действием сил, вызывающих повышение давления флюидов, таких, как быстрое увеличение нагрузки перекрывающих слоев, тепловое

расширение флюидов, тектоническое сжатие и образование газа и жидких углеводородов из рассеянного органического вещества осадочных пород.

В глинах с аномально высоким пластовым давлением геотермические градиенты часто выше (теплопроводность ниже), чем в перекрывающих или подстилающих отложениях с нормальным давлением флюидов, потому что первые имеют более высокую пористость и более низкое содержание алеврита и песка.

Первичная миграция в карбонатных отложениях, содержащих не менее 10 % глинистых минералов, и в некоторых мелах может осуществляться любым из четырех способов, перечисленных в пункте 6, так как эти отложения способны уплотняться. В чистых карбонатах, которые подвергаются ли- тификации путем перекристаллизации и цементации, миграция углеводородов может происходить путем диффузии и в газовой фазе.

Дальность первичной миграции в тонкозернистых отложениях обычно невелика и определяется расстоянием до ближайшего проницаемого пласта. Вторичная миграция в непрерывных песчаных слоях, по трещинам, разломам, поверхностям несогласия и в проницаемых карбонатных отложениях будет происходить до тех пор, пока на пути мигрирующих флюидов не возникнет препятствие в виде непроницаемых или слабопроницаемых пород (флюидоупор, или кэпрок). Дальность вторичной миграции может быть от нескольких метров до сотен километров. Миграция на расстояния в сотни километров происходит чаще, чем предполагалось раньше.

Трещиноватость, связанная с образованием разломов, создает вторичную проницаемость и пористость в хрупких породах, в связи с чем возникают благоприятные условия для вертикальной миграции флюидов. В зависимости от напряжения, нормального к плоскости разлома, природы этой плоскости и рассекаемых слоев разломы на разных этапах их геологической истории могли служить проводниками миграции флюидов или флюидоупорами.

Главными проводниками миграции флюидов во время уплотнения осадков бассейна служат песчаники и поверхности несогласия. Кроме того, путями миграции флюидов являются системы разломов и трещин, биогермы и соляные диапировые структуры.

Силы плавучести заставляют углеводороды подниматься к кровле коллектора, а капиллярные и электростатические силы отделяют углеводороды от воды на поверхности раздела грубозернистых и тонкозернистых пород, что приводит к аккумуляции нефти и газа.

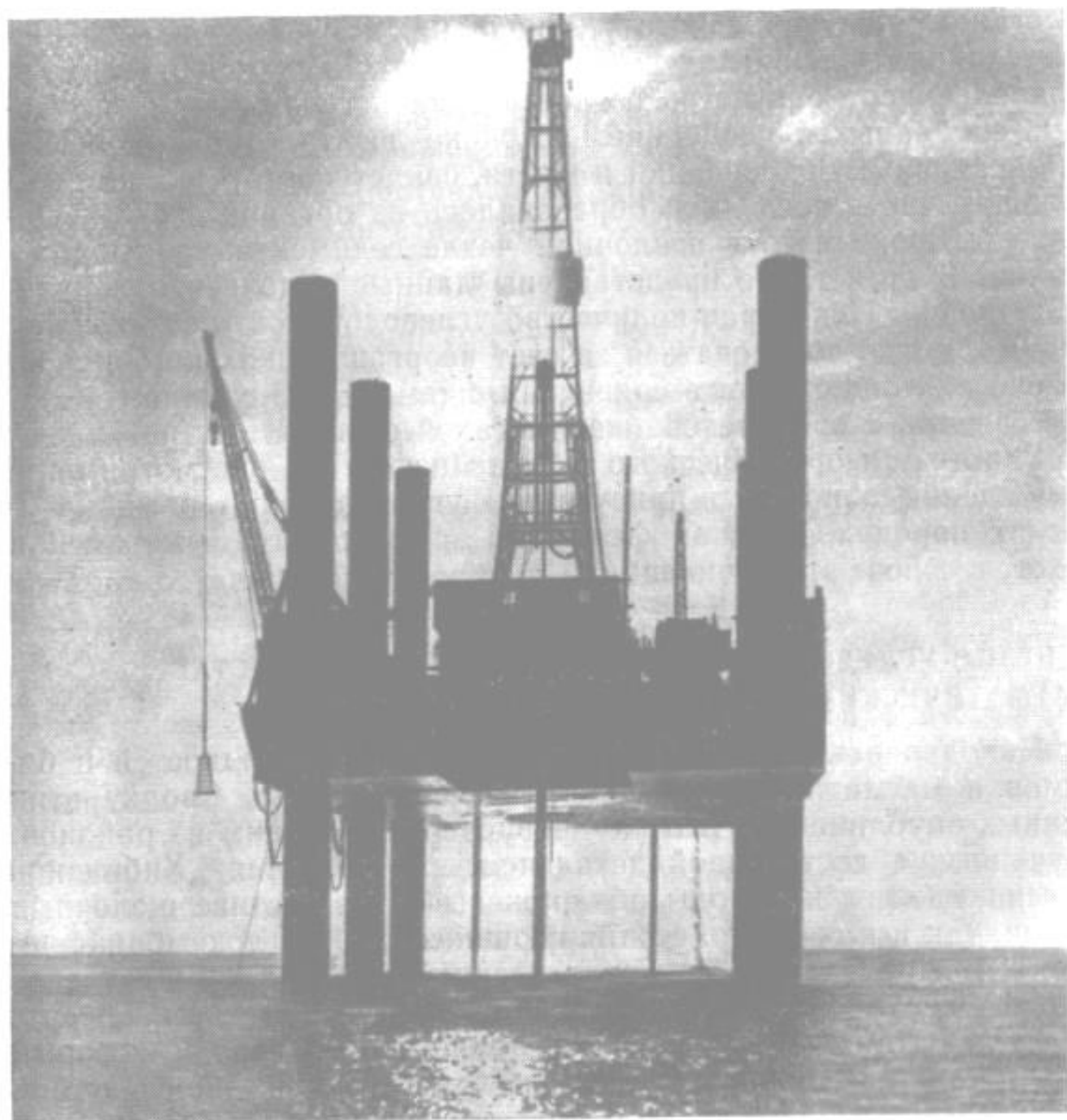
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- American Association of Petroleum Geologists (AAPG). Abnormal subsurface pressure. Reprint Series No. 11, selected papers reprinted from the Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists. Tulsa, Okla.: AAPG, 205 p., 1974.
- Collins A. G. Geochemistry of oilfield waters. New York: Elsevier, 496 p., 1975.
- Cordell R. J. Depths of oil origin and primary migration: a review and critique, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 56 (10), 2029—2067, 1972.
- Magara K. Compaction and fluid migration. New York: Elsevier, в печати.

Weeks L. G. Origin, migration and occurrence of petroleum. In: Moody G. B. (ed.), Petroleum Exploration Handbook. New York: McGraw-Hill, pp. 5—1 to 5-50. 1961.

Young A., Galley J. E. Fluids in subsurface environments. Memoir 4. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 414 p., 1965.

Тема №12. Генерация и миграции нефти и газа в земной коре. Закономерности скопления в подземных пластах нефти и газа в результате непрерывной изменения органических веществ. Закономерности миграции и генерации в пластах. Закономерности образования нефти и газа в коллекторах
ПРОИСХОЖДЕНИЕ И МИГРАЦИЯ НЕФТИ И ГАЗА



КАК ОБРАЗУЕТСЯ НЕФТЬ

В основе органической теории происхождения нефти лежат представления об аккумуляции углеводородов, унаследованных от живых организмов, и о генерации углеводородов при температурном воздействии на биогенное органическое вещество. Согласно неорганической гипотезе, нефть возникает в процессе восстановления первичного углерода или его окисленных форм в условиях высоких температур в глубоких недрах Земли. Подавляющее количество геологических и геохимических данных, собранных в последние несколько десятилетий при изучении осадочных образований и нефти, свидетельствует о том, что большая часть последней образовалась из органического вещества, захороненного в осадочном чехле седиментационных бассейнов. В этой главе представлены данные в пользу органической теории. Некоторое количество углеводородов в земной коре, видимо, могло образоваться за счет неорганических источников, но оно ничтожно мало в сравнении с тем их количеством, которое связано с преобразованием органического вещества.

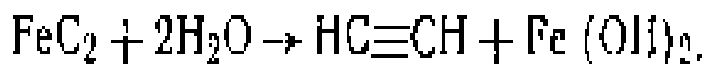
Гипотезу неорганического синтеза нефти мы рассмотрим при обсуждении вопроса о присутствии углеводородов в магматических породах, так как факты их совместного нахождения лежат в основе этой концепции.

ГЕНЕЗИС УГЛЕВОДОРОДОВ, ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ В СОСТАВЕ МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Находки различных углеводородных газов, жидкостей и битумов в магматических породах известны давно. Сводку этих данных опубликовал Н. А. Кудрявцев [364]. Одним из районов, изученных с достаточной детальностью, является Хибинский массив, где углеводороды обнаружены как в составе щелочных пород, так и в составе ассоциирующихся с ними докембрийских гнейсов, филлитов и кристаллических сланцев. Тщательное геологическое обследование таких районов показывает, что большинство находок обязано органическому углероду, который когда-то аккумулировался в осадках, испытавших впоследствии значительное изменение. Можно дать несколько объяснений на

хождению углеводородных газов и битумов в магматических и метаморфических породах.

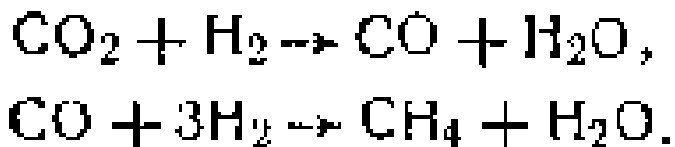
1. Генетическая связь с первичным углеродом и, следовательно, образование посредством неорганического синтеза. Карбидную гипотезу происхождения нефти впервые выдвинул знаменитый русский химик Дмитрий Менделеев — создатель периодической таблицы элементов. Гипотеза основана на предположении, что глубоко в недрах Земли находятся карбиды металлов, которые при взаимодействии с гидротермальными растворами дают начало углеводородам по реакции



При высоких температурах происходит полимеризация ацетилена с образованием бензола и смеси углеводородов сложного состава, а также реакция



В дополнение к карбидной гипотезе для объяснения неорганического синтеза углеводородов была предложена реакция Фишера — Тропша, протекающая при температуре около 250 °C в присутствии катализатора:



Хотя указанные реакции можно смоделировать в лаборатории, нет никаких свидетельств того, что они протекают в природе в широких масштабах. В магматических породах подобным способом могли образоваться мелкие необычные скопления углеводородов. Однако в большинстве случаев углеводороды связаны с каким-либо из органических источников, о которых пойдет речь ниже.

2. Генетическая связь с органическим веществом пород, испытавших метаморфизм. Часто забывают, что многие метаморфические породы являются осадочными по происхождению. Если предположить, что по крайней мере половина от 48-1020 г углерода, находящегося в составе магматических и метаморфических пород земной коры, была когда-то керогеном осадков, то количество органического углерода, превратившегося при катагенезе и метаморфизме в метан и другие углеводороды, могло бы составить 5 -1020 г. Масса этого углерода, существующего в форме углеводородов, на два порядка превышает массу углерода, находящегося во всех ныне известных залежах нефти. Если согласиться с тем, что только часть этих углеводородов смогла сохраниться в магматических и метаморфических породах, то и этого будет достаточно, чтобы объяснить существование большинства присутствующих в них скоплений углеродистых веществ. Можно полагать, что воздействие высоких температур при метаморфизме приводит к образованию не только метана, но и какого-то количества нафтидов. При температуре свыше 1000 °C метан превращается в ацетилен, который при таких условиях термодинамически более устойчив. В дальнейшем ацетилен мог полимеризоваться и дать начало сложным по составу нафтидам.

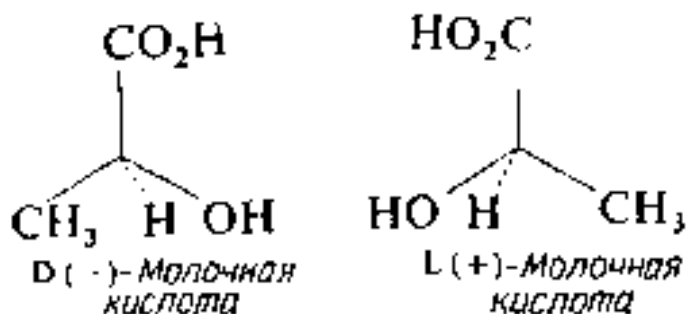
Возгонка углеводородов из осадочных пород докембрия и фанерозоя интрузиями магмы. Внедрение магмы приводит к повышению температуры, вследствие чего в осадочной породе почти любого типа может происходить образование углеводородов, как это имеет место при получении нефти путем нагревания горючих сланцев. Специальные исследования [292, 35] показали, что прогревающее действие интрузий вызывает значительные изменения углеводородного спектра. В целом выход углеводородов остается низким, как так тепло быстро рассеивается в окружающих осадочных породах.

Мигрировавшие в интрузию углеродные соединения осадочных пород часто неправильно интерпретируют как неорганические. Например, считали, что битумы, находящиеся в интрузиях долеритов на Кольском полуострове в СССР, являются неорганическими по генезису. Однако Беляева [49], изучив изотопный состав этого углерода, показала, что последний идентичен углероду осадочных пород и укладывается в рамки, характерные для углерода органического происхождения.

Биогенные и абиогенные углеводороды

315 Часть I

Для доказательства биогенной природы углерода, который находится в магматических и метаморфических породах, было использовано явление фракционирования изотопов углерода в биологических процессах. Однако если углерод был уже когда-то вовлечен в круговорот вещества в природе, то подобный подход можно признать лишь отчасти правильным. Эйкман и Шидловски [183] показали, что факторы, контролирующие биологическую фиксацию неорганического углерода, в процессе которого происходит фракционирование изотопов, оставались практически неизменными на протяжении последних примерно 3 млрд. лет. Это означает, что сформировавшееся за это время биогенное углеродистое вещество с $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰ PDB}$ при погружении и глубинные слои литоефёри или в астеносферу могло участвовать в реакциях абиогенного типа, следствием которых было бы образование углеродистых соединений с $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰ PDB}$. При вовлечении такого углерода в новый круговорот абиогенные факторы могут быть ошибочно истолкованы как биогенные, если исходить из значения $\delta^{13}\text{C}$, которое сохранилось на уровне -25‰ , будучи унаследовано от первоначального углерода. В действительности же в данном случае за биогенным синтезом следовал абиогенный. При доказательстве биогенной природы углерода данные изотопной геохимии часто подкрепляют стереохимическим анализом. Многие биогенные углеродистые соединения являются оптически активными в растворе: они отклоняют луч поляризованного света. Одна молекула может вращать свет вправо (правое вращение), другая — влево (левое вращение). Две такие молекулы, состоящие из одних и тех же атомов, будут зеркальным отображением друг друга, или энантиомерами, как, например, молекулы молочной кислоты, выделенные из наших мышц. Обе зеркально-симметричные формы идентичны как по химическому составу, так и физическим свойствам и отличаются только тем, что вращают поляризованный свет в разном направлении:



Атом углерода, находящийся в центре молекулы, называется асимметричным, так как четыре группы, которые с ним связаны, различны по составу. В тетраэдре отсутствует плоскость симметрии и молекулы нельзя совместить одну с другой.

При метаболизме в организмах образуется обычно только один энантиомер. Так, ферменты, состоящие только из L-аминокислот, способны синтезировать лишь L-аминокислоты. Напротив, при абиогенном синтезе образуется смесь с равным содержанием D- и L-форм. Соответственно молекулы аминокислот абиогенного происхождения являются оптически неактивными, тогда как биогенные молекулы — оптически активны.

Холестерин, образующий жировые бляшки в артериях, имеет 8 асимметричных атомов углерода. Это означает, что при абиогенном синтезе можно получить 27, или 256, различных структур холестерина. Ферменты, осуществляющие биосинтез холестерина в организме человека, настолько специфичны, что с их помощью редуцируется лишь одна из 256 возможных форм. В большинстве нефтей содержатся оптически активные компоненты. Наибольшее их количество установлено в самых молодых нефтях, а наименьшее — в наиболее глубоко захороненных. При погружении в недра под воздействием высоких температур энантиомеры трансформируются. Поэтому по мере увеличения глубины погружения органические соединения постепенно теряют оптическую активность. Стераны и тритерпаны, которые являются оптически активными конденсированными циклоалканами, превращаются в полициклические ароматические углеводороды, не обладающие оптической активностью.

С действием гидротермальных растворов, вероятно, связано формирование многих скоплений битумов, приуроченных к трещинам и поверхностям сланцеватости, а также к зонам разломов. Действие растворов приводит также к разрушению органического вещества пород посредством окисления сульфат-ионом. Процессы выноса и окисления органического углерода описаны Германовым [226] на примере канзайских рудоносных отложений Таджикистана. В его работе приводятся данные, полученные другими советскими исследователями, которые установили, что воды с температурой выше 90 °C выносят свыше 417 мг органического вещества на 1 мл воды.

Миграция жидких и газообразных углеводородов из нефтематеринских осадочных пород в магматические и метаморфические породы, обладающие коллекторскими свойствами. Это — наиболее распространенная причина образования скоплений углеводородов в сериях магматических пород. Почти вся нефть, добываемая из выветрелых магматических и метаморфических пород: кварцитов в Венесуэле, базальтов в штатах Вашингтон и Калифорния и кристаллических сланцев в Калифорнии, Марокко и других странах — возникла таким способом. На контактах магматических и осадочных пород известны тысячи нефтепроявлений и случаев вкраплений твердых углеводородов. Гольдберг и Черников [232] исследовали битумы в ультрамафических породах Сибирской платформы и пришли к выводу, что они образовались за счет поступления углеводородов из окружающих оса-

дочных пород. Хедберг [263] рассмотрел многие проявления углеводородов и скопления, имеющие промышленное значение, которые находятся в магматических и метаморфических породах всех известных типов. Он заключил, что нефть неорганического происхождения не принимает сколько-нибудь заметного участия в формировании промышленных скоплений. К такому же выводу пришел и Н. А. Еременко в своей книге «Геология нефти и газа» [195].

В заключение подчеркнем, что, хотя возможны единичные необычные находки углеводородов, имеющих неорганическое происхождение, практически все нефтяные залежи промышленного значения возникли за счет органического вещества осадочных пород. Поэтому поисковые работы на нефть должны вестись с позиций именно этой основной концепции.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЗМОВ

Все живые существа образованы относительно немногочисленными и простыми молекулярными комплексами — строительными блоками, которые довольно мало изменились за геологическое время. Структуры, сложенные этими основными типами соединений, отличаются различным содержанием углерода и водорода относительно кислорода, азота и серы. Поэтому, хотя в образовании нефти может участвовать любой материал органического происхождения, имеется немало свидетельств того, что лишь определенные соединения являются основными предшественниками нефти, тогда как другие слагают массу остаточного органического вещества в осадочных породах.

Специфическая углеродная структура, или углеродный скелет, молекул (без H, O, N и S), которая образуется в живых организмах и обнаруживается в органическом веществе современных и древних осадков или в нефти, называется хемофос-силией. Исследование хемофоссилий весьма эффективно для познания процессов преобразования органического вещества, ведущих к возникновению нефти.

Углеводы и родственные им соединения. Углеводы можно рассматривать как полимеры моносахаридов, являющиеся поли-оксиальдегидами или кетонами (рис. 4-1). Находясь в составе большинства пищевых продуктов, они придают им сладковатый вкус. Глюкозы особенно много в солоде, а фруктоза встречается в большинстве фруктов. Обычный столовый сахар — дисахарид сахароза — является комбинацией этих двух структур. Крахмал и целлюлоза представляют собой более сложные полимеры глюкозы. Структура целлюлозы образована из нескольких тысяч остатков глюкозы, соединенных вместе, как это показано на рис. 4-2.

В структуре другого полисахарида — хитина, являющегося обычным компонентом у беспозвоночных животных, — содержится азот (рис. 4-2). Хитин играет очень важную роль у Art- hropoda, в особенности у ракообразных и насекомых. Им сложен панцирный покров и конечности крабов и раков, а также раковины моллюсков. Кроме того, у некоторых грибов он входит в состав клеточных стенок.

Если хитин использовался организмами для образования твердого защитного покрова, то лигнин, вероятно, был изобретен в связи с необходимостью придать прочность и устойчивость клеточной стенке. Ткани, состоящие только из целлюлозы, обычно отличаются мягкостью, большим содержанием воды и гораздо меньшей прочностью, чем ткани, содержащие лигнин. Последний представляет собой полифенол, состоящий из сложных структурных комплексов, которые изображены на рис. 4-2. В целом он более устойчив к гниению и к воздействию бактерий по сравнению с целлюлозой. Из соединений, в составе которых содержатся ароматические кольца, это наиболее распространенное в природе. При «созревании» лигнина и недрах из этих колец складывается основная структура гумусовых углей; Глава 3 318 Таблица 3-7

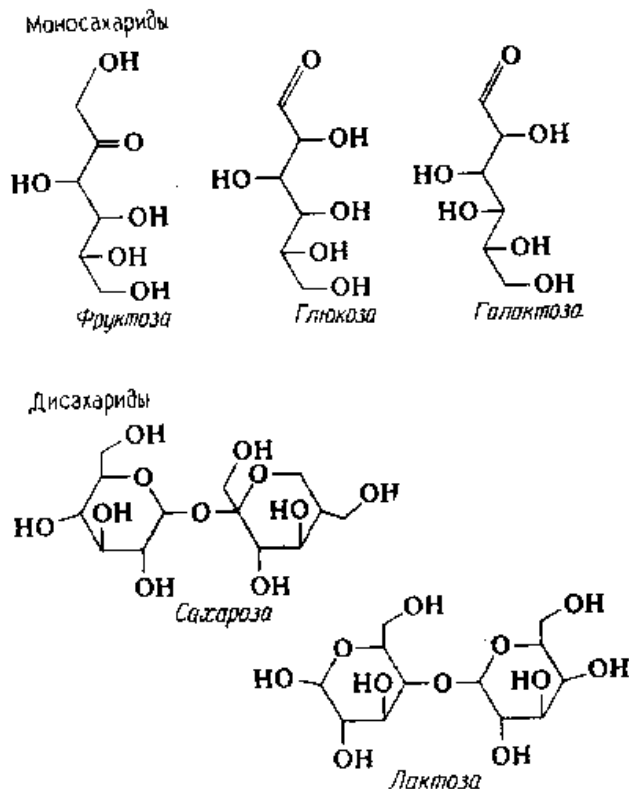
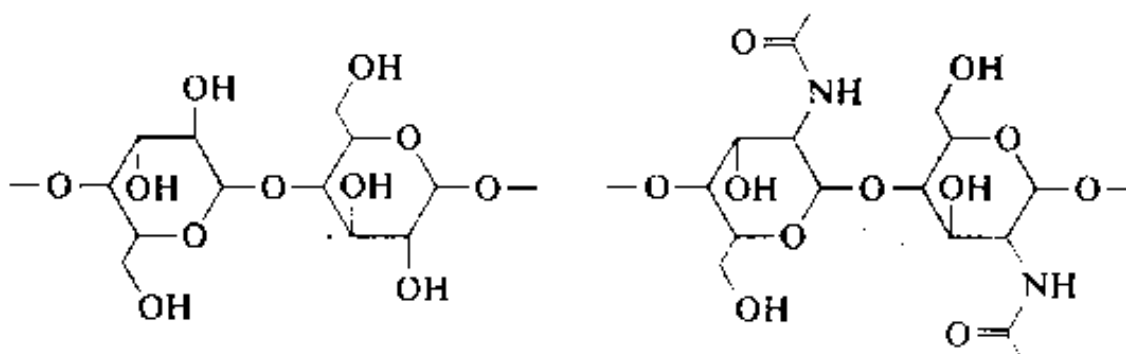


Рис. 4-1. Моносахариды — структурные блоки для построения любых молекул углеводов.

Крахмал и целлюлоза — полимеры глюкозы. Сахароза (столовый сахар) образована комбинацией фруктозы (фруктового сахара) и глюкозы. Лактоза (молочный сахар) является комбинацией галактозы и глюкозы.

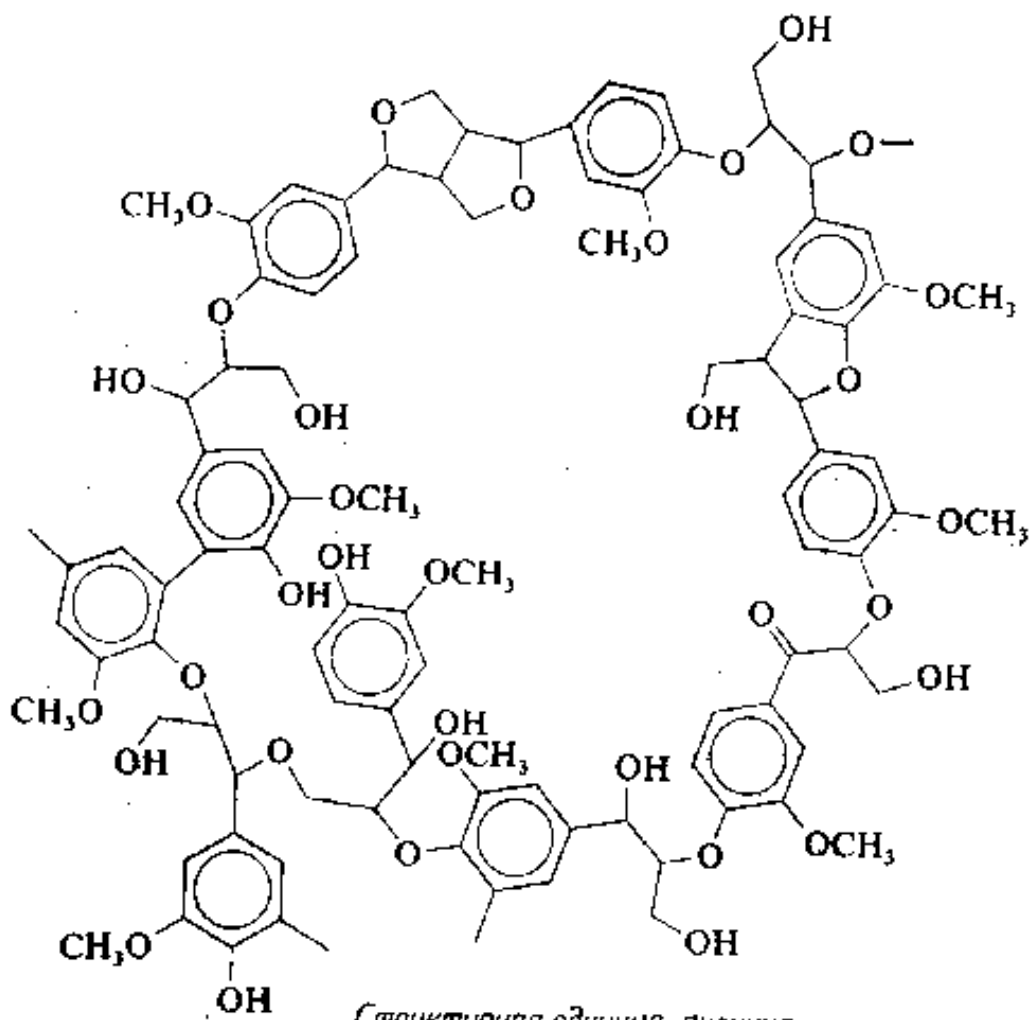
В составе другой группы соединений — танинов также участвуют ароматические структуры. Таннины широко распространены в высших растениях. Их присутствие, например, установлено в коре деревьев — дуба и тсуги; в незрелых фруктах — хурме и сливах; в скорлупе грецкого ореха и ореха гикори; в шелухе семян, а также в водорослях, грибах и патологических наростах у растений. Чернильные орешки обычно на 25— 75 % сложены таннинами. В основе всех таннинов находятся полиоксифенолы или их производные (зачастую в форме сложных циклических конденсированных структур). Таннины, видимо, играют определенную роль при заживлении ран, нанесенных растениям, а также в процессе лигнификации стенок растительных клеток.

Моносахариды способны соединяться с другими молекулами с образованием гликозидов, строение которых может быть пред-



*Структурная единица
целлюлозы*

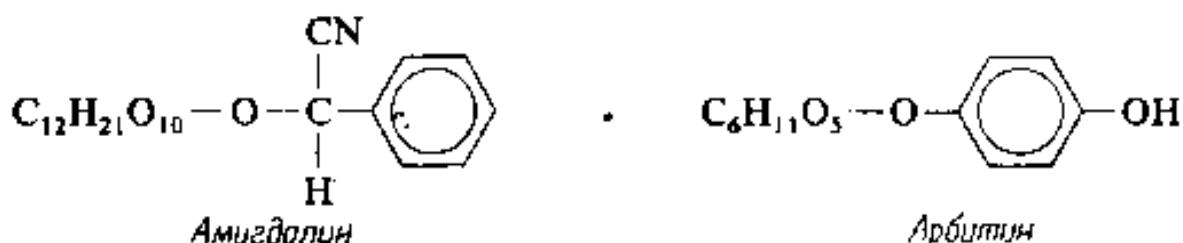
*Структурная единица
хитина*



Структурная единица лигнина

Целлюлоза и хитин имеют почти идентичную структуру. Благодаря замене двух ОН-групп CH_2OH группами хитин приобретает гораздо большую устойчивость к разложению в сравнении с целлюлозой. Лигнин основной предшественник угля. В процессе углелигнификации из него уходит кислород и происходит конденсация ароматических колец.

персиков, слив и абрикосов. В структуре амигдалина два остатка глюкозы связаны через кислород с цианидом и бензольным кольцом. Широко представлен в природе и другой гликозид — арбутин $C_{12}H_{16}O_7$, который состоит из остатка глюкозы, связанного через кислород с фенолом. В обоих этих соединениях содержится ароматическое кольцо:



Белки. Белки являются высокомолекулярными полимерами аминокислот. Они составляют более 50% сухого веса животных, и именно к ним принадлежит большинство азотсодержащих соединений, находящихся в живых организмах. Большинство белков сложено из остатков двадцати аминокислот. Среди них три: тирозин, фенилаланин и триптофан — содержат ароматические кольца. Другие семнадцать состоят из прямых или разветвленных углеродных цепей, углерод-сульфидных и гетероциклических углерод-азотных групп. Строение нескольких типичных аминокислот показано на рис. 4-3.

Исследование аминокислот полезно при изучении диагенетических процессов, происходящих в осадках. Абельсон [1] показал, что наиболее устойчивые к воздействию температур аминокислоты: аланин, валин, пролин и лейцин — встречаются в глубоководных и более древних отложениях, тогда как

неустойчивые аминокислоты либо вообще отсутствуют в них, либо встречаются в виде следов. Более подробно геохимия белков, пептидов и аминокислот рассмотрена Хэйром [254], который доказал возможность использования аминокислот при геохронологических исследованиях.

Липиды. Термин липид произошел от греческого слова, означающего жир. Липиды представляют собой вещества биологи-

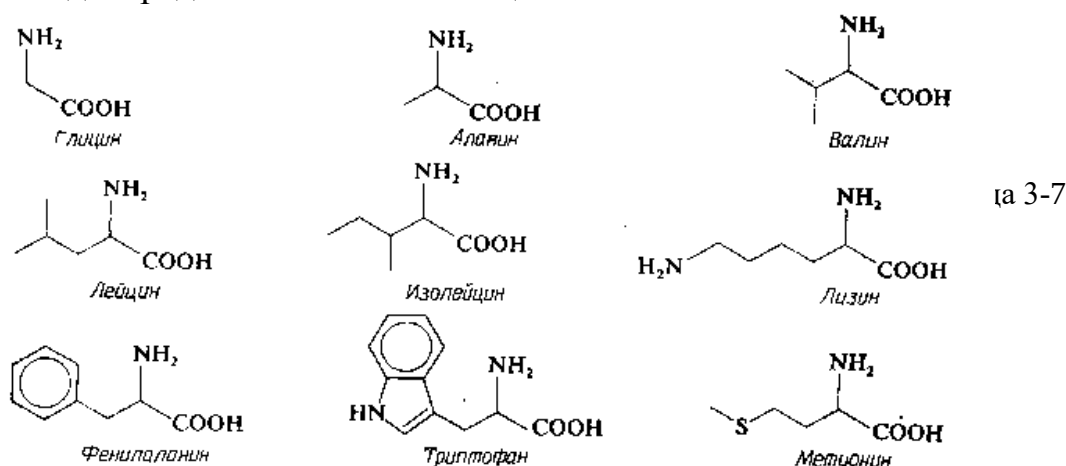
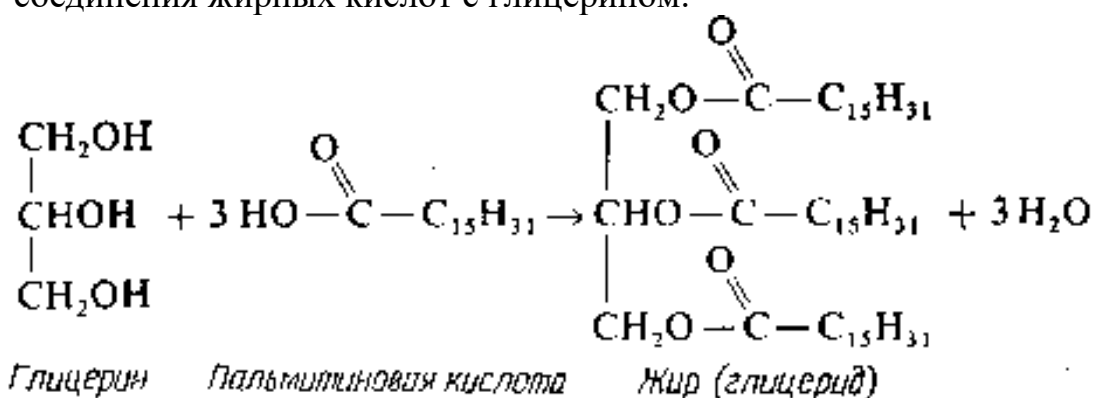


Рис. 4-3. Аминокислоты — структурные блоки белков.

В составе любой аминокислоты находятся аминогруппа NH_2 и карбоксильная группа COOH . Все аминокислоты, за исключением глицина и аланина, играют существенную роль в нашем питании.

ческого происхождения, нерастворимые в воде, но растворимые в жировых растворителях — эфире, хлороформе или бензоле. Липиды, эфирные масла и растительные пигменты более близки по составу к нефти, чем белки и углеводы. И действительно, в нефти идентифицированы многие химические структуры, принадлежащие этой группе соединений.

Среди липидов наиболее широко распространены животные жиры и растительные масла, которые представляют собой сложные эфиры (глицериды) — соединения жирных кислот с глицерином:



Животные жиры, являющиеся при комнатной температуре в большинстве своем твердыми веществами, образованы жирными кислотами с насыщенной парафиновой цепью, тогда как основу растительных масел составляют ненасыщенные илефино-вые цепочки. В последние годы специалисты по болезням сердца советуют употреблять растительные масла нмсч'то животных жиров, так как это, как полагают, приводит к уменьшению

накопления твердого жира в артериях. Некоторые типичные жирные кислоты, из которых состоят жиры и масла, представлены ниже. В номенклатуре жирных кислот 16:0 означает С[^]-кислоту без двойных связей, в то время как 18:2 обозначает Сⁱs-кислоту с двумя двойными связями (диолефин).

Пальмитиновая кислота	16:0	$C_{15}H_{31}COOH$
Стеариновая кислота	18:0	$C_{17}H_{33}COOH$
Олеиновая кислота	18:1	$C_{17}H_{33}COOH$
Линолевая кислота	18:2	$C_{17}H_{31}COOH$
Арахидоновая кислота	20:4	$C_{19}H_{31}COOH$
Бегеновая кислота	22:0	$C_{21}H_{43}COOH$

Среди жирных кислот наиболее широко распространены пальмитиновая и олеиновая. Они установлены в составе большинства жиров животного и растительного происхождения. Стеариновая кислота концентрируется в животных жирах, тогда как в растительных встречаются лишь ее следы. Масляная кислота (4:0) обнаружена только в жировых соединениях молока млекопитающих.

Пальмитолеиновая кислота (16:1) особенно широко представлена в жирах морских организмов. На долю олеиновой кислоты приходится более 75 % жирных кислот в оливковом и миндальном масле, а также масел, находящихся в составе различных фруктов и семян. К тому же она представляет собой главный компонент жировых отложений у позвоночных животных. В составе растительных жиров почти так же, как олеиновая кислота, распространена и линолевая кислота.

Многие жирные кислоты обладают сильным запахом, в то время как жиры и масла почти лишены его. Гидролиз жиров и масел сопровождается неприятным запахом, так как при этом высвобождаются сильно пахнущие кислоты.

Растения накапливают жиры преимущественно в семенах, плодах и спорах. У животных они содержатся в подкожных и внутренних мышечных тканях, а также в желудке. Запасные жиры представлены главным образом глицеридами, тогда как жиры, которые накапливаются в активных тканях — мозге, печени и почках, обычно более сложные по составу. В их строении участвует не глицерин, а другие спирты. Наиболее важными среди указанных образований являются фосфолипиды. К широко известным соединениям такого типа принадлежат лецитины. Фосфолипиды могут вступать во взаимодействие как с водорастворимыми белками, так и нерастворимыми липидами, поэтому они играют значительную роль в веществах, осуществляющих функцию переноса в организме. Фосфолипиды составляют половину липидов в кровяной плазме и широко представлены в мозге. Кроме того, эти соединения регулируют проницаемость клеточных мембран.

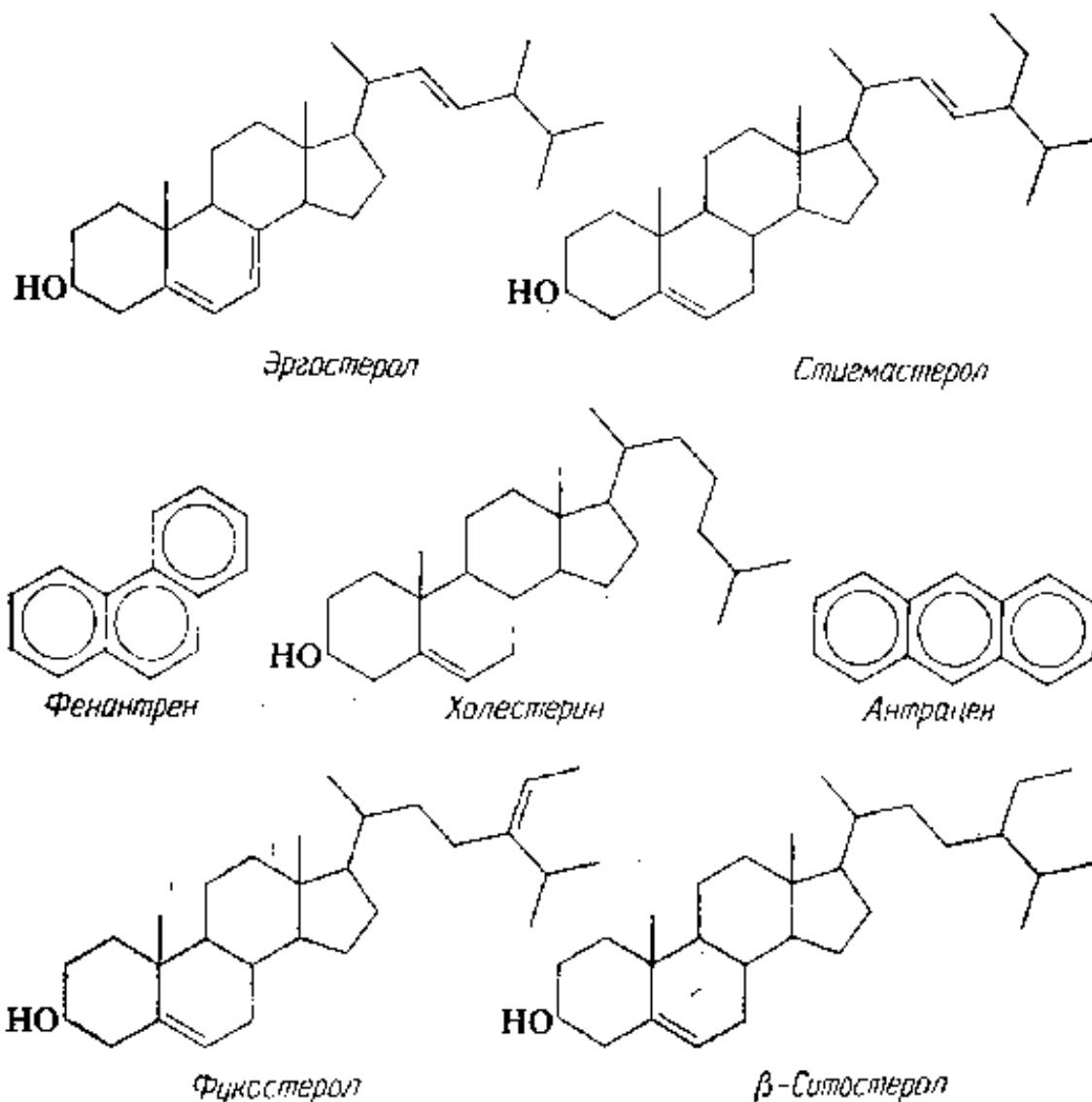


Рис. 4-4. Структурные формулы ряда стеролов, являющихся предшественниками стеранов.

Для сравнения показаны структуры фенантрена и антрацена. Стеро́лы — оптически активные соединения. Производные стеролов, образующиеся при катагенезе, обуславливают оптическую активность тех фракций нефти, в которые входят углеводороды C₂₅—C₃₅. Структура стерола имеет много общего со структурой фенантренов — соединений, гораздо шире представленных в нефти в сравнении с изомерами антраценов. Происхождение последних никак не связано со стеролами.

Воски растительного и животного происхождения представляют собой смесь сложных высокомолекулярных эфиров, спиртов и жирных кислот. В них входят также некоторые высшие несвязанные спирты и кислоты, а также насыщенные углеводороды. Пчелиный воск, например, состоит из парафиновых спиртов с 25—34 атомами углерода в цепи. Высшие спирты лежат в основе спермацета, ланолина, яблочного и карнаубского восков.

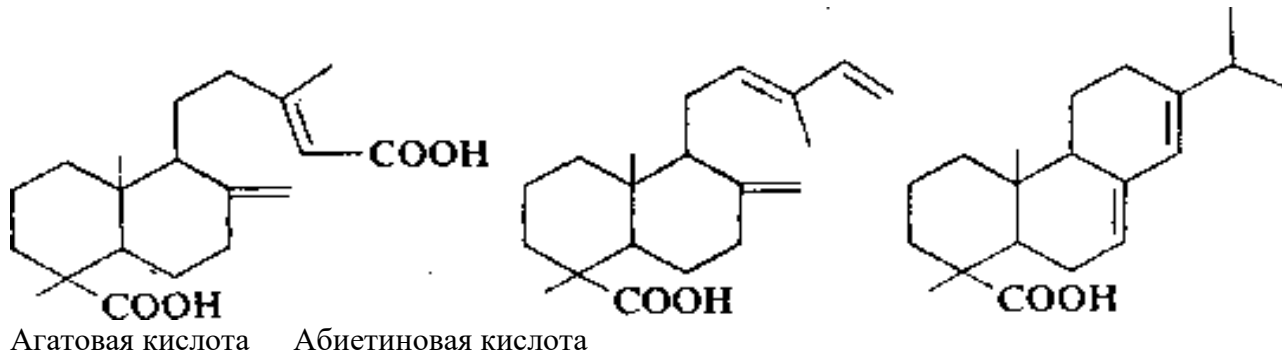
Слово стерол произошло от греческого stereos, что означает «твердый» плюс -ol от alcohol (спирт). Среди твердых спиртов наиболее известным является холестерин (рис. 4-4). В большом

количестве его находят в мозге и нервных тканях. К стеролам принадлежит провитамин D и половые феромоны. Желчь млекопитающих также состоит из кислот, содержащих структуры, близкие к стеролам.

Нерастворимые липиды играют важную роль в физиологических процессах, участвуя в регуляции переноса водорастворимых соединений, прежде всего белков. Кроме того, жиры необходимы организму для поддержания в здоровом состоянии кожного покрова и в качестве пищевого запаса, наличие которого способствует выживанию в неблагоприятных условиях. С помощью жиров осуществляется изоляция организма от внешней среды и обеспечивается плавучесть морских животных.

Как будет показано ниже, жиры являются гидролизуемыми соединениями. Их декарбоксилирование приводит к образованию углеводов. Поэтому как жирные кислоты, так и жирные спирты могут рассматриваться в качестве потенциальных предшественников некоторых углеводов нефти.

Смолы. Смолы, которые выделяются из надреза и поврежденных участков поверхности стволов деревьев, обладают высочайшей устойчивостью к химическому и биологическому воздействию со стороны любых выделяемых растениями- веществ. Смолы, кроме того, содержатся в ядре древесины и на поверхности листьев. Большая часть этих смол состоит из ненасыщенных полициклических кислот, которые полимеризуются на воздухе, образуя твердый жесткий слой над поврежденным местом. Устойчивость смол к разложению сохраняется на протяжении очень длительного времени, поэтому они встречаются и в древних отложениях вместе с включенными в них



остатками насекомых. Томас [601] составил подробную сводку о смолах, встречающихся у растений рода *Agathis* — хвойных, получивших распространение на островах южной части Тихого океана. Основными компонентами смол являются дитерпеновые кислоты и их производные. Структуры трех из них приведены ниже.

В составе смол обнаружены также небольшие количества монотерпенов — главным образом пинена — и некоторые фенольные соединения. Отвердевание смол на воздухе обусловлено полимеризацией сопряженных диенов. Оно может быть также обусловлено окислением и образованием поперечносвязанных структур. Однако от 30 до 50 % вещества смол остается неполимеризованным, действуя главным образом как размягчитель (пластификатор). В его состав в

небольшом количестве входят углеводороды, сложные метиловые эфиры и эфиры уксусной кислоты.

Смолы являются предшественниками резинита — одного из мацералов угля. В процессе дегидрогенизации смол высвобождаются трициклические углеводороды с нелинейной структурой, напоминающие соединения, которые встречаются в осадках и нефти. Высокие концентрации трициклических дитерпанов были обнаружены в экстрактах бурового шлама из скважины, пробуренной в бассейне Маккензи в северной части Канады [563]. Трициклические углеводороды, образовавшиеся, вероятно, из смолы хвойных деревьев, преобладали во фракции циклоалканов, выделенной из нефти меловых отложений Западно-Канадского бассейна [143].

Эфирные масла. Эфирные масла — выделяемые растениями соединения, которые обладают летучестью и образуют в дистилляте маслянистый слой. К ним относятся гаультериевое, гвоздичное, коричное, розовое, апельсиновое, камфарное, кедровое, ананасное и эвкалиптовое масла. У хвойных эфирные масла входят во все ткани, тогда как у роз они содержатся преимущественно в лепестках. Парфюмерная промышленность перерабатывает тысячи тонн цветов для получения эфирных масел. Чтобы выработать 1 фунт розового масла, необходимо 8 т лепестков роз. В составе эфирных масел идентифицируются весьма разнообразные химические структуры: углеводороды, кетоны, альдегиды, кислоты, сложные эфиры и органические основания (щелочи). В большинстве этих соединений на десять и большее число атомов углерода приходится лишь один атом кислорода, так что они весьма близки по составу к углеводородам.

Большинство наиболее пахучих эфирных масел содержит циклические структуры с шестью атомами углерода, которые и были впервые названы ароматическими, так как с ними ассоциировались приятные запахи. А. Кекулё, впервые описавший ароматическую структуру, выделил ее прототип из ароматических соединений миндального масла.

Некоторые типичные эфирные масла представлены на рис. 4-5. Камфару — важнейший химический продукт, производимый в промышленных масштабах, — получают из камфарного дерева, уроженца острова Тайвань. Ментол — основной компонент масла, входящего в состав перца. Гераниол — пахучее соединение, обнаруживаемое в розах, герани, лаванде и других цветах.

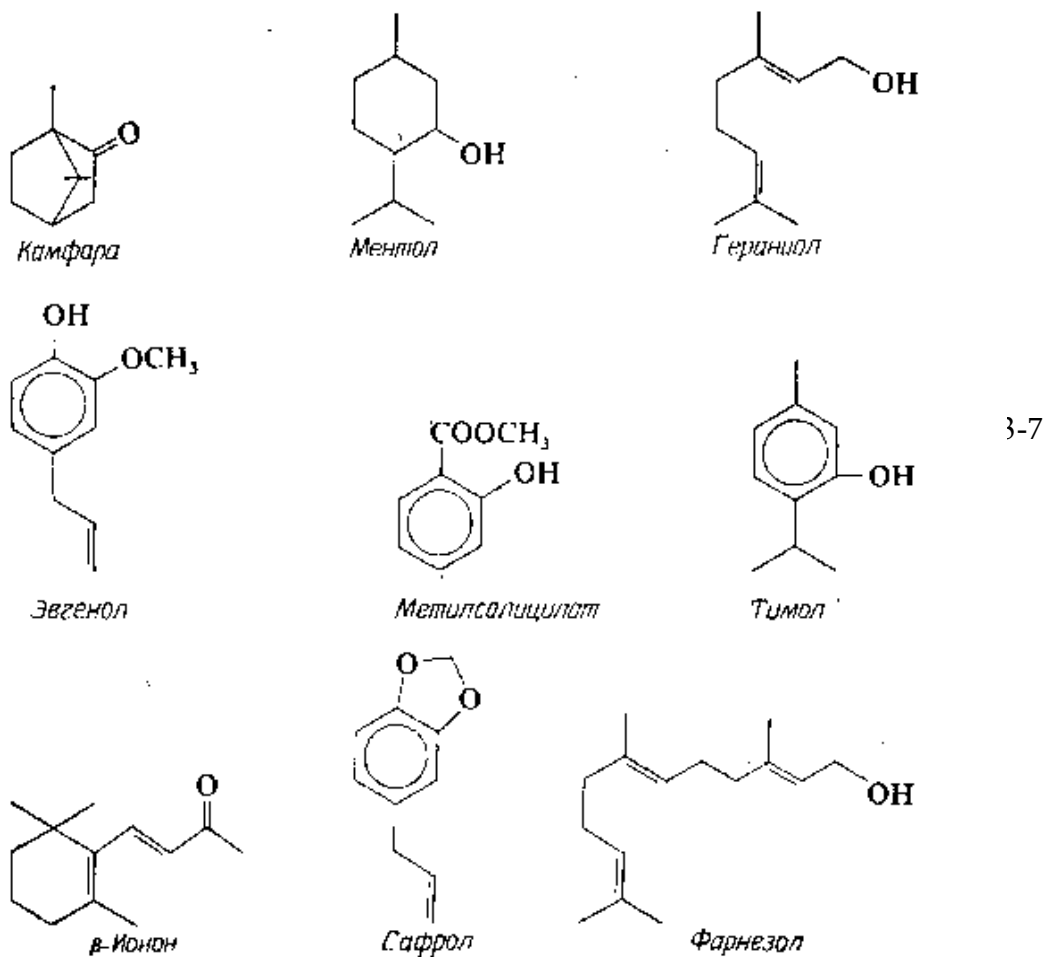


Рис. 4-5. Аромат растений вызван присутствием эфирных масел, которые представлены на этом рисунке.

Это окисленные формы терпенов (изопреноидов). При диагенезе они быстро восстанавливаются до углеводородов, обнаруженных в нефти. Например, из тимола образуется метилизопропилбензол.

Резким запахом отличается β-ионон, по конфигурации структуры напоминающий изопреноидный каротин. Эвгенол — основной компонент гвоздичного масла. При окислении он превращается в ванилин — основное ароматическое вещество ванили. Тимол встречается в большинстве эфирных масел, но главным образом в тимьяновом масле. Хорошо известен метиловый эфир салициловой кислоты — гаультериевое масло. Оно применяется и в медицинских целях, так как в структурном отношении близко к аспирину. В цветках апельсина и родственных ему растений содержится фарнезол. Сафрол — главный компонент сассафрасового масла. В состав эфирных масел входят также терпеновые углеводороды, которые более подробно будут описаны ниже. Растительные и животные пигменты. Наиболее распространенным пигментом растений является хлорофилл — зеленое вещество, которое участвует, как об этом говорилось выше, в процессах фотосинтеза. Хлорофилл (рис. 4-6) состоит из четырех пиррольных колец, образующих порфириновую структуру. С кольцами связаны и различные углеродные звенья, в том числе длинная фитильная цепь. В центре структуры находится атом магния, хелатно связанный с азотом. Хлорофилл концентрируется в хлоропластах растений

обычно вместе с одним или несколькими желтыми пигментами: каротинами и ксантофиллами. В почвах и в пищеварительном тракте животных хлорофилл гидролизуется с выделением фитола — длинноцепочечного спирта $C_{20}H_{39}OH$. Далее фитол может восстанавливаться до фитана или окисляться и декарбоксилироваться с образованием пристана (рис. 4-6). Оба этих соединения обнаружены в нефти и широко распространены в осадках. Они являются важными хеомофоссилиями.

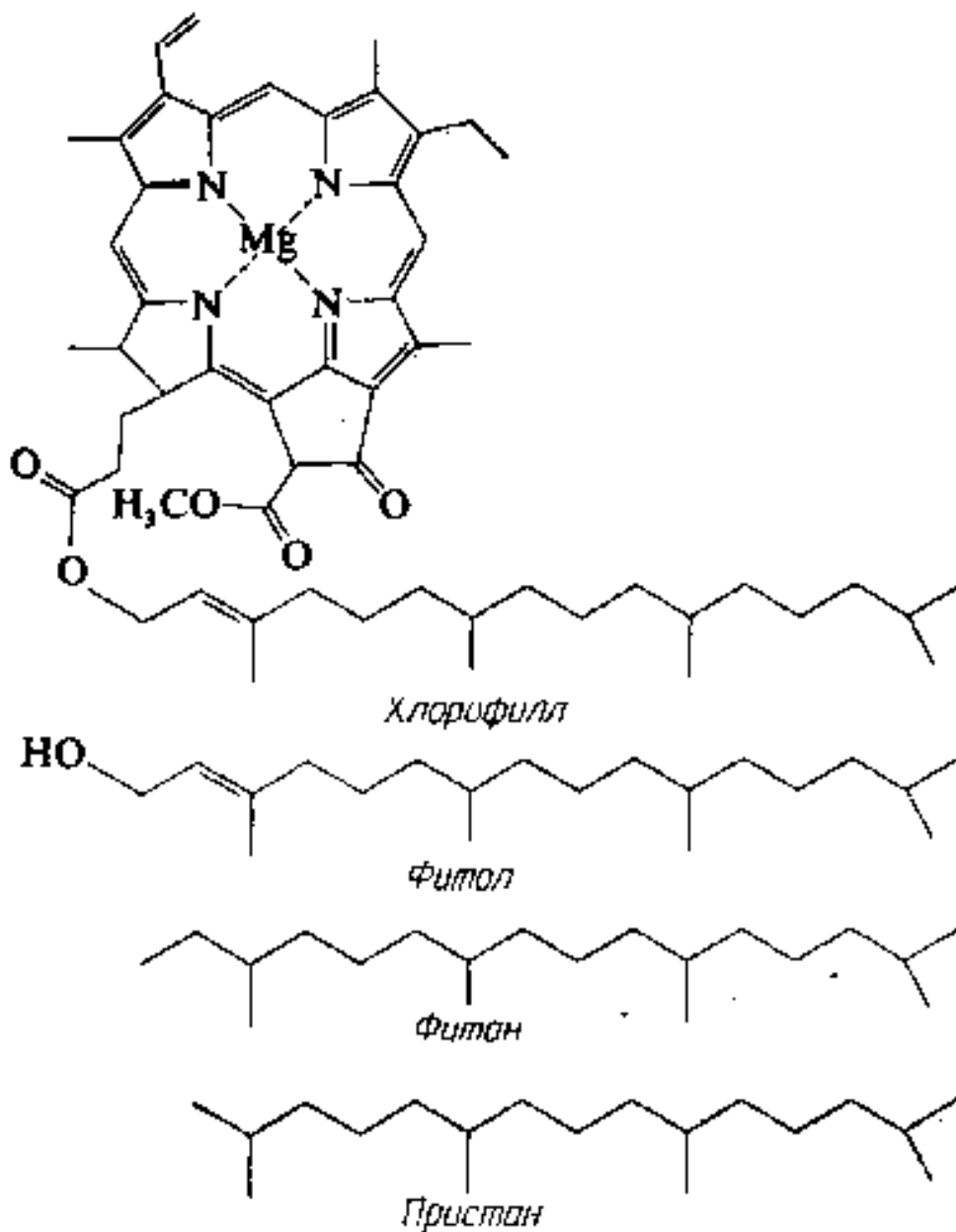


Рис. 4-6. Хлорофилл и три его производных — фитол, фитан и пристан.

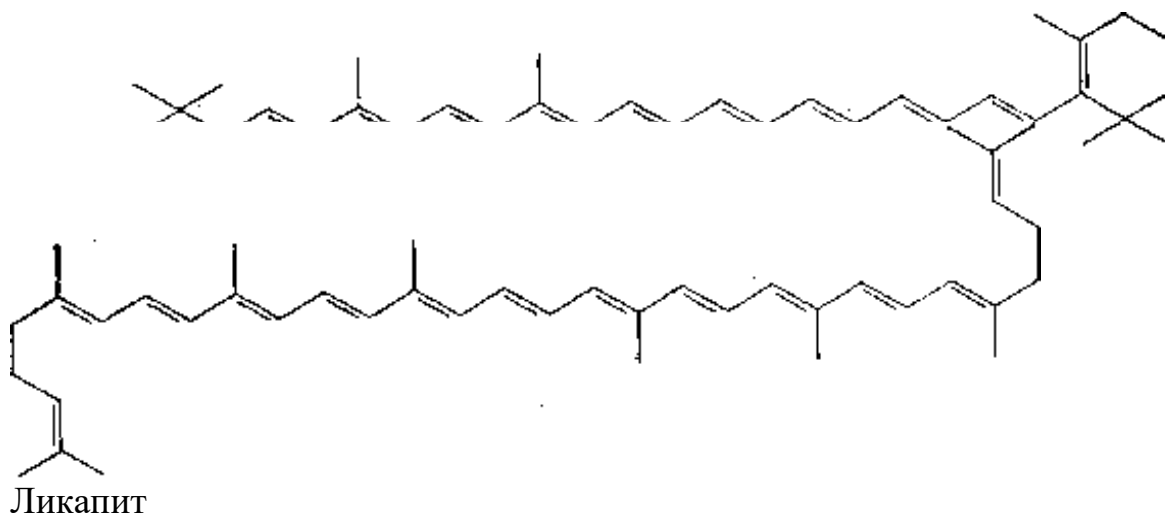


Рис. 4-7. Каротиноиды содержат 8 изопреновых единиц.

С ними связана привлекательная окраска осенних листьев. За счет расщепления молекулы β -каротина организм получает две молекулы витамина А.

Витамин А

Гемин — красное вещество, содержащееся в крови животных*. Для него характерна та же исходная структура порфиринового кольца, что и для хлорофилла, однако магний здесь замещен железом, а вместо фитола и других замещающих звеньев в порфириновые кольца входят другие углеродные группы.

Другую важную группу пигментов составляют каротиноиды, которые придают некоторым растениям своеобразную окраску, от светло-желтой до темно-красной. В состав этой группы входят углеводороды, спирты, кетоны и карбоксильные кислоты. Типичным представителем является β -каротин — углеводород с формулой $C_{40}H_{56}$ (рис. 4-7). Желтый цвет моркови и многих фруктов обусловлен присутствием β -каротина. Ликопин — красное вещество томатов имеет сходную структуру, в которой, однако, концевые циклические группы открыты (рис. 4-7). Ксантофиллы представляют собой желтые, насыщенные кислородом каротиноиды. Наиболее широко распространенным как в растительном, так и в животном мире (например, в яичном желтке) ксантофиллом является лютеин.

Каротиноиды содержатся во всех зеленых тканях растений. Они обнаружены, кроме того, в некоторых нефотосинтезирующих бактериях и грибах. Из каротиноидов образуется спирт — витамин А.

Средний состав живого вещества. В табл. 4-1 приведен средний химический состав основных компонентов живых организмов в сравнении со средним составом нефти. Совершенно очевидно, что липиды могут трансформироваться в углеводороды после удаления того небольшого

количества кислорода, который в них присутствует. Для того же, чтобы получить углеводороды из углеводов или лигнина, необходимо удаление значительного количества кислорода. Аналогичные преобразования белков требуют удаления как кислорода, так и азота. Отношение атомов углерода к атомам N, S и O у углеводов составляет приблизительно 1 : 1, у белков — 3: 1 и у липидов — 10: 1. В процессе диагенетической деградации, которая протекает при восстановительных условиях и затрагивает в равной мере все четыре группы соединений, из липидов должно образоваться больше углеводородов, чем из других веществ.

Таблица 4-1 Глава 4 329

Средний химический состав основных компонентов живой материи

		Элементный состав		, вес. %	
	C	H	S	N	O
Углеводы	44	6	—	—	50
Лигнин	63	5	0,1	0,3	31,6
Белки	53	7	1	17	22
Липиды	76	12	—	—	12
Нефть	85	13	1	0,5	0,5

Содержание липидов и других основных групп соединений в живой материи (фауне и флоре) отражено в табл. 4-2. Растения состоят преимущественно из углеводов, причем в высших формах растений они представлены лигнином (в органах, несущих опорную функцию). У животных преобладают белки. Такие морские животные, как кораллы и губки, в составе органического матрикса карбонатного скелета также имеют в основном белки.

Содержание липидов во всех формах живой материи более чем достаточно, чтобы с ними можно было связывать генезис нефти. Как уже было сказано в гл. 2, для образования всей открытой к настоящему времени нефти потребовалось бы менее

% органического вещества, находящегося в осадочных породах. Липиды более устойчивы к разложению в восстановительных условиях в сравнении с белками и углеводами. Углеводороды же представляют собой наиболее устойчивую фракцию липидов, и так как они, вероятно, принадлежат к важнейшим предшественникам той нефти, которая образуется на ранней (диагенетической) стадии, дальнейшее изложение будет посвящено детальному рассмотрению этих соединений.

Таблица 4-2

Состав живого вещества

Содержание основных компонентов, вес. %

Растения	Белки	Углеводы	Липиды	Лигнин
Еловая древесина	1	66	4	29

Листья дуба	6	52	5	37
Иглы обыкновенной сосны	8	47	28	17
Фитопланктон	23	66	И	0
Диатомовые	29	63	8	0
Споры	8	42	50	0
Животные				
Зоопланктон (смесь различных видов)	60	22	18	0
Копеподы	65	25	10	. 0
Устрицы	55	33	12	0
Высшие беспозвоночные	70	20	10	0

Примечание. Рассчитано на сухой вес обеззоленного вещества. Для индивидуальных представителей различных видов отмечаются существенные колебания содержаний различных компонентов. Так, например, согласно данным Блумера и др. [68], копеподы *Calanus* содержат от 27 до 57 % ли пи доп. Изменения в концентрации липидов частично обусловлены потребностью организма в питательных веществах и общим его состоянием. В организме увеличивается количество липидов, в случае если ограничивается поступление пищи или если он развивается в составе плотной популяции. Так, хлорелла в благоприятных условиях содержит 20 % липидов, в неблагоприятных содержание последних возрастает до 60 %.

Углеводороды биогенной природы: хемофоссилии. В процессе исследований по одному из первых проектов Американского нефтяного института (проект 43: происхождение нефти) Ф. Уитмор с сотрудниками выделил из прикрепляющейся водоросли полный ряд углеводородов, содержащих от 19 до 34 атомов углерода. Уитмор предположил, что только морские организмы способны продуцировать до 60 млн. баррелей углеводородов в год, т. е. больше того количества, которое присутствует в осадках [661]. Теперь становится ясным, что многие из этих углеводородов утилизируются в пищевых цепях, окисляются или разрушаются другими способами. Только часть из них оказывается захороненной в осадках. С точки зрения генезиса нефти важно установить, какое количество углеводородов сохраняется в осадках. Типы структур, которые синтезируются живыми организмами, можно использовать для познания механизмов и путей генезиса нефти, в которых участвуют хемофоссилии на всех этапах от живых организмов к осадкам, а в конечном итоге и к скоплениям нефти.

Присутствие широкого спектра углеводородов было установлено главным образом в наземных растениях и животных [224]. В их число входят парафины, циклопарафины, олефины и некоторое количество ароматических углеводородов. В последние годы с помощью меченных ^{14}C

предшественников был выяснен биосинтез некоторых из этих углеводов. Эти исследования показали, что существует несколько важнейших путей синтеза указанных соединений. К наиболее важным группам углеводов относятся изопреноиды, нечетные нормальные парафины, а также изо- и антеизопарафины.

Изопреноидные углеводороды. Одним из важнейших путей биосинтеза, который, вероятно, существовал еще на этапе зарождения жизни, является полимеризация изопреновых звеньев, которые состоят из пяти атомов углерода. Предшественник фитольной цепи в молекуле хлорофилла и многие другие липиды, ~~которые были описаны выше~~: стеролы, эфирные масла, многие растительные и животные пигменты, а также витамины и гормоны — все они образуются путем биосинтеза из изопентенилпирофосфата (рис. 4-8). В процессе полимеризации углеводородных звеньев, происходящей вслед за удалением пиро- фосфатной группы, возникают более крупные молекулы, кратные цепочке из пяти атомов углерода.

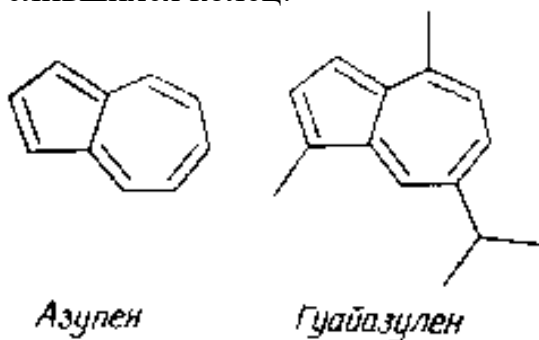
Группу терпенов образуют C_5 ; (монотерпен) и следующие за ним C_{15} (сескви-), C_{20} (ди-), C_{30} (три-) и C_{40} (тетратерпены, к которым относятся и каротиноиды). Присутствие изопреновых звеньев настолько обычно в биологических системах, что в применении к структурному анализу был сформулирован «изопреновый принцип». Согласно этому правилу, природный продукт, содержащий несколько C_5 -звеньев, вероятнее всего, обладает структурой, которая составлена изопреновыми группами.

Некоторые из наиболее типичных углеводородов, образующихся путем полимеризации изопентениловых блоков, представлены на рис. 4-8. В смолах и растительных маслах присутствуют

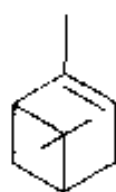
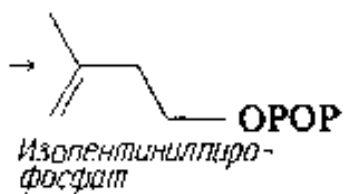
монотерпены $C_{10}H_{16}$. Пинен извлечен из хвойных растений, лимонен — из лемонграссового масла, камфен из камфарного дерева. Скипидар в значительной мере представляет собой смесь монотерпенов и их производных.

Среди сесквитерпенов C_{15} можно выделить две группы в зависимости от того, какие производные нафталина образуются при их дегидрогенизации: углеводороды кодаленового типа (представленные бис-аболоном) или эвдаленового типа (сели- нен). Димеры кодалена присутствуют в семенах хлопка, а сели- нен — в сельдерейном масле. В генетическом отношении со сес- квитерпенами, вероятно, связаны некоторые из триметилнафта- линов нефти.

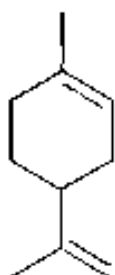
Азулены принадлежат к сесквитерпеновым углеводородам, которые обладают реакционноспособными сопряженными двойными связями в составе двух слившихся колец:



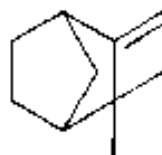
Ацетатная единица → Мевалоновая кислота →



α-Пинен

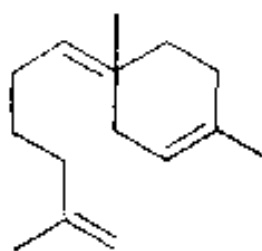


Лимонен

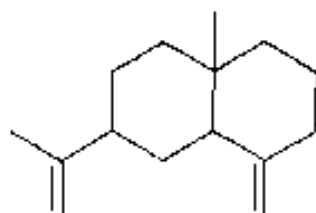


Камфен

МНО-С₁₀

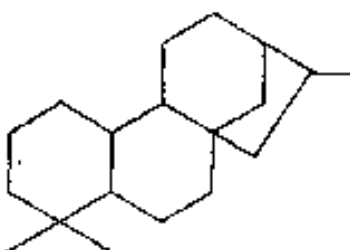


Бисаболен

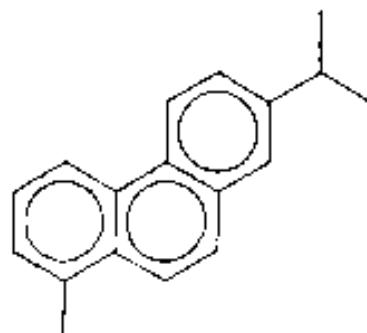


β-Селинен

Сескви-С₁₅

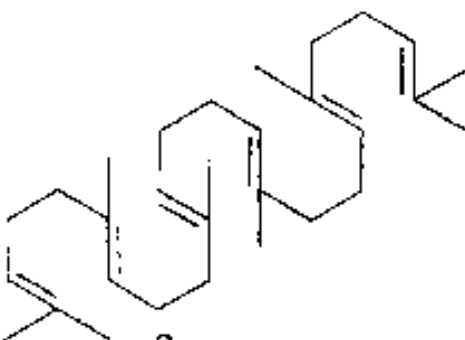


Иозин

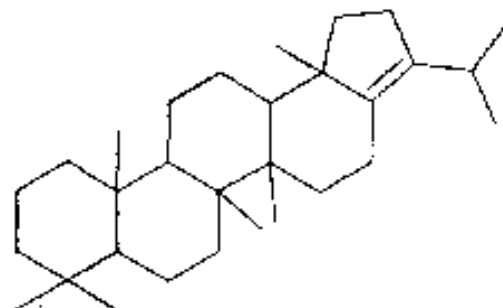


Ретен

Ди-С₂₀

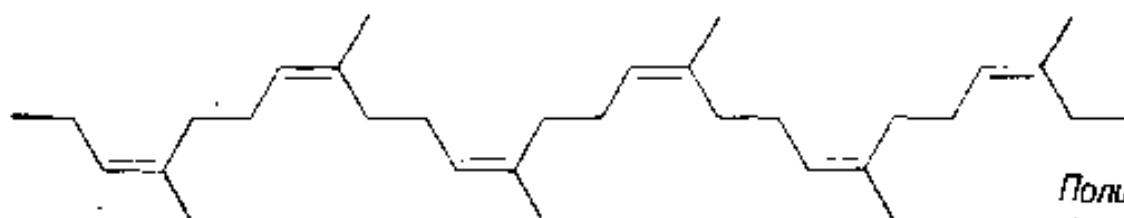


Сквален



Гопен

Три-С₃₀



Каучук

Поли-С_n

Среди встречающихся в природе азуленов, которые характерны для древесной растительности, наибольшие концентрации создает гуайазулен. Замещенные формы азуленов образуются из некоторых сесквитерпеновых спиртов в процессе фоссилизации органического вещества. С азуленами некогда была связана фантастическая гипотеза происхождения нефти. Полагали, что эти терпены вызывают появление голубой дымки над лесами и во время дождя углеводороды выпадают на землю, а затем уже в недрах аккумулируются в виде нефти. Терпены действительно скапливаются в воздухе над некоторыми растениями. Господствующим компонентом голубой дымки является а-пинен. Однако в условиях длительного контакта с воздухом терпены окисляются и подвергаются разложению бактериями. Они могут оказаться в составе нефти, если попадут в отложения, где преобладают восстановительные условия. Впрочем, последнее условие необходимо и для сохранения других биогенных углеводородов.

Рис. 4-8. Синтез терпенов в природе на основе изопентениловых блоков (пять атомов углерода в цепи).

На рис. 4-7 были показаны структуры тетратерпенов (C₄₀-терпенов): каротина и ликопина. Являющихся важными хемофоссилиями. Многие из представленных на этом рисунке структур лишь в несколько измененной форме удастся идентифицировать в битумах ГЛ и в нефти.

Наиболее обычными производными изопрена как в живых организмах, так и в их остатках, подвергшихся фоссилизации, являются дитерпены C₂₀. Большая часть смол хвойных растений состоит из терпеновых кислот, типичным представителем которых является абиетиновая кислота (упоминавшаяся ранее).

Одной из лучших хемофоссилий, путь которых прослеживается от живого организма через осадки до нефти, считается дитерпеноидный фитол, являющийся предшественником таких углеводородов, как пристан и фитан. В работах Блумера и др. [62, 64, 67, 65] прослежен путь изопреноидных алканов по пищевой цепи в морских водоемах. В начале этой цепи находятся водоросли, в которых фитол содержится как компонент хлорофилла. В них не обнаруживается фитан, зато присутствуют следы пристана. Каланусы — представители копепоид (зоопланктон), питающиеся водорослями, — содержат от 1 до

% пристана в составе запасного жира (концентрация жира изменяется от 27 до 57 %). Установлено, что в смеси различных видов зоопланктона из залива Мэн находятся четыре C₂₀-диолефина и три C[^]-моноолефина, вероятно являющиеся производными фитола. Моноолефины были также обнаружены в составе жира печени различных морских рыб и млекопитающих, которые питаются зоопланктоном. Детальное исследование углеводородов из

пищевого тракта и печени гигантской акулы показало присутствие пяти Сиг-олефинов, четырех С20-диолефинов и пристана, генетически связанных с фитолом. Фитан и пристан были выделены из фотосинтезирующих и нефотосинтезирующих бактерий [252]. Эти данные свидетельствуют о том, что анаэробные нефотосинтезирующие бактерии обладают ферментативной системой, которая может синтезировать пристан непосредственно даже в отсутствие фитоловой цепи хлорофилла.

Самым распространенным тритерпеном С30 является сквален С30Н50. Когда Цудзимото впервые в 1906 г. выделил его из жира печени акулы, он получил первое подтверждение того, что изопренонды встречаются и в животном царстве. До этого полагали, что изопрениды характерны исключительно для продуктов растительного происхождения. Сквален отмечается в составе большинства морских организмов, хотя в больших количествах его накапливают только высшие животные. Так, в липидах копепода на сквален приходится 0,01 %, тогда как в жире печени гигантской акулы концентрация сквалена может достигать более 20 % [62].

Важное значение сквалена для метаболизма всех организмов было неоспоримо доказано рядом экспериментов, с помощью которых удалось установить, что это соединение является биологическим предшественником полициклических три-терпеноидов, прежде всего стеролов растений и животных [113]. В качестве примера стеролов, встречающихся в природе, можно привести: холестерин С27Н45ОН, который распространен в животных и растительных тканях; ситостеролы С29Н49ОН, характерные для высших растений (рис. 4-4); эргостерол С28Н43ОН, выделяемый из пшеницы, и фукостерол С29Н47ОН — из водорослей. Среди свободных стеролов, находящихся в составе глубинной морской воды [212], холестерин, ситостерол и фукостерол представлены наиболее широко. Присутствие стероидов было обнаружено и в некоторых [146] видах водорослей. В осадках и нефти соединения подобного типа представлены стеранами и родственными им тетра- и пентациклическими тритерпанами. Оптическая активность нефти в значительной мере, обусловлена присутствием тритерпановых структур, которые являются производными сквалена.

Среди тетратерпенов С40 преобладают каротины, о которых уже шла речь выше. Каротины являются активными в фотохимическом отношении веществами — предшественниками дитерпена витамина А. В большом количестве этот витамин концентрируется в жире печени рыб. В осадках удалось идентифицировать как сами каротины, так и каротан — восстановленный их аналог.

Природные политерпены представлены различными резинами: гуттаперчей и каучуком. В составе последнего находится около 1000 изопреновых звеньев. Примерами природных политерпенов, которые были найдены в бурых углях, являются латекс гевеи и шарики ископаемой смолы.

Присутствие в нефти углеводородов — таких производных терпеноидной структуры, как пристан, фитан, γ -цимол, холестан, а также тритерпанов и каротинов, — представляет собой один из многих аргументов в пользу биогенной природы нефти.

Нечетные углеводороды с прямой цепью. Одним из наиболее загадочных аспектов биологического синтеза углеводородов является контроль за степенью их ненасыщенности (количеством двойных связей) и длиной цепи. Соединения с короткой цепью обладают свойствами жидкостей. Олефиновые (ненасыщенные) углеводороды — тоже жидкости, в то время как алканы с насыщенной длинной цепью представляют собой твердые вещества. Так, алкан C₂₁H₄₄ является твердым (точка плавления 41°C), тогда как олефин C₂₁H₄₂ — жидкость (точка плавления 3°C).

Липиды, необходимые морским организмам в качестве пищевого запаса, изоляционного материала и для регуляции плавучести в воде, концентрируются во внутренних органах и должны быть жидкими. Наземные растения нуждаются в наружных липидах — твердых восках для предотвращения потери воды организмом, уменьшения вероятности механических повреждений и защиты наружных покровов от насекомых и грибковых заболеваний. Поэтому морские организмы синтезируют главным образом жидкие парафины и олефины примерно до C₂₁. В наземных растениях синтезируются углеводороды вплоть до C₃₇, входящие в состав восков. Помимо них воски содержат сложные эфиры, жирные кислоты и спирты. Воски, находящиеся в нефти, почти полностью унаследованы от наземных растений.

В липидах как наземных, так и морских растений от 1 до почти 80 % состава приходится на парафиновые углеводороды. Одной из наиболее богатых углеводородами водорослей является *Botryococcus braunii*, которая может содержать до 76 % углеводородов (сухого веса) [420]. Концентрация углеводородов у этой особи, должно быть, меняется в зависимости от потребности в питательных веществах, возникающей в процессе роста. Богхеды, к которым относятся шотландский торбанит и куронгит, почти нацело состоят из колоний и остатков *B. braunii*. В другом конце ряда находится воск листьев бразильской пальмы (карнауба), в котором установлен только 1 % углеводородов. В животных жирах содержится от 1 до 10 % углеводородов, а в липидах насекомых на углеводороды приходится до 75%. Примерные пределы изменения содержания липидов и углеводородов в организмах приведены в табл. 4-3.

Т а б л и ц а 4-3

Липиды и углеводороды, присутствующие в различных живых организмах

	Вес. % сухого вещества	
	Липиды	Углеводороды
Листья наземных растений	1-15	0,04-10
Травянистая растительность соляных маршей	1-2	0,01-0,07
Фитопланктон	4-28	0,01-0,5
Зоопланктон	3-57	0,10-1
Бактерии	6-35	0,01-3

Наиболее значительное открытие в отношении биосинтеза нормальных парафинов было сделано в 1934 г. Чибналлом и его сотрудниками. Он обнаружил, что растения синтезируют почти исключительно парафины с нечетным числом атомов углерода в цепи. Ему удалось идентифицировать в различных растениях нечетные парафины ряда C25—C37. Вместе с парафинами были выделены спирты и кислоты, характеризовавшиеся исключительно четным числом атомов в цепи (от C24 до C38). Правда, в небольших количествах присутствовали четные парафиновые соединения, а также нечетные кислоты [642]. В табл. 4-4 представлены данные Чибналла, Уолдрона и других

о содержании парафинов в липидах наземных растений. Среди них доминируют C27, C29 и C31. До 90 % объема парафиновой фракции, выделенной из кожуры яблок, побегов брюссельской кочанной капусты и спаржи, приходится на алкан C29. В восках трав и листьях древесных растений в равном количестве представлены алканы C29 и C31. Цепи с нечетным числом атомов углерода преобладают в ряду от C21 до C37. В листьях кактуса, которому для удержания влаги необходим твердый воск с особенно высоким молекулярным весом, основным углеводородом является C35.

Канеда [327] установил, что углеводороды, находящиеся внутри листьев шпината, характеризуются преобладанием тех же C29 и C31 которые играют основную роль и в составе внешних углеводородов. Однако в числе первых были идентифицированы и углеводороды ряда Q6—C26, в котором отсутствует преобладание четных или нечетных гомологов. Но так как концентрация внешних углеводородов в 15 раз выше, чем находящихся внутри, последние не играют большой роли в качестве фактора, снижающего уровень преобладания нечетных гомологов.

В маслах, извлеченных из стволов сосен, были определены низкомолекулярные нечетные алканы C7, C9 и C11, которые, однако, мало характерны для других растений.

Морские растения синтезируют нечетные углеводородные цепочки меньшей длины по сравнению с наземными. Как можно видеть из табл. 4-5, это C15, C17, C19 и C21. Кроме того, морские растения отличаются более высоким содержанием нечетных олефинов с прямой цепью и одной — шестью двойными связями в ряду C15—C21. Цифры в скобках табл. 4-5 отвечают олефинам, которые в основном представлены углеводородами C19 и C21. Согласно Блумеру и др. [66], некоторые виды планктонных водорослей содержат всего один углеводород — олефин C21H42 с шестью двойными связями, получивший название 3, 6, 9, 12, 15, 18-гексаэксаен.

С начала каменноугольного периода и поныне водоросль *Botryococcus*, обитающая как в пресноводной, так и солоноватоводной обстановке, синтезировала огромные количества липидов. Исследование я-парафинов, находящихся в составе *Botryococcus brautii*, показало следующее количественное соотношение цепочек различной длины:

11	%	C27,	2	%

Т а б л и ц а 4-4

Количественные соотношения между различными углеводородами с прямой цепью, выделенными из наземных растений

Исходный материал	Число атомов углерода в цепи																
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Кожура яблок	1	1	6	4	17	4	12	2	86	2	15	1	2				
Кожура винограда	3	1	3	3	3	4	20	3	22	2	33	1	11				
Лепестки роз	1	1	5	2	6	1	15	3	25	1	29		6				
Лист пальмового дерева (карнаубы)			1	2	4	5	12	7	22	6	31	1	4				
Лист <i>Saprotinoidae</i>			1	1	7	5	56	3	13	2	4		2				
Воск сахарного тростника							3	2	20	3	60	2	9				
Воск стеющих бобов						1	2	2	42	2	45	2	5				
Лист стеющих бобов									88	2	10						
Побеги брусельской капусты																	
Лист турецкого табака					2	1	12	2	11	7	34	10	19	6	65		11
Лист кактуса	1	2	3	3	3	3	12	3	37	3	25	1	15				
Масло подсолнечника					7	3	16	3	28	3	27	3	5	3			
Ячмень			6				7	1	23	7	38	3	8				
Клевер							1	1	35	4	49		10				
Ежа сборная							7	1	40	5	39		8				
Плевел							22	2	23	2	22	1	5	1			
Овес				2	18	2											

Примечание. Цифры представляют собой содержания индивидуальных углеводородов в процентах общего количества углеводородов с прямой цепью. Не показаны величины менее 1 %. Воски составляют до 4 % в зеленых листьях и до 15 % в увядших листьях, из них на углеводороды приходится от 1 до 80 %. Данные заимствованы у Уолдрона и др. [642], Ванден-бурга и Уайлдера [629] и из обзора, составленного Кларком [103].

C33 и 2% C17. Остатки *Botryococcus* — основные органические составляющие многочисленных богхедов.

Травянистая растительность, произрастающая в морских и солоноватых прибрежных водах, характеризуется средним уровнем преобладания нечетных углеводов, промежуточным между морскими водорослями и наземными растениями. Доминируют, по-видимому, углеводороды C23 и C25. *Ruppia* — которая одинаково хорошо развивается в пресной и морской воде, концентрирует в своем организме особенно много C27.

Хотя именно растения поставляют в осадки большую часть органического материала, интересно проанализировать для сравнения распределение углеводов в составе бактерий и организмов, находящихся на более высоких ступенях развития (табл. 4-6). В целом для углеводов бактериальных липидов не характерно преобладание молекул с нечетным числом атомов углерода в цепи, хотя в некоторых видах преобладает парафин C17. Свыше половины углеводов, содержащихся в бактерии *Vibrio marinus*, которая распространена в морских обстановках, приходится на олефин C17.

В составе фракций углеводов, выделенных из морских и наземных растений, о которых шла речь выше, обнаружены только следы изопреноидных углеводов. Напротив, в некоторых бактериях содержится больше пристана, сквалена и близких к ним изопреноидных углеводов, чем углеводов с прямой цепью. Такая же картина наблюдается и в липидах, выделенных из зоопланктона. Содержание пристана и сквалена в них более чем в 50 раз превышает концентрации углеводов с прямой цепью.

В результате деятельности бактерий состав органического вещества претерпевает частичную трансформацию, однако это не приводит к серьезному сдвигу в уровне преобладания нечетных молекул над четными среди углеводов, синтезированных биохимическим путем. Как будет показано ниже, этот феномен не только может служить в качестве важного биологического маркера, но также является важным показателем в характеристике нефтематеринских пород. Сравнение современного лесного хвоща (*Equisetum brongniarti*) с древней его формой, захороненной в триасовых отложениях (возраст $2 \cdot 10^8$ лет), продемонстрировало устойчивость во времени фактора преобладания нечетных молекул [351]. Как в современных, так и в ископаемых хвощах доминировали углеводороды C23, C25, C27 и C29. Более того, почти идентичными являются соотношения этих углеводов в живущих ныне и ископаемых растениях.

Как полагают, биосинтез этих нечетных соединений осуществляется за счет цепей четных жирных кислот. Ацетатный строительный блок (рис. 4-8) — ацетилкоэнзим А, от которого лежит прямой путь к изопентенилпирофосфату и разнообразным терпенам, — является одновременно исходным материалом для биосинтеза жирных кислот. С помощью особого фермента, жирнокислотной синтетазы, две ацетильные группы ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) сближаются друг с другом линейно, образуя цепи жирных кислот с четным числом атомов углерода. Последующее декарбок-силирование (потеря CO_2) приводит к образованию молекул углеводов с нечетным числом атомов углерода, получивших широкое распространение в природе. Длина цепи контролируется

Глава 4 340

[illegible]

<i>Rhodymenia palmata</i>	1		99																
<i>Polysiphonia urceolata</i>			96		(3)														
<i>Coelastrum microsporum</i>			100																
<i>Scenedesmus quadricauda</i>			26		7								(43)						
<i>Tetrahedron sp.</i>	1		30			40		3	20		(6)								
<i>Anacystis nidulans</i>	23	8	44 (20)	2															
<i>Anacystis montana</i>			12			(9)		(8)		(15)	(4)	(38)							

Растения, обитающие в солонатоводных и морских прибрежных обстановках (травы)

<i>Ruppia</i>										8	1	22	2	51	2	13		1
<i>Diplanthera</i>				16	4	12	2	3	1	16	1	20	1	13	1	8	1	
<i>Syringodium</i>				6	1	4		20	2	44	1	7		3	1	5	1	5
<i>Halophila</i>						14	4	23	1	20	2	36						
<i>Thalassia</i>				9	1	11	2	34	4	26	3	6	1	3				

При.чечание. Приведенные значения представляют собой проценты общего содержания углеводов с неразветвленной цепью. Значения меньше 1% не показаны. Содержания насыщенных парафинов даны цифрами вне скобок, олефинов — цифрами в скобках. Концентрации углеводов в сухом веществе водорослей колеблются от 10 до 500 млн⁻¹ при сред- нем содержании около 200 млн-1. *Tribonema aequale* — единственная пресноводная водоросль из упомянутых в таблице. *Ruppia* способна развиваться как в пресной, так и в соленой воде. Использованы работы Блумера и др. [65], Кларка и Блу- мера [104], Янгблуда и др. [676], Желпи и

Пчелиный воск									4		
Коровий навоз										1	2

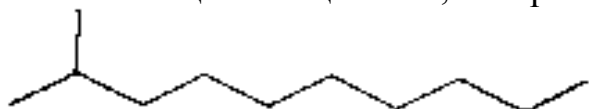
др. [222], Аттуэя и др. [26].

Распределение углеводов в бактериях и высших организмах

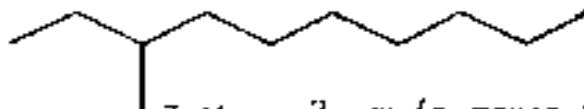
	Неразветвленные углеводороды (число атомов)										Изопреноидные		
	26	27	28	29	30	31	32	33	34.	35	Прист	Фит	Сквален
Нефотосинтезирующие													
E. coli P.3 shermanii 13 Clostridium acidurici		3 11	5	1	1						47 2 1	1 1	
Фотосинтезирующие бактерии													
Vibrio marinus Rhodopseudomonas spheroides Chlorofruium sulfur- bacteria	13 1	2									10	1	(95) (93)
Высшие организмы и тона											10*		(140)
Пчелиный воск Коровий навоз	1 2	30 8	1 4	17 18	1 5	19 27	2 5	16 22	2	4			

Примечание. Содержания приведены в процентах общей концентрации углеводов. Исключение представляет зоопланктон, в котором содержания показаны в частях на миллион. Содержания олефинов приведены в скобках. Концентрации углеводов в бактериях меняются в пределах от 100 до 400 млн-1 на сухой вес клеток. Используются данные Хана и Калвина [252], Оро и др. [452], Блумера [62] и обзора, составленного Кларком [103].

Изо- и антеизопарафины. Другой особенностью синтезированных биохимическим путем углеводов является преобладание 2- и 3-метилзамещенных цепочек, которые получили название изо- и антеизоалканов.



2-Метилдекан (изо- C_{11})



3-Метилдекан (антеизо- C_{11})

К настоящему времени еще не проведены достаточно детальные исследования парафинов растительного происхождения, которые позволили бы выявить те многие тысячи структурных изомеров, существование которых теоретически возможно. Например, несомненно установлены только три биологически синтезируемых алкана, отвечающие формуле $C_{31}H_{64}$. Это нормальный алкан, 2-метилалкан и 3-метилалкан, содержания которых убывают в той последовательности, в которой они перечислены. Теоретически возможно существование более миллиона различных алканов $C_{31}H_{64}$. Биосинтетические изопарафины представлены преимущественно 2- и 3-метилалканами, типичными для углеводородного спектра живых организмов, более простого в сравнении с обширным набором углеводов в древних осадках.

В наземных растениях количество изо- и антеизопарафинов обычно уступает количеству нормальных парафинов, а во многих морских организмах они вообще отсутствуют. В табл. 4-7 показано относительное распределение н-, изо- и антеизопарафинов в листьях табака. Как в турецком, так и в брайтском сорте табака отчетливо выражено преобладание нечетных форм нормальных

Т а б л и ц а 4-7

Состав и содержание парафиновых углеводородов в листьях табака по Молду и др. [428]

Сорт табака	Тип углеводородов	Число атомов углерода в молекуле										Общее содержание
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
Турецкий	н и а	1	1	9	2	8	6	23	7	13		70
						2	5	7	9	5		14
											2	16
												100
Брайтский	н и а	2	1	6	2	6	3	25	4	7		56
						3	7	14	11	6		23
											3	21
												100

парафинов. Среди соответствующих парафинов

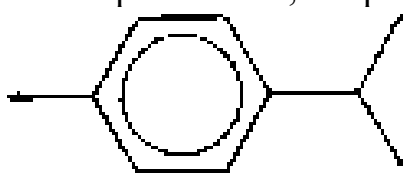
Примечание. Значения относительных содержаний округлены до целых чисел. н — нормальные парафины, и — изопарафины, а — антеизопарафины. В высушенных листьях табака содержится 2000—2800 млн-1 углеводородов. Углеводороды, имеющие менее 25 атомов углерода в цепи, составляют не более 0,5 % общего содержания. В небольшом количестве присутствуют олефины (неофитадиен).

8*

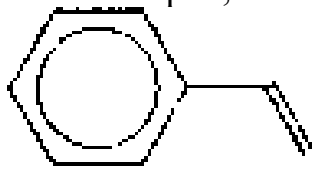
с разветвленной цепью к изоформам принадлежат только молекулы с нечетным числом атомов углерода, а антеизопроизводные представлены только молекулами с четным числом атомов углерода. 2- и 3-метилпарафины встречаются почти в одинаковых количествах. Сумма тех и других составляет от 30 до 44 % общего содержания парафинов (если речь идет о табачных листьях). Изо- и антеизопарафины были обнаружены также в лепестках роз, в шерсти и в воске сахарного тростника. Они, вероятно, присутствуют в составе восков большинства наземных растений.

Несколько парафинов с разветвленной структурой средней сложности оказалось в числе основных углеводородов, обнаруженных у морских растений. К ним относятся 7-метил- и 8-метилгептадекан у *Nostoc muscorum* (14%) и *Lyngbya lager- hairnii* (9 % общего содержания алканов) [537]. Эти же самые углеводороды были встречены другими исследователями в других растениях. Остальные углеводороды, присутствующие у названных выше растений, были представлены парафинами с прямой цепью: у *Nostoc* — 83 % C₁₇, 1 % C₁₆, 1 % C₁₅, у *Lyngbya* — 85 % C₁₇, 3 % C₁₆, 1 % C₁₅.

Ароматические углеводороды. Большая часть ароматических колец в природе связана с лигнинными структурами, но отчасти также с эфирными маслами и пигментами. В большинстве своем они содержат атомы кислорода, хотя некоторые из них, например α -цимол и стирол, являются углеводородами.



п-Цимол



Стирол

α -Цимол содержится в тимьяновом, эвкалиптовом и тминном маслах, стирол же обнаружен в составе бальзама стиракса. Свободные ароматические углеводороды встречаются редко, возможно, потому, что большинство ароматических веществ токсично для живых организмов. Ни одно из наиболее распространенных ароматических соединений нефти — бензол, толуол, ксилолы и нафталин — не установлено в свободном состоянии в живых тканях, хотя они могут образовываться при трансформации встречающихся в природе веществ и были выделены из осадков.

У многих представителей растительного и животного мира в виде следов идентифицированы полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Желтые и увядшие части растений способны содержать их в количестве до 100 мкг/кг, или 0,1 млн-1. Опубликованы данные, свидетельствующие о том, что водоросль *Chlorella vulgaris*, которую выращивали в среде, содержащей меченую ¹⁴C уксусную кислоту, синтезировала канцерогенные соединения, 3,4-бензпирен и другие ПАУ [258]. По количеству усвоенного ¹⁴C было установлено, что синтезировалось до 10 мкг ПАУ на 1 кг сухого веса растения. Рядом исследователей был отмечен синтез растениями и различными бактериями полициклических ароматических углеводородов, присутствовавших, впрочем, в следовых количествах. Есть, однако, указания, что в некоторых случаях имело место накопление ПАУ в процессе жизнедеятельности, а отнюдь не их синтез. Такие ПАУ, как 3,4-бензпирен, являются обычными компонентами образцов почв, отобранных в районах с неразвитой промышленностью [61]. Причиной их распространения считают лесные пожары.

ДИАГЕНЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

После гибели живых существ слагающее их органическое вещество подвергается разнообразным воздействиям: микробному, которое приводит, например, к образованию анаэробами метана, и чисто физическому или химическому, например дегидратации и окислению. Под совокупным действием агентов выветривания и микробов большая часть органического вещества превращается либо в газы, которые рассеиваются в атмосфере, либо в растворимые соединения, которые выносятся грунтовыми водами. В обстановке высокой гидродинамической активности и насыщения кислородом водной среды ^{Глава 4} некоторая ³⁴⁸ часть материала потребляется бентосными организмами-фильтраторами и животными, зарывающимися в осадки. Существуют, однако, обстановки, в которых сохраняется необычно большое количество органического вещества в осадках. Это озера с застойным режимом и частично изолированные водоемы, где, как в Черном море, в придонных водах господствуют сильно восстановительные условия. В таких обстановках содержание органического вещества в осадках часто превышает 15%. На другом конце ряда находятся красные глины абиссальных равнин океана, накопление которых происходит с низкой скоростью в аэробной среде и при слабом поступлении органического вещества. В результате содержание последнего в осадке не достигает и 0,1-%.

Впрочем, большинство обстановок, с которыми связано накопление потенциально нефтематеринских отложений, не принадлежит к разряду крайних случаев. Нефть генерируется за счет органического вещества, отложенного в субаквальной среде осадочных бассейнов в аэробных условиях. Анаэробная среда, которая господствует у поверхности лишь на локальных участках, устанавливается почти повсеместно под слоем отложений мощностью всего несколько сантиметров. Преимущественно сохраняются более устойчивые формы органического вещества, прежде всего материал гумусовой природы, смолы, воски и липиды. Содержание органического углерода в осадках, которые слагают потенциально нефтематеринские горизонты, в общем колеблется от 0,5 до 5 % при среднем содержании около 1,5 %.

Детальное изучение органических структур в осадках и нефти, проведенное в последние годы, сделало возможным познание некоторых механизмов образования нефти и тех условий, в которых оно происходит. Вкратце весь процесс можно суммировать следующим образом: простой углеводородный спектр, характерный для живых организмов, трансформируется в сложный спектр нефти в результате образования при диаге* незе широкой гаммы углеводородов — производных первичных биологических структур, а также поступления огромного количества углеводородов, возникших в процессе термического преобразования глубоко захороненного органического вещества. Наибольшее количество нефтяных углеводородов образуется за счет последнего в недрах, прогретых до температур примерно от 60 до 150°C.

Например, единственным порфирином, синтезируемым в значительном количестве живыми организмами, является хлорофилл. По мере того как хлорофилл погружается вместе с вмещающими осадками на все большие глубины, он теряет фитоль- ную цепь. Зеленые хлорины превращаются в красные порфирины, которые представлены весьма широкой гаммой производ-

ных. В древних осадках содержатся тысячи порфиринов, производных молекул хлорофилла. Из простой фитольной цепочки, находящейся в молекуле хлорофилла, образуются пристан, фитан и различные производные близкого строения, которые идентифицированы в составе осадков и нефти. Относительно простой набор углеводов, характерный для водорослей (три или четыре углеводорода), постепенно усложняется после захоронения в процессе диагенеза. Наконец, с повышением температуры на больших глубинах в условиях термолиза и термокатализа начинается деструкция органического матрикса (керогена) и образуются сотни углеводородов, которые разбавляют исходную смесь биогенных углеводородов. Наиболее важным фактором генезиса нефти следует считать термическую историю нефтематеринских пород.

Диагенез (рис. 4-9) представляет собой процесс биологического, физического и химического преобразования органических остатков, завершающийся до того, как начнет проявляться отчетливо выраженное температурное воздействие. Диагенез соответствует интервалу глубин, где температура слишком низка, чтобы вызывать существенную деструкцию молекул биополимеров. Органическое вещество осадков первоначально представлено биополимерами, унаследованными от живых существ: углеводами, белками, липидами, лигнином и такими соединениями, как хитин, воски, смолы, гликозиды, пигменты, жиры и эфирные масла. Существенную часть этого материала поедают зарывающиеся в ил организмы. Часть соединений образует комплексы с минеральными компонентами, в то время как определенные вещества подвергаются воздействию микробов. Последние с помощью ферментов разлагают биополимеры на слагающие их мономеры. Некоторые биомономеры не вступают в дальнейшие реакции. Другие конденсируются с образованием сложных высокомолекулярных геополимеров, являющихся предшественниками керогена. При диагенезе эта сложная смесь мономеров, гео- и биополимеров испытывает низкотемпературные трансформации, протекающие с потерей O, N и S, в результате чего образуются более углеродистые соединения. Принятый в этой книге диапазон реакций диагенеза отвечает слою от поверхности до глубин с температурами примерно 50 °C.

Процесс изменения органического вещества под воздействием возрастающей температуры называется катагенезом.

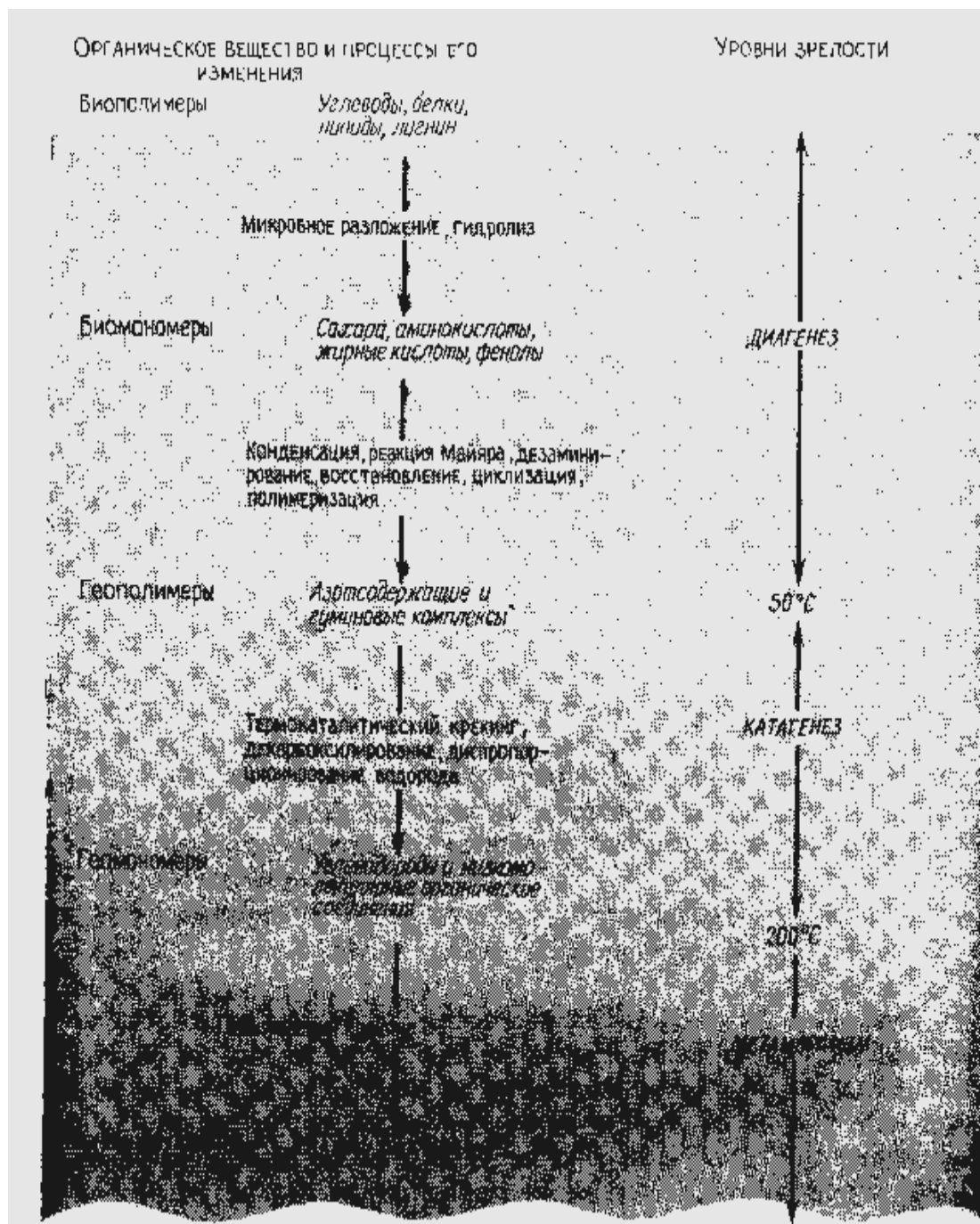


Рис. 4-9. Изменение органического вещества в природе. Большая часть нефти и газа образуется при катагенезе.

Повышение температуры при погружении составляет примерно 2—5 °C на 100 м. Линейное повышение температуры вызывает увеличение в логарифмической прогрессии скорости многих реакций, приводящих в конечном итоге к образованию нефти. Повышение температуры способствует также повышению растворимости определенной части органических соединений, содержащихся в осадочных породах. Кроме того, облегчается переход твердых веществ в жидкое состояние, а жидкостей в газы, что увеличивает их способность к

миграции. В этой книге за зону катагенеза принят диапазон температур примерно от 50 до 200°C. Более высокие температуры, при которых все органическое вещество в конечном итоге превращается в метан и графит, характерны для метаморфизма.

Следует подчеркнуть, что переходы от диагенеза к катагенезу и от катагенеза к метаморфизму постепенны и отвечают определенным температурным диапазонам, а не изотермам.

Генезис, содержание и состав органического вещества в осадках. Количество органического вещества, сохраняющегося в осадках, меняется в очень широких пределах в зависимости от биопродуктивности и обстановки накопления материала. Во внутриконтинентальных пустынных областях практически все органическое вещество превращается в углекислый газ и воду, за исключением костей млекопитающих и части высокомолекулярных восков и смол растительного происхождения. Им эквивалентны биологические пустыни в океане — абиссальные равнины, отличающиеся низкой биопродуктивностью и малыми скоростями осадконакопления, где аккумулируются красные глины и карбонатные илы, содержащие органический материал лишь в следовых количествах. Результаты исследования сотен образцов керна, характеризующих абиссальные районы, показали, что средние содержания органического углерода здесь не превышают 0,05 % (предварительный отчет по проекту глубоководного бурения DSDP, 1971—1978).

Следующими по уровню фоссилизации органического вещества являются прибрежные зоны моря, характеризующиеся высокой гидродинамической активностью. Значительная биопродуктивность этих зон реализуется на фоне активности течений и высоких концентраций кислорода в воде, что приводит к интенсификации процессов биологической и химической деструкции органического вещества. В крупнозернистых песках содержания Сорг редко превышают 0,5 %, обычно же они близки к 0,2 %. Уровень сохранности органического вещества зачастую возрастает при переходе от осадков, развитых в зонах высокой гидродинамической активности, к осадкам, которые менее подвержены воздействию волн и течений (от песков к илам). Во внутриконтинентальных морях, к каковым относится Каспийское море, и других изолированных водоемах, например в озере Маракайбо, наиболее высокие концентрации органического вещества наблюдаются в тонкозернистых осадках, а наименьшие — в крупнозернистых разностях отложений.

Возрастание содержания органического вещества по мере уменьшения размерности частиц осадка — впервые было отмечено

Траском и др. [619] в районе заповедника Чаннел-Айлендс в Калифорнии. Было обнаружено, что глины со средним размером частиц менее 5 мкм по содержанию органического вещества в 2 раза превосходили алевритовые илы, сложенные частицами размером от 5 до 50 мкм, и в 4 раза — тонкозернистые пески медианного размера частиц от 50 до 250 мкм. Горская [236], изучавшая современные кластические осадки, установила в них следующие содержания органического вещества (в вес. %): в песках — 0,77, в алевритовых илах — 1,2, в глинистых илах — 1,8. Позднее Эмери [185] показал, что шельфовые и пляжевые осадки южной Калифорнии, сложенные частицами, медианный

размер которых превышает 100 мкм, содержат менее 0,2 % Сорг, тогда как тонкие осадки с диаметром частиц от 3 до 9 мкм, накапливавшиеся в удаленных от берега частях бассейна, характеризуются содержаниями органического углерода в пределах 5—9%. Бордовский [73] описывает несколько примеров возрастания концентрации органического углерода по мере уменьшения размерности частиц осадка. Так, в Беринговом море наблюдалось постепенное увеличение содержания органического углерода в алевритовых илах по мере уменьшения диаметра слагающих их частиц. В своей работе Бордовский приводит данные Страхова и других исследователей, показавших, что накопление органического вещества в осадках во многом определяется геоморфологическими особенностями осадочного бассейна: его размерами, распределением глубин и рельефом дна.

В прибрежных зонах, отличающихся низкой гидродинамической активностью, и во внутриконтинентальных осадочных бассейнах, где накапливаются тонкозернистые глинистые карбонатные илы, содержание органического материала обычно меняется от 0,5 до 5 %, т. е. в тех пределах, которые характерны для большинства нефтематеринских отложений. Таким образом, мелководные внутриконтинентальные моря, узкие морские проливы, располагающиеся между континентами, а также участки со спокойным режимом осадконакопления представляют собой типичные обстановки формирования нефтематеринских толщ.

В районах, где воды лишены кислорода, а микробная активность подавлена, большое количество органического вещества сохраняется. В осадках изолированных водоемов с застойным водным режимом отмечались концентрации органического углерода, превышающие 10%. К таким водоемам принадлежат фьорды Норвегии и Черное море, придонные воды которых заражены сероводородом, что исключает жизнедеятельность любых микроорганизмов, кроме анаэробов, к каковым относятся сульфатредуцирующие бактерии. Отсутствие кислорода существенно снижает масштаб разложения пщщ'тна, сводя его лишь к восстановительным реакциям. Отрп шпионит же действие сероводорода убивает любую биоту, мигрирующую в эту зону. В застойных озерах, к которым относится озеро Киву в Африкё, в донных осадках также накапливаются значительные количества органического вещества.

Наиболее высокий уровень аккумуляции органического материала характерен для прибрежных болот в зонах с богатой растительностью. Концентрация огромного количества растительных остатков на прибрежных пресно- и солоноватоводных болотистых равнинах с застойным режимом приводит к падению рН до 4—3,5. Микробная активность в этих условиях настолько низка, что скорость отложения органического материала превышает скорость микробного разложения. В результате образуются горизонты торфяников, которые сложены почти чистым органическим веществом. При достаточно длительном сохранении равновесия между скоростью осадконакопления, дренажем и прогибанием, болотные торфяники могут достичь значительной мощности. По оценке Мюллера [435], в тропической зоне Калимантана за 4000 лет сформировалась 12-метровая толща торфа (что эквивалентно метровому

пласту каменного угля). В том случае, если болота образуют непрерывную полосу вдоль побережья в эпоху регрессии моря, торфяники покрывают огромные площади.

В обстановках болот или застойных участков озер, когда аккумулируются споры и смолы растительного происхождения, а также остатки водорослей и планктон, образуются специфические формы органического вещества. В этом случае накапливается обводненный органогенный ил, получивший название сапропеля. Термин гиття употребляют для обозначения любого обогащенного органическим веществом осадка, накапливающегося в условиях свободного водообмена. Под сапропелями же понимают образования, возникшие в условиях низкого содержания в воде кислорода или полного его отсутствия. Основными компонентами сапропеля являются разносимые ветром или водой споры и остатки водорослей, развивающихся в поверхностном слое воды. При захоронении на большие глубины сапропель трансформируется в кеннели и богхеды.

Как видно из табл. 4-8, районы открытого океана в общем характеризуются меньшим содержанием органического вещества, чем внутренние, эпиконтинентальные моря и прибрежные зоны океана. В таблице представлены средние содержания органического углерода по данным изучения нескольких сотен образцов глубоководных осадков. Для районов Черного моря и желоба Кариакто приведены пределы колебаний содержания органического вещества. В прибрежных областях и зонах апвеллинга сосредоточено свыше 90 % биомассы океана, однако, когда мы говорим о содержании органического углерода в океанических осадках, масштабы продукции органического вещества менее важны, чем условия его сохранения. Демезон и Мур [14] отметили, что важнейшим фактором, определяющим содержание органического вещества в осадках, является присутствие или отсутствие растворенного в воде кислорода. Уровень фоссилизации достигает наивысших значений там, где слой кислородного минимума, образующегося в водной толще, простирается до береговой линии, как это имеет место у побережья Перу, Намибии, Аравийского полуострова и Индии.

Таблица 4-8

Концентрация органического углерода в океанических осадках

Район	Сорг' вес-%
Северная Атлантика	0,1
Южная Атлантика	0,1
Северо-восточная часть Тихого океана	0,1
Северо-западная часть Тихого океана	0,1
Район Алеутских островов	0,5
Панамская котловина	0,4
Западная континентальная окраина США	0,6
Аравийское море	0,6
Желоб Кариакто	0,6-5

В тех зонах апвеллинга, где отсутствуют анакисические условия, т. е. в воде присутствует растворенный кислород, как, например, на шельфе Ньюфаундленда и Гвианы, условия для накопления органического вещества в осадках малоблагоприятны.

По данным Успенского [622], в осадках fossilизируется 0,8 % первичной продукции органического вещества: в шельфовых районах—1,04%, на континентальном склоне — 0,37%, а в абиссальных областях океана — 0,06%. По данным Дацко [132], в Каспийском море коэффициент fossilизации достигает 0,6 %. Эмери [185] также оценил уровень сохранения органического материала, который продуцируется на континентальной окраине южной Калифорнии, в 0,6% (табл. 4-9).

В целом широкие пределы колебаний содержания органического углерода в современных осадках можно объяснить» взаимодействием трех факторов: скорости аккумуляции органического и минерального вещества, содержания кислорода и уровня биологической активности.

Таблица 4-9

Тип организмов	Ежегодная продукция (сухой вес), 103 т/1000 км ²	
	Каспийское море	Окраина южной Калифорнии
Фитопланктон	460	560
Зоопланктон	34	44
Бентос	41	19
Рыбы	2	1,3
Захороняется в осадках (0,6 % всей продукции)	3,2	3,8“

Для Каспийского моря использованы данные Дацко [132], для окраины южной Калифорнии — данные Эмери [185].

Источником органического вещества осадков являются органические соединения, синтезированные как в море, так и на суше. Масса фито- и зоопланктона составляет свыше 95 % биомассы океана. Главными продуцентами органического материала среди организмов фитопланктона являются: одноклеточные диатомовые водоросли с кремневым панцирем, которые распространены главным образом в умеренных и холодных Климатических зонах; перидиней с панцирем из альгулозы, живущие в теплых водах; наконец, кокколитофорида — одноклеточные растения с карбонатным скелетом, которые особенно распространены в теплых морях. Первичными потребителями фитопланктона являются небольшие травоядные организмы

зоопланктона, в качестве типичных представителей можно назвать копепод. Сами они служат пищей для более крупных плотоядных животных зоопланктона, а также для рыб — третьего звена в пищевой цепи моря. К этому морскому источнику часто добавляются значительные количества наземного органического вещества. Поступающий с континентов с речным и подводным стоком и при плоскостном смыве растительный, в том числе переотложенный, детрит, а также споры, пыльца и другие органические остатки, которые переносятся ветром,— все это может существенно изменить исходный состав морского углеродистого материала. Достигающие морского дна органические остатки перерабатываются бентосными организмами и бактериями, которые приносят в осадки продукты своей жизнедеятельности.

Установить органическое вещество морского и наземного происхождения можно по спектру нормальных парафинов. Как уже указывалось выше, наземные растения синтезируют преимущественно к-парафины C27, C29 и C31, тогда как морские организмы— другие гомологи: C15, C17 и C19. Прибрежно-морские осадки почти всегда содержат смешанное, морское и наземное органическое вещество, как на это указывает присутствие обеих этих групп углеводородов. В осадках Баффинова залива и у острова Арбор (побережье Мексиканского залива) был установлен бимодальный тип распределения парафинов [537] с двумя максимумами, которые отвечают углеводородам, имеющим длину цепи, характерную для соединений, синтезируемых морскими и наземными организмами.

Органическое вещество океанических осадков обычно обогащено изотопом ¹³C по сравнению с речными отложениями [295]. По мнению Дойзера и Дегенса [147], это связано со сравнительно высоким уровнем потребления CO₂, бедного изотопом ¹³C, организмами, которые живут в более кислых речных и озерных водах. В щелочной океанической среде усваивается в основном HCO₃⁻.

Состав органического вещества современных осадков меняется в широких пределах в зависимости от его источника и обстановки осадконакопления. На рис. 4-10 показано соотношение основных групп соединений (содержания которых были ранее приведены в табл. 4-2) в органической части современных осадков и наземных организмов. Данные, использованные при составлении этого рисунка, заимствованы у Траска и др. [619], Шабаровой [538] и Дегенса с соавторами [140]. Наибольшее отличие вещества живых организмов от органического материала современных осадков заключается в резком уменьшении содержания углеводов при одновременном увеличении роли лигнин-гумусовых комплексов и азотсодержащих соединений. Как говорилось выше, эти изменения связаны с микробной активностью и химическими превращениями, заключающимися в гидролизе части органического материала до сахаров и других простых соединений, которые затем полимеризуются с образованием лигнин-гуминовых и азотистых соединений, являющихся предшественниками керогена. Согласно Дегенсу и др. [140], органическое вещество карбонатных илов, например тех, которые развиты во Флоридском заливе, близко по составу к органическим комплексам, содержащимся в матриксе карбонатных раковин морских организмов: в нем много азотистых

компонентов и мало углеводов и гуминовых веществ. Терриген- ные
 кластические илы из впадины Сан-Диего и Каспийского моря, напротив,
 отличаются высоким содержанием лигнин-гу- мусовых компонентов.
 Гуминовые вещества, составляющие суиц'тпеиную часть органического
 материала континентальных и прибрежно-мор

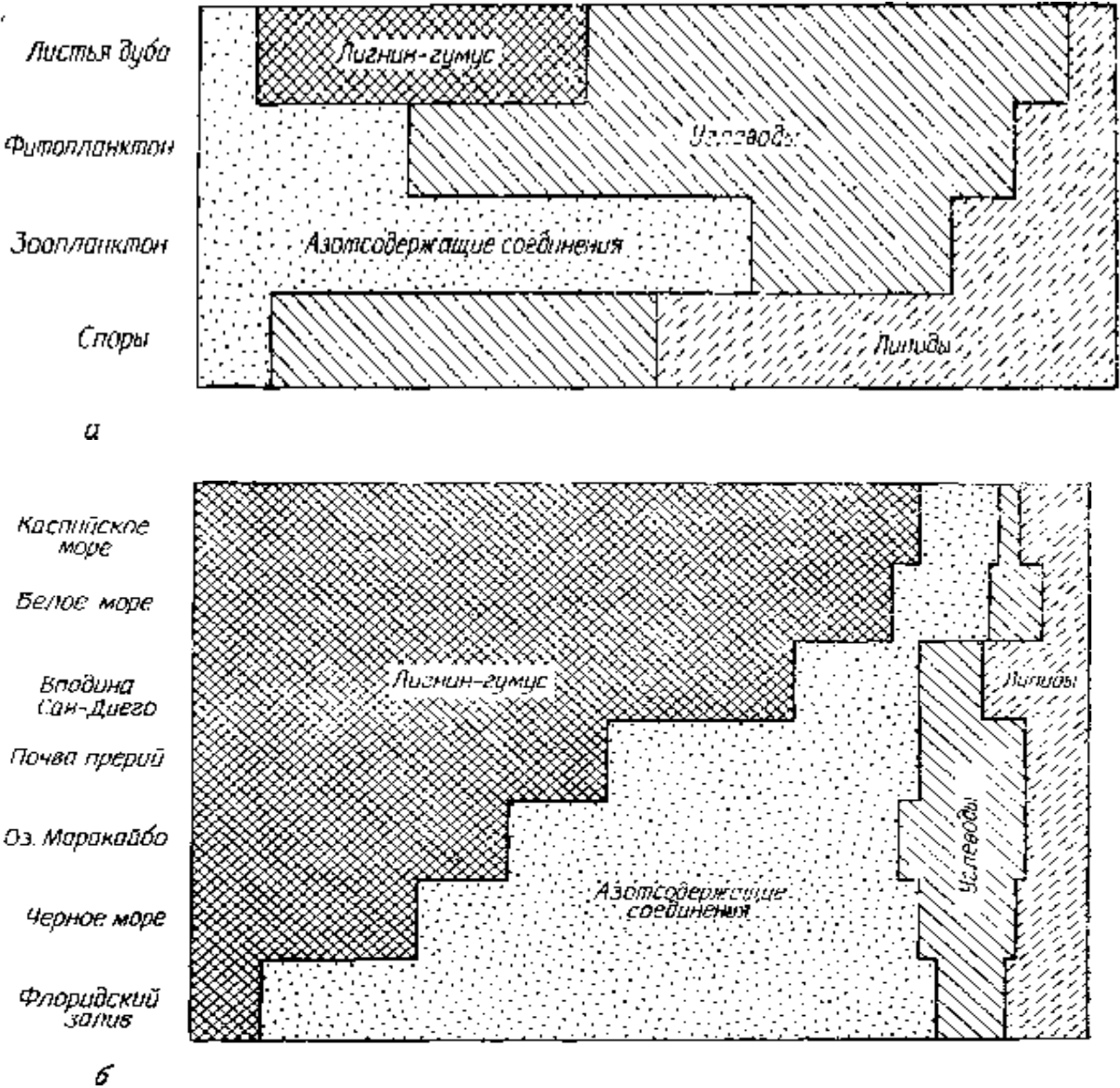


Рис. 4-10. Состав органического вещества организмов (а) и осадков (б).

ских отложений, окрашены в желтый или коричневый цвета и являются высокомолекулярными полимерами, которые не встречаются в живых организмах. Это навело на мысль, что гумус возник за счет разрушения лигнинов. Однако теперь известно, что он формируется в процессе распада почти любых компонентов растений. Различия в составе гуминовых соединений отражают разнообразие исходных продуктов. Поэтому гумус, накапливающийся в болотах и на соляных маршах, должен иметь более конденсированную, ^{глава 4} ³⁵⁷ ароматическую структуру, унаследованную от лигнина, по сравнению с гуминовыми соединениями осадков открытого моря, которые возникли за счет остатков морской растительности, например водорослей, не содержащих лигнина. Это различие установил Бордовский [73], отметивший, что гуминовые кислоты в донных осадках Берингова моря характеризуются атомным отношением водорода к углероду, равным 1,4, тогда как в гуминовых кислотах почв это отношение имеет значение 0,6—1,0. Низкие величины отношения водорода к углероду указывают на большое содержание спаянных в единую структуру нафтеновых и ароматических колец. Для сравнения скажем, что отношение Н/С для угля меняется в тех же пределах, что и для гуминовых кислот почв, тогда как для нефти оно равно 1,85.

Кононова [353] опубликовала прекрасную работу, в которой рассматривается органическое вещество почв, а также методы выделения и исследования гумусовых веществ. Основными фракциями в их составе являются: нерастворимые в щелочи гумины; растворимые в щелочи, но нерастворимые в кислотах гуминовые кислоты, а также фульвокислоты, которые растворяются как в щелочи, так и в кислоте.

Карбонатные осадки, формирующиеся в морской обстановке, содержат намного меньше гумусовых соединений, чем глинистые илы, так как в них поступает меньше сносимого с суши органического вещества. Концентрации битумоидов и углеводородов в современных осадках в общем зависят от содержания органического углерода. Для них характерны значительные колебания, которые обусловлены соотношением между гумусовым (с низким содержанием водорода) и сапропелевым (с высоким содержанием водорода) компонентами органического материала. Геохимики под битумоидами понимают все соединения, которые экстрагируются из породы растворителями жиров, такими, как бензол и хлороформ. Так как применение различных растворителей и методов экстракции неминуемо приводит к выделению различных количеств битумоидов, то битуминозность породы нельзя считать надежным количественным показателем. Сравнение пород по этому признаку носит относительный характер. Более полезным для сопоставления является количественное определение углеводородов в экстрактах (в битумоидах) с помощью жидкостной хроматографии.

В табл. 4-10 приведены результаты исследования парафинов, ароматических углеводородов и (N, S, O)-соединений, которые входят в состав битумоидов из некоторых типов современных осадков. Так как в процессе анализа теряются низкомолекулярные компоненты, приводимые в таблице содержания относятся к углеводородам ряда C_{15} — C_{40} . Содержание органического

углерода, заключенного в образцах исследованных осадков, варьировало от 0,5 до 13%. При пересчете на одинаковое содержание органического вещества концентрации углеводов также оказываются одного порядка.

С глубиной содержание растворимых (N, S, O)-соединений в современных осадках обычно снижается: с одной стороны, из-за образования более сложных комплексов, становящихся частью нерастворимого керогена, с другой — вследствие разрушения (N, S, O)-структур, которое сопровождается выделением соответственно H_2O , NH_4 и H_2S . Если в осадке, например в глинах, присутствуют тяжелые металлы, то образуются сульфиды. В карбонатных осадках, зачастую резко обедненных металлами, образуется H_2S . Понижение содержания (N, S, O)-соединений с глубиной совершенно очевидно по крайней мере для трех районов (табл. 4-10)—желоба Кариако, острова Гранде и скважины 280 A DSDP.

Глава 4 358

Таблица 4-10

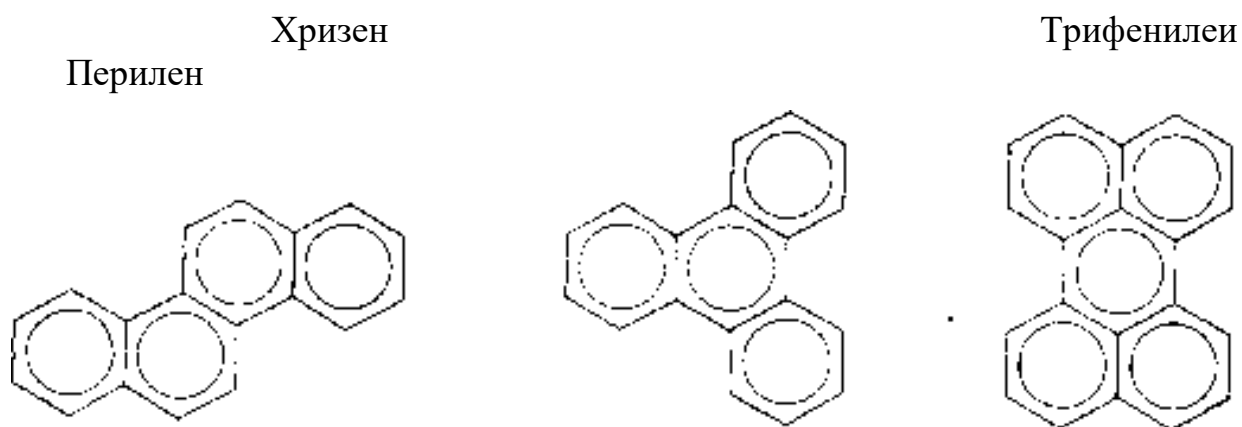
Содержание углеводов C_{15+} , а также (N, S, O)-соединений в современных осадках (в мкг на 1 г осадка)

	Глубина, м	Парафиновы е	Ароматическ ие	(N, S, O)- соединения
Восточная часть Черного моря	1	3	31	649
Западная часть Черного моря	1	1	35	635
Впадина Санта-Крус, Калифорния	1	10	18	480
Оз. Норт-Кукинг, Канада	0,1	22	51	662
Желоб Кариако, Венесуэла	4	12	10	552
Желоб Кариако, Венесуэла	85	8	12	173
О. Гранде, Мексиканский залив	1	19	6	285
О. Гранде, Мексиканский залив	33	56	14	152

Скв. 280A DSDP, Тасмания	109	55	6	1214
То же	203	133	17	1275
„	400	34	51	444
»	443	18	40	436
„	551	16	39	521
Скв. 189 DSDP, Берингово море	84	20	36	352
Скв. 232 DSDP, Красное	138	8	22	239

Примечание. Все концентрации даны в пересчете на одинаковое содержание органического углерода $C_{org}=1\%$.

Углеводороды C_{15+} , которые повсеместно присутствуют в современных морских осадках, редко создают концентрации более 100 мкг/г при среднем содержании около 50 мкг/г. Среднее для 30 образцов современных кластических осадков по определению Ханта [290] составило 50 мкг/г; в карбонатных осадках оно составляет 75 мкг/г [221]. В древних тонкозернистых отложениях, например карбонатных, содержится 100 мкг/г, а в глинах—180 мкг/г углеводородов [635]. Разница объясняется образованием углеводородов при катагенезе. Однако это только часть генерированных на этом этапе углеводородов, так как определенное их количество ушло в крупнозернистые породы в процессе уплотнения осадков и миграции в виде растворов. По оценке Ханта [301], только 10% общего содержания углеводородов $C_{15}-C_{40}$ унаследовано от стадии диагенеза, тогда как 90 % образовалось при катагенезе. В почвах и современных осадках также в том или ином количестве содержится относительно инертное органическое вещество, отличающееся высокой степенью зрелости,— свидетельство того, что оно подверглось термальному воздействию при катагенезе. Часть этого материала представляет собой аллохтонное углеродистое вещество, высвободившееся в результате эрозии осадочных пород. Другая часть представлена обгорелыми остатками лесной и луговой растительности, погибшей вовремя пожаров. Блумер [63] показал, что картина распределения полициклических ароматических соединений в почвах и современных осадках аналогична той, которую получают при пиролизе древесины, однако отличается от распределения в продуктах сжигания топлива в печах и двигателях, а также в нефти. Полициклические ароматические соединения современных осадков представлены главным образом незамещенными молекулами и некоторым количеством алкилзамещенных молекул, которые аналогичны образующимся при пиролизе в диапазоне приблизительно от 400 до 800 °С. О присутствии в современных осадках незамещенных полициклических ароматических углеводородов, таких, как пирен, коронен (рис. 3-13), хризем, трифенилен и перилен, впервые сообщил Мейншейн [421]. Позже этот факт был подтвержден многими исследователями.



Некоторые полициклические ароматические углеводороды, например перилен, по-видимому, образуются при диагенезе. Концентрация перилена в ароматической фракции экстрактов, выделенных из осадков, обычно возрастает с различной скоростью при увеличении глубины захоронения. В осадках озера Вашингтон перилен образуется со скоростью около 4 мкг на 1 г осадка в 1000 лет [641]. Перилен является основным углеводородом в осадках многих озер на глубине более 1 м. Айзенштат [3] пришел к выводу, что перилен образуется из терригенного органического материала, так как он часто ассоциируется с компонентами наземного происхождения. Предшественниками перилена, как полагают, были нафтахиноны и дигидроксилперилен-хинон, обнаруженные в ряде организмов.

Изменения под воздействием микробных ферментов. Первые наиболее важные изменения органического вещества, отложившегося на морском дне, обусловлены жизнедеятельностью бактерий. Дно океанов и верхний слой почв на континентах (несколько сантиметров) населены микроорганизмами, которые разлагают и перерабатывают органическое вещество. Зобелл [690] утверждает, что бактериальная биомасса в верхней части слоя современных морских осадков и почв изменяется от 0 до 500 г/м³. После гибели растений и животных микроорганизмы разлагают отмершие ткани, используя при этом ферменты, способствующие перевариванию и окислению многих биоконпонентов. Когда имеющиеся запасы кислорода оказываются исчерпанными, в зоне разложения отмерших организмов устанавливаются анаэробные условия, благоприятные для развития микроорганизмов, вызывающих брожение. В осадках любого типа присутствуют как аэробные, так и анаэробные формы микроорганизмов, которые из неактивного состояния могут перейти в активное, как только появляются питательные вещества и происходят изменения в окружающей

среде. Каталитическое влияние микроорганизмов на химические превращения огромно. Их небольшие размеры (0,2—2 мкм в диаметре) способствуют тому, что они проникают в поры между песчаными и алевритовыми частицами. К тому же для них характерно более высокое соотношение поверхности к объему, чем у растений и животных, находящихся на более высокой ступени эволюционного развития. Это благоприятствует быстрому обмену веществ между клетками и окружающей средой. В благоприятной обстановке одна бактерия, делящаяся каждые 20 мин, способна за время немногим более 3 ч размножиться до более тысячи особей.

Глава 4 361

Активность микроорганизмов в значительной степени определяется обстановкой. E_h представляет собой меру окислительной или восстановительной способности данной химической системы. Эта способность определяется либо как положительная, либо как отрицательная и заключается в возможности принимать или отдавать электроны относительно стандартного водородного электрода. В осадках, содержащих кислород, E_h меняется от 0 до +400 мВ, тогда как для осадков с восстановительными условиями, в которых присутствует сероводород, характерны значения E_h от 0 до —400 мВ. Эмери [185] обнаружил, что во впадинах калифорнийского бордерленда, расположенных на удалении от берега, значения E_h поверхностных осадков обычно положительные. На глубине же немногим более 2 м значения E_h становятся равными нулю, а на еще больших глубинах от поверхности раздела вода—осадок опускаются до —300 мВ. При E_h , равном нулю, исчезает растворенный кислород и появляется сероводород. Положительные значения E_h обычно характерны для пластических осадков в обстановках, богатых кислородом, в то время как отрицательные значения E_h фиксируются в толще застойных вод и в не подвергающихся взмучиванию карбонатных илах. Очевидно, что аэробы размножаются в обстановках с положительным E_h , а анаэробы — при отрицательных E_h .

Зобелл подчеркивал [690], что бактериям требуются несвязанная вода, важнейшие минеральные соединения в растворенной форме, усваиваемый азот, связанный или свободный кислород, благоприятная температура и источник энергии. Бактерии остаются живыми и активными при температуре не ниже —10°C и не выше 105°C при давлении 1000 атм. Специализированные виды бактерий могут развиваться в диапазоне значений pH от до 11, но лучше всего они развиваются в интервале 6,5—8. Они могут размножаться как в пресной воде, так и в насыщенных солью растворах.

Несмотря на широкое распространение бактерий, их активность быстро падает с глубиной захоронения тонкозернистых осадков. На поверхности количество аэробов и анаэробов измеряется в миллионах на кубический сантиметр, тогда как на глубине немногим более 3 м они исчисляются уже сотнями.

Отмечалось [383], что аэробы исчезали в карбонатном иле Флоридского залива уже в слое осадка метровой мощности. В то же время в глинистом иле дельты Ориноко живые бактерии установлены в толще осадка до глубины около 50 м. Полагают, что подавление бактериальной флоры в карбонатных илах обусловлено сильно восстановительными условиями, при которых на глубинах около 1 км появляется сероводород. Ниже этого уровня могут существовать

только анаэробы. Как глубоко способны распространяться анаэробы в толще осадков, никогда не удавалось определить. Смит [559] утверждал, что в осадках Мексиканского залива на глубине приблизительно 140 м содержалось примерно 100 живых бактерий в 1 г осадка. До глубины 40 м осадочного разреза желоба Кариакто метановые бактерии еще способны образовывать метан.

С помощью ферментов микробы разлагают высокомолекулярные белки, углеводы и липиды на простые соединения, которые они способны ассимилировать. Часть из них бактерии используют на воссоздание клеточного материала, другая часть превращается в газ. К основным реакциям относится гидролиз целлюлозы до сахаров, белка до аминокислот и жиров до жирных кислот, осуществляемый соответственно сахаролитическими, протеолитическими и липолитическими бактериями. Кроме того, существует много других микроорганизмов, которые способны разлагать лигнин главным образом посредством окисления и диметилирования. Разложение лигнина относится к наиболее медленно протекающим реакциям частично из-за того, что продукты его распада не могут служить источником энергии для микроорганизмов, как, например, аминокислоты, сахара и глицерин, образующиеся при других реакциях.

■ Количество и сложность реакций, которые могут осуществлять микроорганизмы, просто удивительны. В процессе разложения лигнина микроорганизмы могут вызвать разрыв боковых цепей, декарбоксилирование, деметилирование, деметоксилирование, гидратацию и образование хинонов, которые затем способны давать димеры и полимеризоваться в гумины.

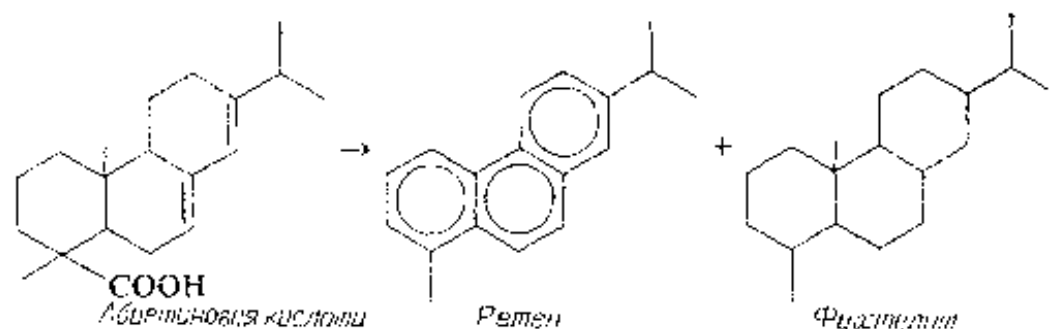
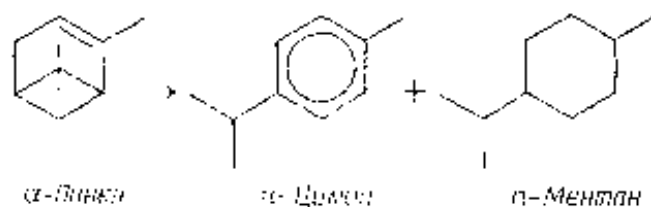
Некоторые виды микробов удаляют из аминокислот азот, а другие окисляют спирты до кетонов и кислот. Определенные виды бактерий продуцируют водород, а другие используют водород для восстановления органических соединений. При некоторых реакциях возникают нестабильные органические соединения, которые могут вступать в химические взаимодействия или усваиваются другими бактериями. Основными продуктами завершенных реакций в аэробных условиях являются вода, двуокись углерода, а также сульфат-, аммоний- и фосфатионы. В анаэробных условиях в качестве конечных продуктов выступают двуокись углерода, метан, водород, сероводород, вода, а также аммоний- и фосфатионы. Сероводород образуется как из сульфатионов, так и из серосодержащих аминокислот. Благодаря реакциям, которые сопровождаются удалением азота, серы, кислорода и фосфора либо в виде газов, либо в растворе, происходит концентрирование углерода и водорода — основных элементов нефти. Имеются свидетельства того, что микроорганизмы синтезируют в небольших количествах как парафиновые, так и циклические углеводороды C_{15}^+ , которые входят в их клеточную структуру. Лиймбах [382] опубликовал данные, указывающие на то, что тела отмерших микроорганизмов представляют собой существенную часть исходного органического материала, из которого генерируется нефть. Хотя значение микробов для процессов генезиса нефти еще полностью не выяснено, нет сомнений в том, что они оказывают сильнейшее влияние на преобразование

накапливающегося в осадках органического вещества, приближая его состав к составу нефти.

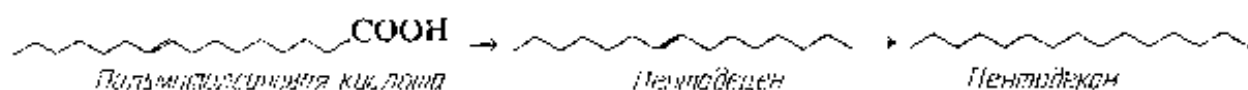
Химические изменения. Благодаря химическим реакциям, протекающим при диагенезе, в осадках образуется небольшое количество углеводородов нефтяного ряда. Некоторые реакции могут быть воссозданы в лаборатории в абиогенных условиях. Обычно их рассматривают как абиогенные реакции, хотя в природных условиях иногда трудно определить, чем катализируются реакции: ферментами или глинами. Имеются доказательства, что все типы реакций, показанные на рис. 4-11, могут происходить при диагенезе в диапазоне температур 50—60°C.

Процесс диспропорционирования водорода распадается на несколько реакций, протекающих между одинаковыми молекулами, в результате чего одни молекулы обедняются водородом, в то время как другие обогащаются им. Так, Скриган [552] показал, что основной компонент скипидара α -пинен постепенно превращается при фоссилизации древесных остатков в β -цимол и β -ментан. Молекулы α -пинена трансформируются в ароматические и нафтеновые углеводороды. Оба этих соединения содержатся в нефти. Превращение абиетиновой кислоты в ретен и фихтелит (рис. 4-11, а) наблюдалось Скриганом [553] в древесине торфяников для различных по длительности отрезков времени. Главным результатом этих реакций, вероятно, является ароматизация. Реакции декарбоксилирования и восстановления (рис. 4-11,б), приводят к превращению ненасыщенных жирных кислот в алканы. Пальмитолеиновая кислота, которая широко распространена в жирах морского происхождения, преобразуется в пентадецен посредством декарбоксилирования или в пентадекан при гидрогенизации. Пентадецен был идентифицирован в современных осадках желоба Кариакко [550], а пентадекан

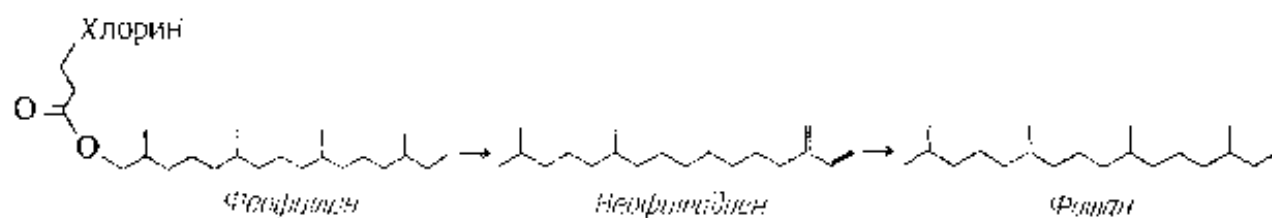
(a) Диспропорционирование водорода



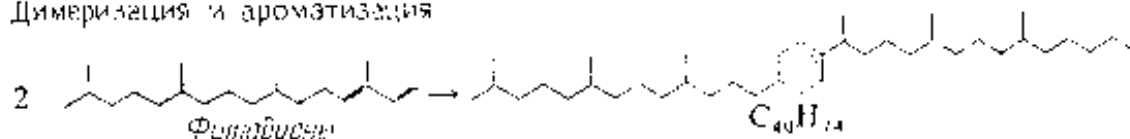
(a) Декарбоксилирование и восстановление



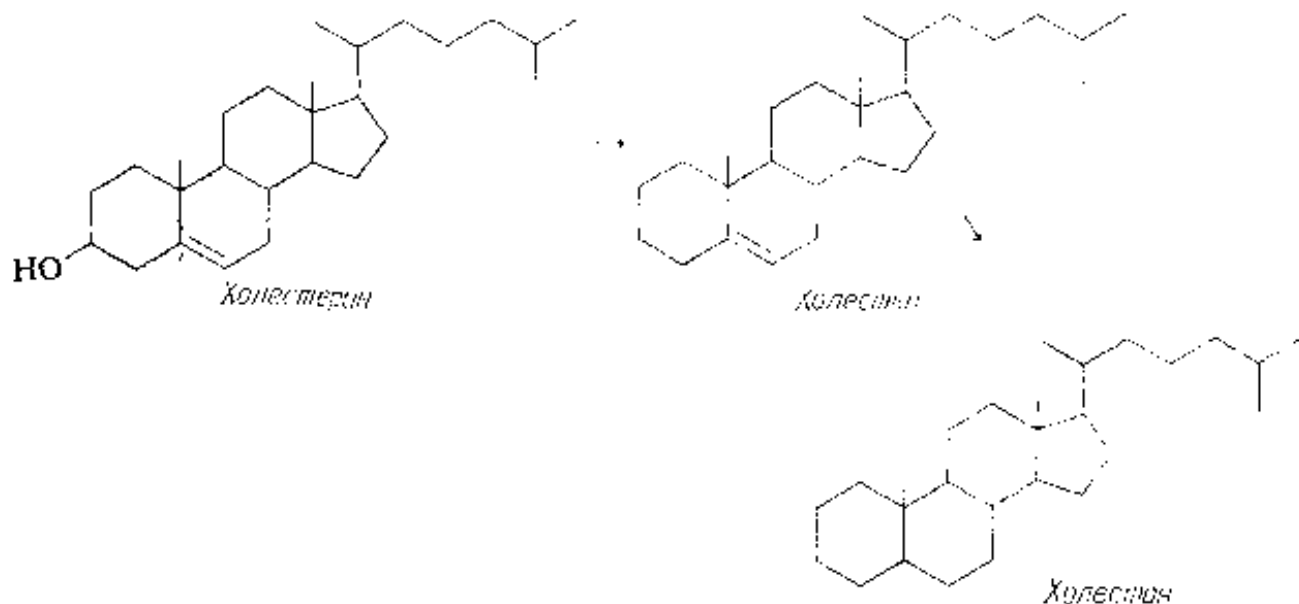
(b) Удаление и восстановление



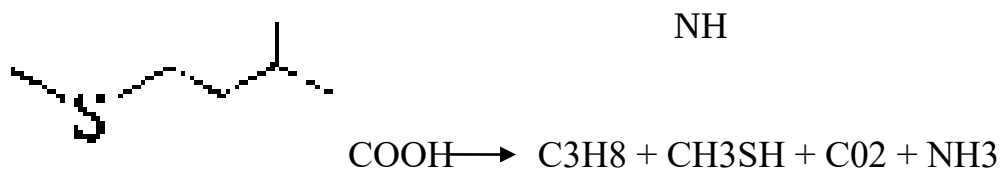
(c) Димеризация и ароматизация



(d) Дегидратация и восстановление



(е) Дезаминирование, декарбоксилирование и восстановление



Метионин Глава 4

Пропан и метил- меркаптан

Таблица 4-11

(ж) Дефсрмилирование
углеродному атому и восстановление

3. Расщепление по β -

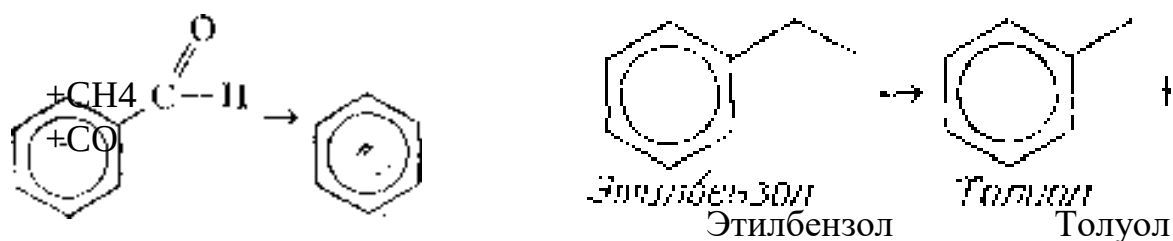


Рис. 4-11. Химические реакции образования углеводородов при диагенезе.

представляет собой обычный компонент парафиновой фракции современных осадков и нефти. Джонс и Симояма [320] на основании лабораторных экспериментов пришли к заключению, что декарбоксилирование ненасыщенных жирных кислот происходит главным образом в зоне диагенеза и катагенеза до температуры 60°C .

Превращение феофитина в неопитадиен и фитан (рис. 4-11, в) включает реакции, в результате которых удаляются одни группы и восстанавливаются другие [40]. Продуктами деградации фитольной цепи хлорофилла (рис. 4-6) являются фитан₈* и пристан — две наиболее важные хемофоссилии, содержащиеся в нефти. Как фитан, так и пристан обнаруживаются в составе современных осадков, причем в количественном отношении первый почти всегда преобладает. Лишь в верхней части осадочного разреза желоба Кариакон концентрируются фитадисны, которые на глубине 140 м исчезают, превращаясь в фитан [550].

Процесс димеризации заключается в связывании двух молекул с образованием димера. На рис. 4-11, г представлена реакция конденсации двух фитадиенов (реакция Дильса—Альдера), вслед за которой происходит перераспределение водорода и ароматизация — образование ароматического

кольца, как это показано на примере п-цимола. Присутствие димеров фитадиена в современных осадках было зафиксировано в нескольких случаях. Некоторые из нафтеновых и ароматических углеводородов, встречающихся в современных осадках, вероятно, образуются при димеризации олефинов.

Преобразование спиртов в олефины и алканы осуществляется при дегидратации и восстановлении. На рис. 4-11, д приведена реакция трансформации холестерина — одного из наиболее распространенных стеролов в современных осадках — в холестерин, который затем редуцируется до холестана. Симоней и др. [550] обнаружили холестерин, эргостерин и рситостерин в желобе Кариакко на глубине 6 м от поверхности осадконакопления. На глубине 67 м в осадках были идентифицированы олефины: холестерин и стигмастерин — вместе с насыщенными тетра- циклическими нафтенами: холестаном и стигмастераном. Оба этих углеводорода установлены и в нефти. На глубине же 138 м появились производные стероидов — пентациклические тритерпаны С₃₀H₅₂ и С₃₁H₅₄, правда, в небольшом количестве. Тритерпаны — другая большая группа хемофоссилий, присутствующих в нефти.

Реакция дезаминирования и декарбоксилирования заключается в удалении азота и CO₂. На рис. 4-11, е показано превращение метионина — важнейшей аминокислоты — в пропан, протекающее с удалением серы в форме метилмеркаптана, кислорода в составе CO₂ и азота в составе аммиака.

Реакция деформилирования идет с потерей окиси углерода, а реакция деалкилирования — с расщеплением по р-углеродному атому. Это реакция восстановления, при которой утрачивается углеродная группа, находившаяся в р-позиции относительно ароматического кольца. В реакциях этого типа, как показано на рис. 4-11 у ж и з, образуются метан, бензол и толуол, которые были обнаружены как в современных осадках, так и в нефти.

По оценке Ханта [301], около 9 % всех углеводородов ряда C₄—C₄₀ содержащихся в осадочных породах, образовались на стадии диагенеза осадков. Большинство из них представлено углеводородами C_i5+. Это в основном несложные парафиновые, нафтеновые и ароматические структуры, унаследованные от живых организмов и претерпевшие лишь незначительные изменения. В виде следов присутствуют углеводороды легкой бензиновой фракции (C₄—C₇) [299]. Последнее свидетельствует о том, что уже на стадии диагенеза начинаются некоторые реакции образования легких углеводородов. В табл. 4-11 перечислены легкие углеводороды, которые были впервые установлены в осадках Черного моря. Все эти углеводороды присутствуют и в нефти. Общее содержание углеводородов C₄—C₇ и многообразие индивидуальных соединений увеличиваются в толще черноморских осадков с глубиной.

Диагенетическим изменениям подвержено и все органическое вещество в целом. В результате оно становится менее восприимчивым к действию сильных кислот и оснований. В поверхностных осадках содержится значительно больше растворимых в щелочи и кислотах органических соединений, чем в древних осадочных породах. Стандартный анализ органического углерода в осадках обычно включает предварительную

обработку разбавленной соляной кислотой для удаления углерода карбонатов. Только потом проводят сжигание органического углерода. Однако до 50 % находящегося в поверхностных осадках органического углерода способно растворяться в соляной кислоте. Что касается осадочных пород, то в соляной кислоте растворяется лишь несколько процентов содержащегося в них органического углерода. Поэтому при анализе молодых отложений необходимо выпаривать соляную вытяжку досуха и затем отфильтровывать ее, чтобы избежать потери растворенного углерода.

Глава 4

По Коннэну [121], различие между-органическим веществом молодых и древних осадков отчасти обусловлено возникновением устойчивой связи между белковоподобным веществом и глинистыми минералами или органическим матриксом. Этот исследователь экстрагировал бн раствором HCl вещество планктона, а также органическое вещество из одного образца голоценового осадка и двух образцов эоценовых осадков. Как показано на рис. 4-12, в течение первых 24 ч весь белковый материал, находившийся в составе планктона и органического вещества голоценовых осадков, успевал разложиться до аминокислот. Чтобы достичь той же стадии распада белковоподобного вещества, содержащегося в эоценовых карбонатных отложениях, потребовалось около 144 ч экстракции в приборе с обратным холодильником. Очевидно, что органическое вещество эоценовых отложений отличается гораздо большей устойчивостью и более прочно связано с минеральной частью по сравнению с голоценовым органическим материалом. Подобные же результаты получили Хук и др. [287] при изучении органического вещества осадков Черного моря. Органический материал в приповерхностных горизонтах содержал до 40 % легкогидролизуемых соединений, тогда как на глубине 600 м их оставалось 20%.

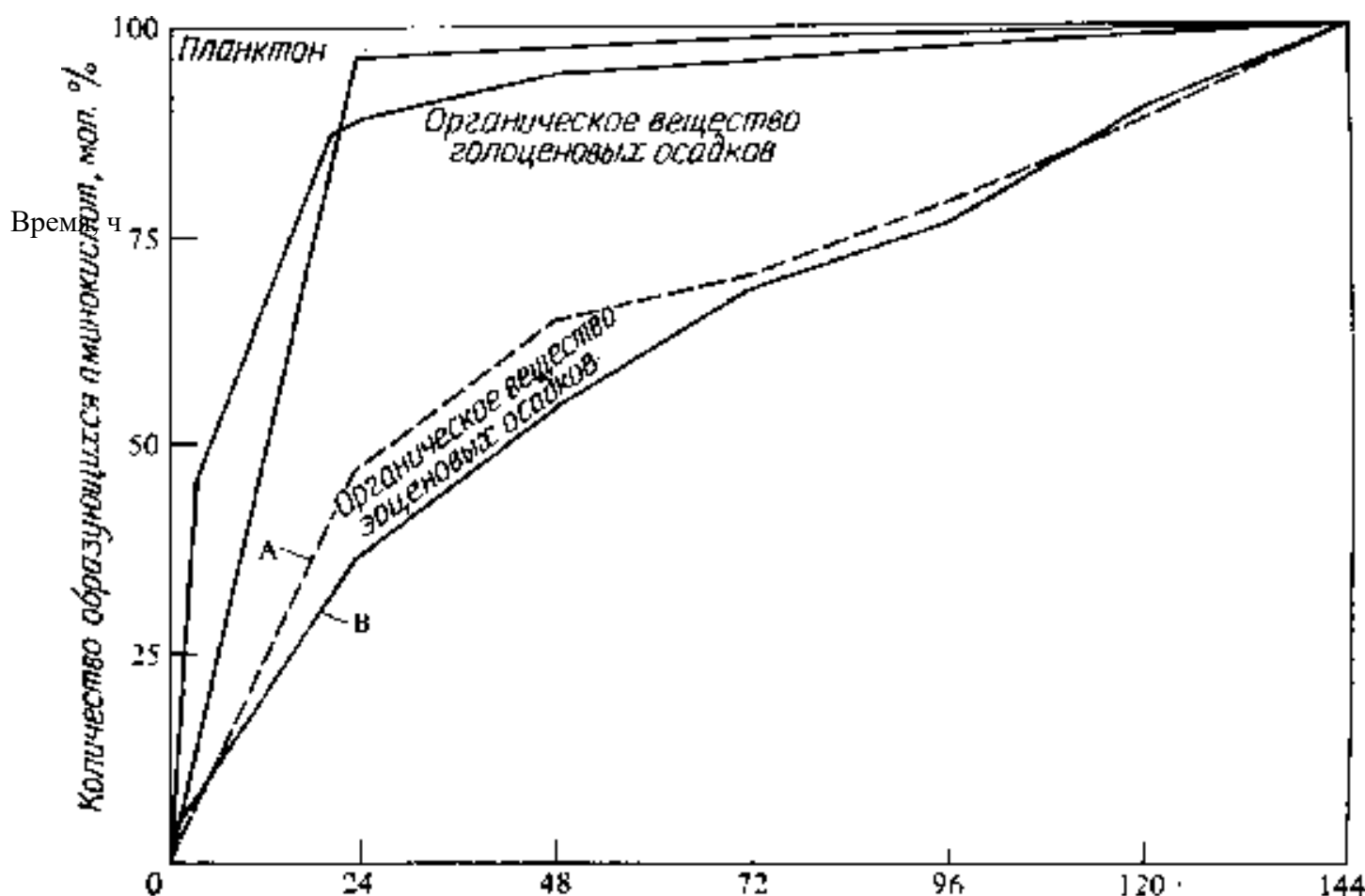
	Выход углеводов, нг/г сухого осадка	
	Глубина 175 м	Глубина 356 м
Изобутан	3,6	5,1
«-Бутан	2,5	4,0
Изопентан	4,9	10,9
«-Пентан	0,7	2,6
2,2-Диметилбутан	0,3	4,5
Циклопентан	0,2	0,7
2,3-Диметилбутан	0,2	3,7
2-Метилпентан	0,3	10,0
3-Метилпентан	0,5	11,7
«-Гексан	0,3	12,3
Метилциклопентан	1,0	19,8
2,2-Диметилпентан	1,7	0
Бензол	0,6	10,8
Циклогексан	1,7	12,0
3,3-Диметилпентан	0,4	0
2-Метилгексан	0,3	1,5
2,3-Диметилпентан	1,5	3,2
3-Метилгексан	1,0	2,7
1 -г/ишс-3-Диметилциклопентан	0,5	1,8
1 -гракс-2-Диметилциклопентан	0,8	5,0
«-Гептан	0,2	3,2
Метилциклогексан	3,2	8,3
Толуол	2,0	25,2
Всего	28,4	270

Глава 4

Таблица 4-11

Содержание углеводов С*—С7 в керне осадков Черного моря, скв. 380/380А DSDP, рейс 42В
Использованы данные Ханта [304].

Бедеккер и др. [28] установили, что только 44 % органического вещества поверхностных осадков из впадины Таннер (у берегов Калифорнии)



нерастворимо в кислотах, основаниях и органических растворителях. Выдерживание пробы в течение 30 сут при температуре 65°C увеличивает нерастворимую фракцию до 88 %. Составляющие ее нерастворимые полимеры, образовавшиеся при диагенезе, называют керогеном литифицированных осадков. Большая часть нефти и газа образуется в результате разложения керогена при катагенезе.

Рис. 4-12. Скорость разложения азотсодержащих соединений (белков и пептидов) до аминокислот (по Коннэну 1121]).
Исследовались: планктон, образец средиземноморского ила и два образца эоценовых образований (А — глины Грин-Ривер, штат Юта; Б — мергели из

Северной Испании). Неустойчивое органическое вещество образует комплекс с минеральной частью современных илов и превращается в более устойчивый кероген на подстадии позднего диагенеза и прэотокатагенеза.

КАТАГЕНЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

В уплотняющихся отложениях осадочного бассейна органическое вещество подвергается воздействию все более высоких температур по мере увеличения глубины его погружения. Повышение температуры вызывает термическое преобразование керогена и связанных с ним органических соединений с образованием в восстановительной обстановке углеводородов нефти и газа. Эти реакции образования углеводородов много раз демонстрировались в лабораторных опытах и отмечались в природных условиях.

Некоторые типичные реакции показаны на рис. 4-13. Низкотемпературные реакции крекинга, ведущие к образованию нефти, были впервые подробно рассмотрены в работе Эиглера- [189], который получил углеводороды путем низкотемпературного нагрева олеиновой кислоты над глинами. Более широкие исследования были проведены советским фимикохимиком А. В. Фростом [209].

При низкотемпературном нагреве цикло-

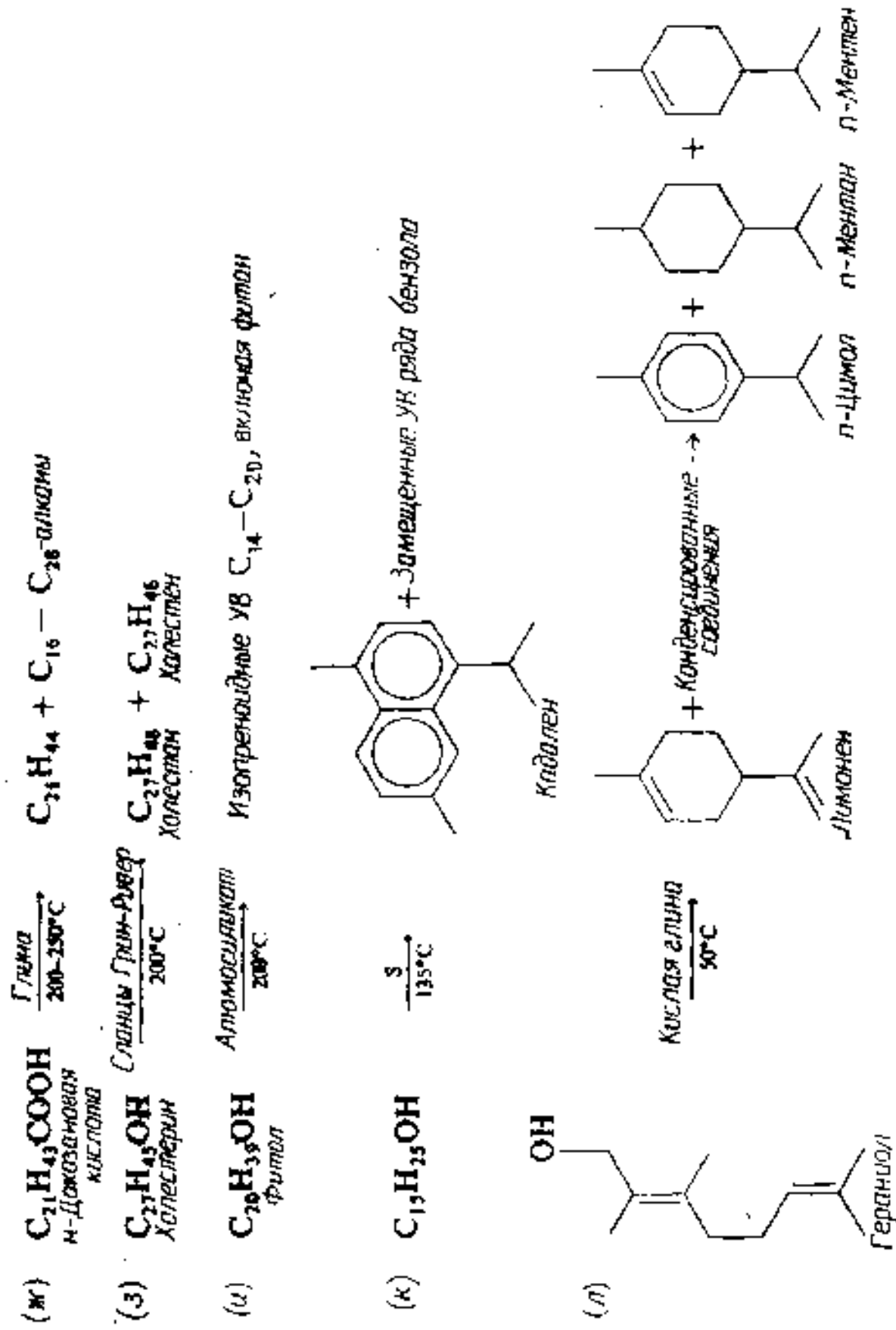


Рис. 4-13. Химические реакции образования углеводородов при термических превращениях (катагенез).

Литературные источники: а—Фрост [209]; б— Богомолов и Панина [70]; в— Комае [352]; г — Эйсма и Юрг [184]; д — Дей и Эрдман [138]; е — Петров и др. [463]; ас — Симояма и Джонс [541]; з — Рид и Др. [493]; и — Пустильникова и др. [484]; к — Дуглас и Мэр [163]; л — Голд-стейн [233].

гексанона в присутствии глины Фрост получил ряд легких жидких углеводородов, включая циклогексан, метилциклопентан и бензол. В результате нагрева октилового спирта при температуре 150°C в течение 12 ч были получены насыщенные и ненасыщенные углеводороды, содержащие от 8 до ~30 атомов углерода в молекуле. На основании данных этих экспериментов Фрост пришел к выводу, что при температурах выше 100°C в присутствии минеральных катализаторов, например глин, содержащиеся в осадочных отложениях растительные и животные остатки, состоящие из смол, кислот, спиртов и кетонов, превращаются в смесь углеводородов. Гипотеза Фроста была, по существу, правильной, однако потребовались многолетние исследования для более точного определения механизма и температурных границ образования нефти, чем это было возможно во время появления работы Фроста. Богомолов и Панина [70] проводили опыты с нагреванием олеиновой кислоты до 150°C и получили весь ряд углеводородов нефти. Около 50 % составляли бензиновые и керосиновые фракции, а остальные 50 % — дистиллятные масляные фракции и неперегоняемый остаток. По групповому составу полученные углеводороды были близки к углеводородам нефти: нафтеновые углеводороды преобладали над парафинами и ароматическими компонентами. Петров и др. [463] детально исследовали продукты разложения, получаемые при нагреве олеиновой и стеариновой кислот, а также их смеси. Они установили, что распределение изомеров гептана, октана и C₇- и C₈-нафтенов в продуктах реакций очень близко к распределению этих углеводородов в нефти. Так, среди изомеров гептана, полученных при разложении стеариновой кислоты, 59 % составляли 2- и 3-метилгексан, 20 % — н-гептан и 10 % — 2,3-диметилпентан. В бензиновой фракции нефти месторождения Ист-Эшаби эти соединения составляли соответственно 61, 19 и 12 %.

Углеводороды получали при нагреве и других биомолекул, в том числе каротина — желтого пигмента, предшественника витамина А, холестерина и фитола. Из широко распространенных в природе каротинов и близких к ним по химической структуре ксантофиллов могут образовываться пристан и фитан, а также другие углеводороды, показанные на рис. 4-13.

Образование моноциклических и конденсированных ароматических углеводородов при низкотемпературном нагреве р-каротина в растворе бензола представляет особый интерес как возможный способ образования ароматических компонентов нефти. Дей и Эрдман [138] выдерживали р-

каротин при температуре 119°C без катализаторов и получили толуол, м-ксилол, 2,6-диметилнафталин, ионен и другие циклические углеводороды.

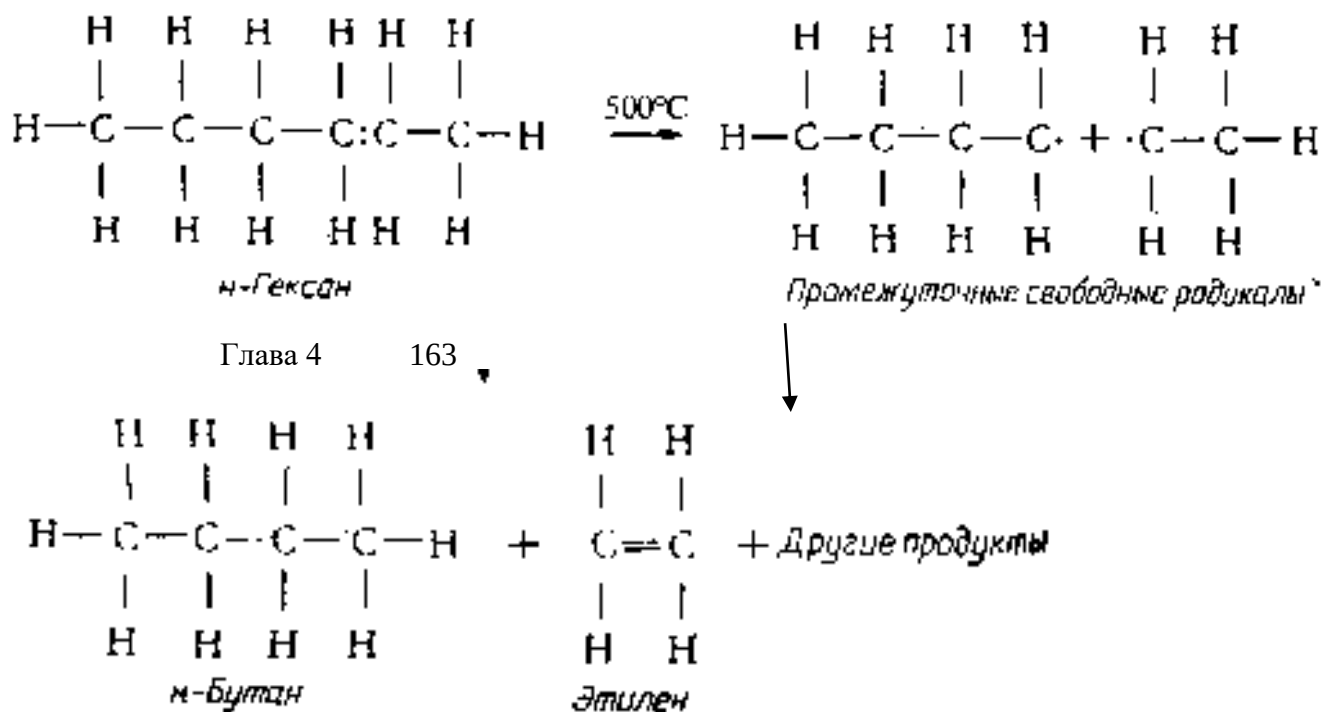
Ароматические углеводороды образуются также при низкотемпературном взаимодействии серы с органическими соединениями, например фарнезолом — биологическим предшественником стеролов. В результате реакций фарнезола и холестерина с серой в опытах Дугласа и Мэра [163] был получен ряд ароматических углеводородов, включая моно-, ди- и трициклические конденсированные арены. Сера, как известно, взаимодействует со многими органическими соединениями; побочным продуктом этих реакций является сероводород. Следовательно, в любых бедных железом осадочных породах, например в карбонатных, в присутствии свободной серы при низкотемпературных реакциях могут образоваться сернистые нефти.

Голдстейн [233] нагревал гераниол с кислотным катализатором до 70°C и в течение 350 ч наблюдал происходившие при этой температуре реакции. В результате циклизации гераниола образовался лимонен, который затем подвергся изомеризации двойной связи и конденсации с образованием полимера. Смесь продуктов реакции постепенно разлагалась путем окисления и восстановления (диспропорционирование водорода) до получения в конечном счете в качестве главных продуктов реакций я-цимола, я-ментана и нескольких изомеров я-ментана. Эта цепь превращений, прослеженная Голдстейном в лабораторных опытах, вероятно, происходит в природе с а-пиненом (рис. 4-11, а). В осадках п-ментен должен восстанавливаться до я-ментана.

Механизм реакций крекинга. Для образования из керогена и других высокомолекулярных органических соединений легких углеводородов (газов и жидкостей) необходим разрыв углерод-углеродных связей. Каждая связь содержит пару электронов, следовательно, разрыв связи может происходить двумя способами. В результате разрыва связи у каждого атома углерода может остаться по одному электрону. В таком случае говорят

о гомолитическом разрыве или свободно радикальной реакции. Если оба электрона переходят к одному из атомов углерода, то происходит гетеролитический разрыв. Та часть молекулы, которая потеряла пару электронов, имеет положительный заряд и называется ионом карбония. Фрагмент молекулы, получивший пару электронов, называется карбанионом. Эти термины относятся только к органическим соединениям, но не к кислотам, основаниям или другим химическим соединениям, которые могут отдавать или получать электроны.

Например, если г-гексан нагревать до температуры выше 500°C без катализатора, произойдет разрыв углерод-углеродной связи и образование свободных радикалов. Эти свободные радикалы чрезвычайно активны и сразу же вступают в другие реакции. Следующий пример показывает, что при крекинге парафинового углеводорода образуется другой парафиновый углеводород и олефин. Промежуточные этапы гораздо сложнее, чем показано здесь: может происходить несколько свободнорадикальных реакций с образованием ряда парафиновых углеводородов и олефинов. Химические связи показаны линиями, за исключением пары электронов, участвующей в реакции:



При свободнорадикальных реакциях из соединений с неразветвленной цепью обычно образуются углеводороды с неразветвленной цепью, так как при этом, как правило, не происходит перестройки углеродного скелета. В нефтехимии этот процесс называют термическим крекингом, потому что скорость реакций возрастает в основном в результате повышения температуры.

Второй механизм крекинга часто включает в качестве катализатора для образования иона карбония кислоту Льюиса. Катализатор — это вещество, которое ускоряет химическую реакцию, но не расходуется при этом. Кислота Льюиса представляет собой акцептор электронной пары. В предыдущем примере при переходе водородного иона ($\text{H}^\sim$) к кислоте из n-гексана образуется шестиуглеродный ион карбония. Неустойчивый ион карбония разлагается и испытывает ряд превращений, в результате которых образуются изобутан и этилен. Образование изобутана вместо n-бутана объясняется тем, что кислотный катализатор вызывает перегруппировку атомов, как показано ниже:

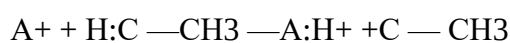
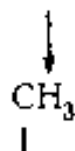
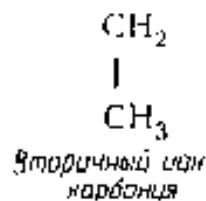
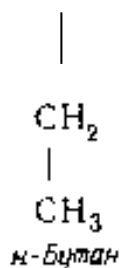


I



Кислота i ,

Льюиса l •



Кислота

Льюиса



Изобутан

карбония

I



Третичный ион

Реакции с участием иона карбония, подобные той, которая приведена здесь, т. е. протекающие с участием кислотных катализаторов, очень сложны и завершаются образованием целого ряда продуктов, включая парафины с неразветвленной цепью [218]. Однако главными их продуктами являются углеводороды с разветвленной цепью, так как устойчивость ионов карбония уменьшается от третичных ионов к первичным.

В нефтеперерабатывающей промышленности этот процесс называют каталитическим крекингом, потому что скорость реакции увеличивается в присутствии катализатора. Каталитический крекинг используют для получения больших количеств изоалканов, так как они имеют более высокие октановые числа, чем алканы с неразветвленной цепью (гл. 3).

Брукс [81] высказал предположение, что для образования легких фракций нефти нужны поверхностно-активные вещества, например глинистые минералы; он считал, что в этих реакциях участвуют ионы карбония, как при каталитическом крекинге в нефтеперерабатывающей промышленности. В карбонатных же коллекторах должны чаще встречаться тяжелые нефти с небольшим содержанием легких компонентов, так как карбонатные породы не содержат поверхностно-активных минералов, дающих такой же каталитический эффект, как кислота Льюиса.

Эйсма и Юрг [184] провели тщательно контролируемые опыты по термическому разложению бегспой кислоты $C_{21}H_{43}COOH$ над глиной с водой или без воды при температуре от 200 до 300°C. Были получены алканы и жирные кислоты с более короткими и более длинными углеродными цепями,

чем у бегеновой кислоты, а также олефины, нафтены и некоторые арены. Отношение количества изоалканов к α -алканам, например изобутана к n -бутану и изопентана к n -пентану, колебалось от 9 до 38 в опытах с водой и от 0,17 до 1 в опытах без воды. На основании этого Эйсма и Юрг пришли к выводу, что сухой каталитический крекинг включает реакции с участием ионов карбония, а при влажном крекинге происходят свободнорадикальные реакции.

Олмон и Джонс [12] детально исследовали кинетику и механизм декарбоксилирования бегеновой кислоты в условиях, моделирующих диagenез. Они не только подтвердили выводы Эйсмы и Юрга, но исследовали также влияние некоторых свойств смектитовых катализаторов на скорость декарбоксилирования. Они установили, что коэффициент ветвления образующихся углеводородов (отношение количества изоалканов к количеству n -алканов) в присутствии воды составил 0,1, что указывает на преобладание механизма свободнорадикальных реакций, а в безводной системе — приблизительно 4,5, что характерно для реакций с участием ионов карбония. В первом случае смектит содержал около 7,5 % сорбированной воды. Механизм этой реакции был исследован также с помощью инициатора свободнорадикальных реакций H_2O_2 , который ускоряет реакцию, а также методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяющим установить природу промежуточных продуктов свободнорадикальных реакций. Изучение спектров ЭПР показало, что органические свободные радикалы образовались только после того, как система была достаточно нагрета, чтобы могло начаться декарбоксилирование. Путем нейтрализации оборванных связей на боковых гранях кристаллов смектита эти исследователи установили, что в реакции декарбоксилирования принимают участие как межслоевые активные центры, так и активные центры, расположенные на боковых гранях кристаллов. Реакция протекает более эффективно при использовании в качестве катализаторов разбухающих глинистых минералов типа смектита, а не каолинита, вероятно, вследствие большей площади поверхности катализаторов в первом случае.

Давно известно, что слоистые силикаты типа слюд, например смектит, способны обменивать свои катионы на органические соединения. По данным Вейсса [649], получено около 9000 органических производных смектита, в том числе комплексы смектита с обычными компонентами живых организмов: сахарами, аминокислотами, жирными кислотами и спиртами. Эти силикаты энергично поглощают ароматические углеводороды, причем ароматические кольца располагаются параллельно кремнекислородным слоям. Вейсс установил, что при слабом нагреве этих органо-минеральных комплексов без доступа кислорода образуются смеси алифатических, нафтеновых и ароматических углеводородов, близкие по составу к нефти. Я получил ряд органо-глинистых комплексов путем замещения ионов натрия в натриевом смектите аминами и аминокислотами. При слабом нагреве этих комплексов происходит декарбоксилирование и дезаминирование с образованием ряда углеводородов, перечисленных в табл. 4-12 и 4-13. Лизин и фенилаланин отно-

Т а б л и ц а 4-12

Низкотемпературное образование углеводородов из аминокислотно-глинистых комплексов

Образующиеся углеводороды	Выход продуктов, нг/г комплекса	
	nh ₂ I h ₂ nch ₂ ch ₂ ch ₂ chcooh Орнитин	NH ₂ h ₂ nch ₂ ch ₂ ch ₂ ch ₂ chcooh Лизин
Метан, этан	19	190
Пропан	0	13
«-Бутан	128	447
«-Пентан	3	. 16
2,3-Диметилбутан	25	t241
«-Гексан	8	14
Метилциклопентан	3	11
Циклогексан	0	5
3,3-Диметилпентан	5	33
я-Гептан	30	49

Примечание. Сметитовая глина содержала около 3 вес. % сорбированных аминокислот. Углеводороды образовывались в результате крекинга этого комплекса при нагреве до 200 °С в течение 20 мин в атмосфере гелия.

ся к числу девяти аминокислот, необходимых для роста животных. Все три аминокислоты, использованные в этих опытах, встречаются в современных осадках. Углеводороды начинают образовываться при температуре 100°С; их выход возрастает логарифмически при линейном повышении температуры. Лизин, содержащий на одну СН₂-группу больше, чем орнитин, генерирует приблизительно в 5 раз больше углеводородов. При температурах ниже ~200°С нафтенy не образовывались. Изобутан и изопентан также появились в продуктах реакции при более высоких температурах. Образование ароматических углеводоро-

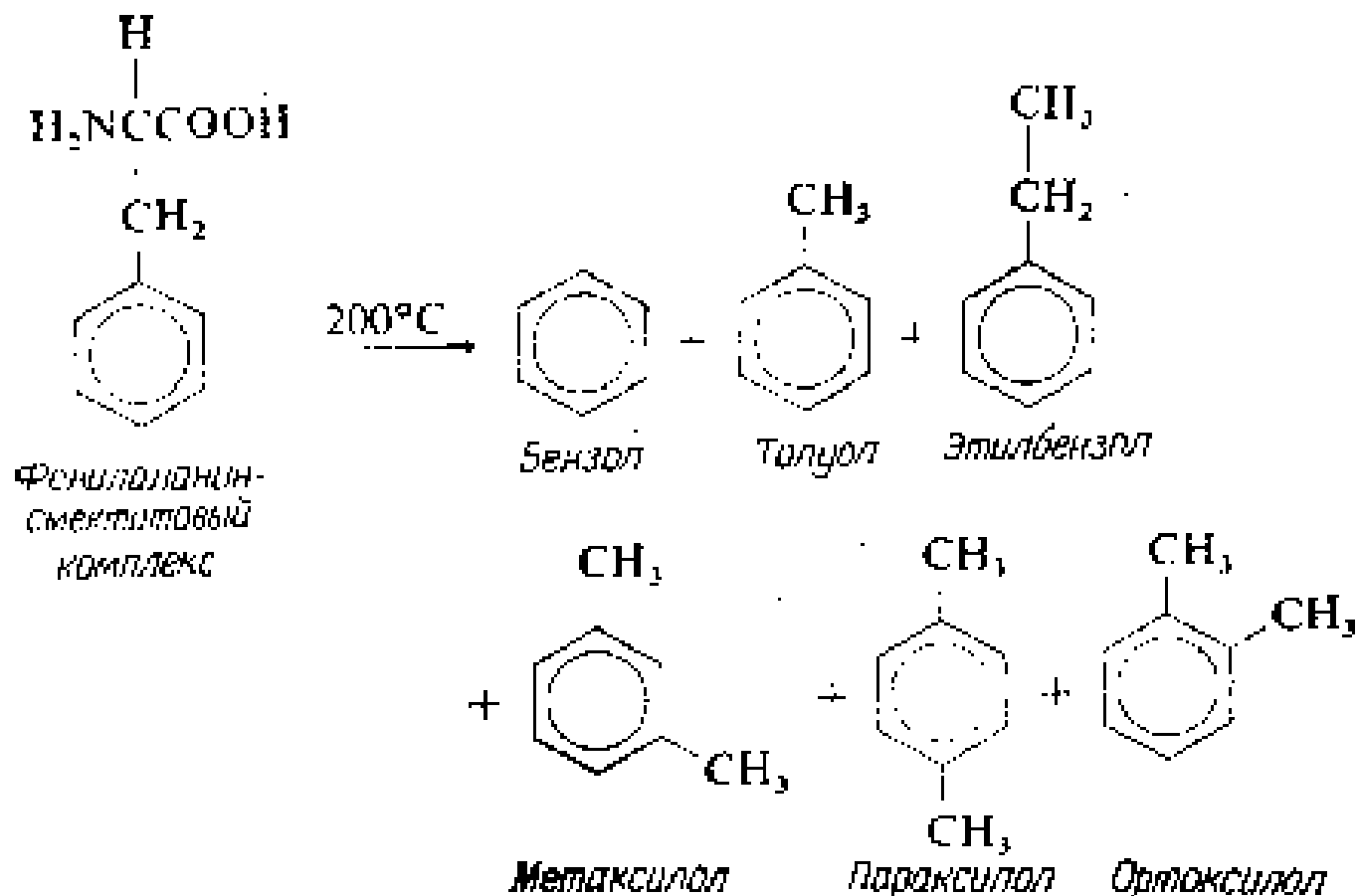
Таблица 4-13

Образование ароматических углеводородов из фенилаланин-сметитового комплекса при разных температурах

Образующиеся углеводороды	Выход продуктов, мкмоль/кг комплекса			
	100 °С	150 °С	200 °С	250 °С
Бензол	0,04	0,15	24	519
Толуол	0,40	5,2	95	1320
Этилбензол	0	0	6,5	217
Мета- и параксиллол	0	0	0,24	5,9

Ортоксилол	0	0	0,02	1,4

дов из аминокислоты, содержащей ароматическое кольцо, как показано в табл. 4-13, является важным фактом для объяснения происхождения некоторых ароматических структур, встречающихся в нефти. Чаще всего происходит разрыв боковой углеродной цепи в р-положении по отношению к ароматическому кольцу, в результате чего образуется толуол:



Если происходит полное удаление боковой цепи, то образуется бензол. При простом декарбоксилировании и дезаминировании образовался бы этилбензол, который затем мог бы изомеризоваться до ксилолов. Как установлено исследованиями Олмона и Джонса [12], по крайней мере половина реакций декарбоксилирования происходит в кристаллической решетке смектита. Это позволяет предполагать, что глинистые минералы

сметитового типа играют важную роль в образовании углеводородов нефти при низкотемпературном каталитическом разложении органо-глинистых комплексов, содержащихся в тонкозернистых материнских породах.

Скорость химических реакций зависит от температуры. При повышении температуры на 10°C скорость реакции может возрасти в 2—3 раза. Если скорость реакции увеличивается вдвое на каждые 10°C, это значит, что на глубине, соответствующей температуре 120°C, скорость реакции будет приблизительно в 1000 раз выше, чем у поверхности, где температура 20°C. Связь между температурой и скоростью реакции выражается уравнением Аррениуса

Глава 3 168

$$k = A e^{- (E_a / RT)},$$

Таблица 3-7

где k — константа скорости реакции, связанная с изменением концентрации исходного вещества во времени, A — частотный фактор, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура в градусах Кельвина ($^{\circ}K = 273 + ^{\circ}C$).

Частотный фактор — это константа, характеризующая частоту соударения молекул в таком положении, когда возможна реакция. Энергия активации — это количество энергии, которое должна поглотить молекула или комплекс молекул для разрыва связей и образования новых продуктов.

Скорость термического крекинга в основном зависит от температуры и концентрации реагирующих веществ. Скорость каталитического крекинга зависит от тех же факторов и, кроме того, от активности и концентрации катализатора.

Известно, что избыток воды снижает активность многих катализаторов. Те, кто отрицает важную роль катализа в образовании нефти, утверждают, что присутствие воды и щелочность морских осадков исключают возможность реакций с участием кислотных катализаторов в большинстве осадочных бассейнов. Голдстейн [233] провел важное исследование, показывающее, что это утверждение неправильно. Реакции с участием кислотных катализаторов происходят в морских осадках; присутствие воды замедляет, но не останавливает их.

Активность минеральных катализаторов обусловлена присутствием активных центров кислоты Льюиса, таких, как ионы Al^{3+} и Fe^{3+} , и кислым характером межслоевой воды в минералах. Активность различных катализаторов можно сравнить, используя их для катализа определенной реакции. Для измерения относительной каталитической активности осадочных отложений и сравнения их с известными катализаторами крекинга, например цеолитами, Голдстейн [233] использовал разложение трет-бутилацетата до изобутилена и уксусной кислоты. Удельная каталитическая активность выражалась количеством кубических сантиметров изобутилена, образующегося за минуту на грамм катализатора. Измерялась первоначальная активность, так как скорость реакции снижается с уменьшением концентрации трет-бутилацетата. Удельная активность 16 образцов глин колебалась от 0,1 до 84. Если исключить два самых высоких и два самых низких значения, то средняя каталитическая активность 12 образцов глин составляла 2,4. Каталитическая активность двух образцов известняков, взятых для сравнения, была 0,2. У третьего образца

известняка, который, вероятно, содержал примесь глины, каталитическая активность достигала 5 и была выше, чем у 13 из 16 исследованных образцов глин. Возраст образцов был от мелового до девонского. Установлено, что некоторые осадочные породы могут ускорять реакции конденсации и диспропорционирования водорода (рис. 4-13, л). Удельная активность бурового шлама из интервала глубин 1500—3000 м колебалась от ~0,1 до 5.

Большие различия в величине каталитической активности отчасти обусловлены природой присутствующих катионов. Голдстейн проводил опыты с замещением катионов бентонитовой глины и установил, что каталитическая активность Al^{3+} -глины на три порядка выше каталитической активности Na^{+} -глины. Возможно, что каталитическая активность карбонатных пород связана с присутствием не только глинистых минералов, но и небольшого количества соединений железа или алюминия. Безводный $CaCO_3$ не обнаруживает каталитической активности. Однако в природной обстановке $CaCO_3$, вероятно, содержит много примесей, которые могут обладать каталитической активностью.

Присутствие воды замедляет реакции, но не прекращает их. При повышении содержания воды в алюмосиликатном катализаторе от 5 до 40 % скорость разложения трег-бутилацетата линейно уменьшается приблизительно вдвое по сравнению с первоначальной (рис. 4-14). Так как большинство нефтематеринских пород содержит меньше 40 % воды, этот фактор, видимо, не вызывает сильного снижения каталитической активности.

Прямого способа определения скорости каталитического крекинга в геологических условиях не существует, так как не известны активности и концентрации катализаторов в природной обстановке. Можно сравнить скорости каталитического и термического крекинга в лабораторных опытах и экстраполировать эти результаты на геологическое время, чтобы установить возможность таких реакций в природе. Используя опубликованные материалы и данные проведенных им анализов, Голдстейн [233] показал, что каталитический крекинг является, вероятно, главным процессом образования нефти при температурах до

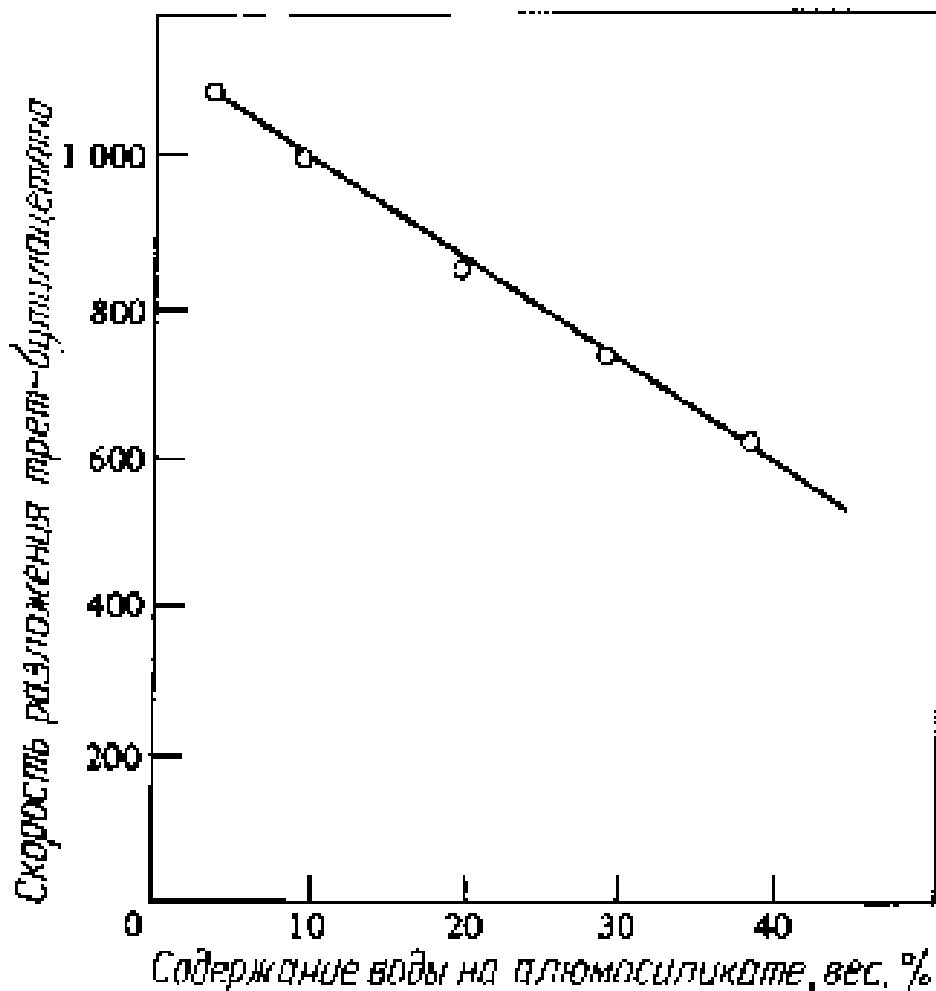
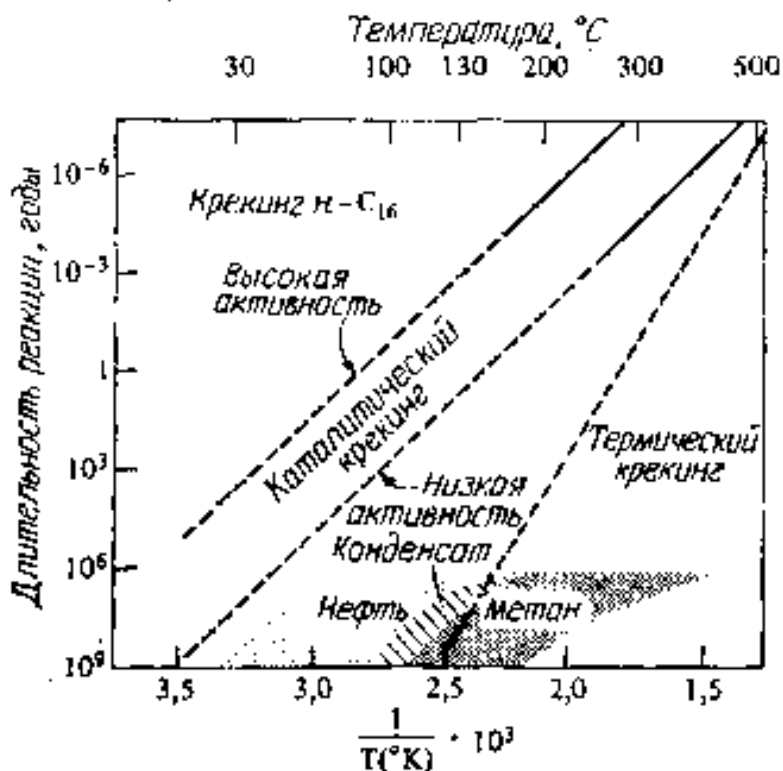


Рис. 4-14. Влияние воды на каталитическую активность (по Голдстейну [233]).

125°C. При более высоких температурах все большее значение приобретает термический крекинг. На рис. 4-15 показано изменение скорости каталитического и термического крекинга *n*-гексадекана в зависимости от температуры. В более ранней работе Гринсфелдера [241] рассматривается термический крекинг над обломками кварца и каталитический крекинг над слабоактивным алюмосиликатным катализатором. Для сравнения Голдстейн использовал в своих опытах с *n*-гексадеканом высокоактивный катализатор. Энергия активации каталитического крекинга с высоко- и слабоактивным катализатором составляла приблизительно 35 ккал/моль, о чем свидетельствуют почти одинаковые углы наклона линий на рис. 4-15. Угол наклона линии на таком графике зависит от величины энергии активации: чем больше энергия активации, тем больше угол наклона. Энергия активации термического крекинга равна 65 ккал/моль (угол наклона больше). Хотя для обоих катализаторов энергия активации одинакова, реакция происходит быстрее в присутствии высокоактивного катализатора, потому что пространственное строение этого катализатора и концентрация активных центров обеспечивают его более высокую эффективность по сравнению со слабоактивным катализатором.

Экстраполяция данных лабораторных опытов на низкотемпературные реакции показывает, что при 100°C для крекинга *n*-гексадекана в присутствии высокоактивного катализатора нужно несколько



месяцев, а в присутствии низкоактивного катализатора — около 1000 лет, в то время как для термического крекинга потребовался бы отрезок времени, превышающий возраст Земли.

На рис. 4-15 показаны также приблизительное время и температуры образования нефти и газа. Согласно этим данным, каталитические реакции играют важную роль при низкотемпературном образовании

нефти, а термические реакции — при высокотемпературном образовании газоконденсата и газа. Так как температура является важным фактором и при каталитических, и при термических реакциях, первые в литературе часто называют термокаталитическими реакциями.

Рис. 4-15. Зависимость длительности реакции от температуры при термическом и каталитическом (в присутствии кислоты) крекинге к-гексадекана (по Голдстейну [233]).

Заштрихованные области показывают возраст пород и температуры, при которых происходит образование нефти и газа.

Каталитическая активность большинства осадков в природной обстановке ниже, чем в случаях, рассмотренных на рис. 4-15. Однако реакции образования углеводородов в природе могут требовать более низких энергий активации (меньший угол наклона линии на графике), чем крекинг я-гексадекана в опытах Голдстейна (рис. 4-15). По данным Соколова [568], энергия активации образования углеводородных газов при низкотемпературном нагреве морских илов составляет 12 ккал/моль. Энергия активации образования из торфа бензола и гексана в опытах Галуэя [218] была соответственно 24 и 27 ккал/моль. Кроме того, Галуэй нагревал смесь я-додеканола с раздробленным песчаником, содержащим линзы глины, и получил несколько углеводородных соединений; энергия активации образования гек-сена составляла 23 ккал/моль.

Энергию активации обычно определяют для превращений чистых химических соединений; для общего процесса, например, образования углеводородных соединений из керогена можно определить псевдоэнергию активации. По данным Тиссо [606], псевдоэнергия активации образования различных компонентов нефти из керогена составляет: 20 ккал/моль для углеводородов, 15 ккал/моль для углеводородов, смол и асфальтенов и 14 ккал/моль для смол и асфальтенов. Энергия активации для природного процесса углефикации, по данным Карвейля [332], составляет от 8,4 до 30 ккал/моль. Согласно подсчетам Коннана [122], энергия активации и частотный фактор для порога интенсивного образования нефти, т. е. для температуры, при которой начинается интенсивное образование нефти из керогена, соответственно равны 13,8 ккал/моль и 10^6 с^{-1} .

Юнтген и Клейн [323] изучали кинетику образования метана из угля и высказали предположение, что энергия активации для нескольких одновременно протекающих реакций может быть ниже, чем для каждой реакции в отдельности. В качестве примера они приводят 8 реакций с одним и тем же частотным фактором (10^{15} мин^{-1}), но с разной энергией активации (от 48 до 62 ккал/моль). Для совокупности этих реакций кажущаяся энергия активации составляет 20 ккал/моль, а частотный фактор — 10^4 мин^{-1} . Это может быть одним из объяснений низкой энергии активации многих природных химических процессов. В природе также, вероятно, происходит много отдельных реакций с низкой энергией активации, кинетика которых не изучена вследствие сложности природных систем. Широкий спектр легких углеводородов, обнаруженных в молодых слабо погруженных осадочных отложениях (табл. 4-11), свидетельствует от том, что реакции с низкой энергией активации, вероятно, более широко распространены в природе, чем считалось прежде.

Оценка энергии активации по данным лабораторных экспериментов с экстраполяцией на геологическое время в лучшем случае грубо приближительна. Сноудон [564] отмечает, что разница между высокими значениями энергии активации в лабораторных опытах и низкими значениями энергии активации в природных процессах может также объясняться нелинейностью уравнения Аррениуса, различиями в механизмах реакции, взаимодействием частично измененных веществ, влиянием диффузии на кинетику реакций и изменением направления реакций при изменении температуры.

Роль температуры и времени в образовании нафтидов. Образование нефти и газа в промышленных количествах происходит в определенных температурных (глубина) и временных границах. Для поисков нефти и газа важно знать, как определяются эти границы. Для понимания взаимосвязей между временем и температурой особенно важное значение имеет понятие об энергии активации E_a .

Температура может компенсироваться временем в зависимости от величины энергии активации, если уравнение Аррениуса сохраняет силу. Например, если энергия активации образования углеводородов из керогена составляет 18 ккал/моль, то скорость реакции будет приблизительно удваиваться с повышением температуры на каждые 10°C . Это значит, что для образования одного и того же количества нефти при 110°C потребуется 25 млн. лет, при 100°C — 50 млн. лет, а при 90°C — 100 млн. лет. В действительности скорость образования углеводородов зависит от многих переменных, например от природы отдельных компонентов керогена, каждый из которых может одновременно участвовать во многих реакциях с разными энергиями активации, поэтому этот пример чисто условный. Однако он демонстрирует важную роль температуры в образовании нафтидов.

Если две реакции имеют одинаковый частотный фактор, но одна из них требует более низкой энергии активации, то при комнатной температуре последняя реакция будет происходить быстрее, чем реакция, требующая более высокой энергии активации. Однако при повышении температуры скорость более медленной реакции будет возрастать быстрее и может превысить скорость первоначально более быстрой реакции. Например, превращение аморфного керогена в углеводороды путем реакций, требующих низкой энергии активации, может начаться при 20°C , но скорость этих реакций с повышением температуры будет возрастать медленно. Напротив, реакция, требующая высокой энергии активации, например образование метана из углистого керогена, при низких температурах может быть незаметной, но при высоких температурах скорость ее может утраиваться на каждые 10°C прироста температуры, и при температурах выше 150°C эта реакция может стать преобладающей.

Скорость образования углеводородов из керогена, видимо, удваивается в среднем на каждые 10°C прироста температуры, но кероген настолько неоднороден, что это лишь приблизительная цифра. Скорости образования нефти и газа в различных материнских породах зависят также от состава керогена и каталитической активности минеральных компонентов пород.

Ларская и Жабрев [372] первыми показали, что образование углеводородов из керогена глинистых отложений возрастает логарифмически при линейном увеличении глубины, т. е. при повышении температуры. Они установили, что содержание би- тума (углеводороды + растворимые неуглеводородные соединения) в глинах западного Предкавказья в интервале температур 20 — 50°C изменяется очень мало, но при дальнейшем повышении температуры заметно возрастает. В юрских, меловых, палеоценовых и эоценовых отложениях интенсивное образование углеводородов начиналось при температуре 60°C и давлении 300 атм, что соответствует глубинам от 1200 до

1500 м. Выход углеводородов из образцов тонкозернистых глин возрастал с глубиной в 3—7 раз. Позднее Филиппи [465], Луи и Тиссо [390], Альбрехт [7] и другие исследователи наблюдали такое же усиление образования углеводородов с увеличением глубины залегания материнских пород в других осадочных бассейнах.

По Вассоевичу (см. [634]), эта зона интенсивного образования углеводородов соответствует «главной фазе нефтеобразования». Коннан [122] назвал глубину, на которой отмечается значительное увеличение содержания углеводородов, «порогом интенсивного образования нефти». Он построил график температурно-временной зависимости на основе уравнения Аррениуса для определения порогов интенсивного образования углеводородов в нескольких осадочных бассейнах. На рис. 4-16 видно, что в бассейне Дуала этим порогом является глубина 1370 м, эквивалентная температуре 65°C. На этой глубине отмечается резкое усиление образования углеводородов, свидетельствующее о быстром увеличении скорости разложения керогена. Линия Л на рис. 4-16 показывает повышение температуры с глубиной, а линия В — изменение содержания насыщенных углеводородов по отношению ко всему органическому углероду. Следует подчеркнуть, что такой характер изменения содержания углеводородов с глубиной установлен только для тонкозернистых материнских пород, но не для пород-коллекторов.

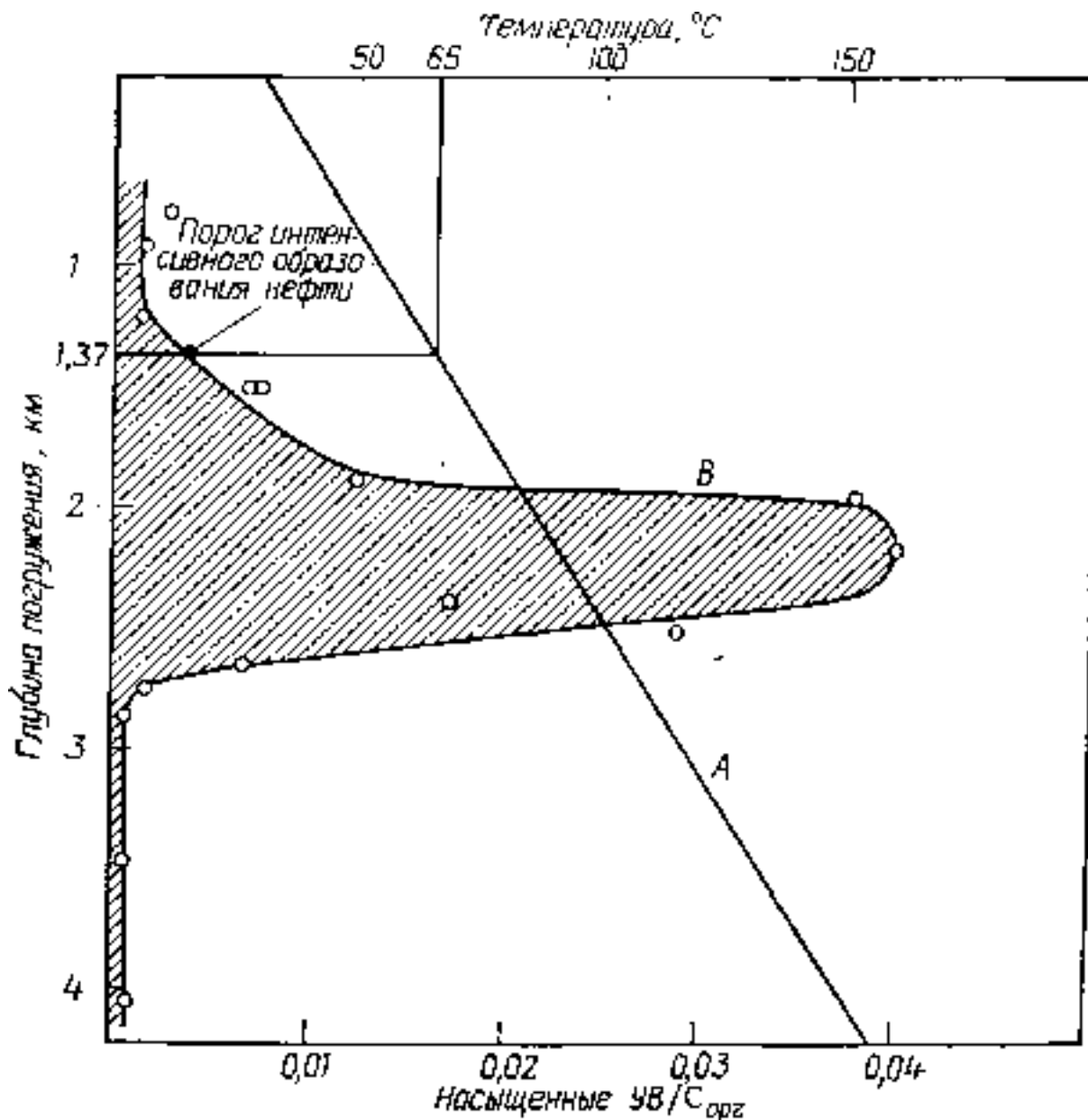


Рис. 4-16. Глубина зоны образования углеводородов в бассейне Дуала, Камерун (по Альбрехту [7]).

Линия А показывает изменение температуры с глубиной, линия В — изменение содержания насыщенных углеводородов с расчете на $C_{орг}$.

Коннан [122] исследовал образцы тонкозернистых пород из многих осадочных бассейнов земного шара для получения в мировом масштабе тех же данных, которые приводятся Альбрехтом для бассейна Дуала. В своих исследованиях по установлению связи между температурой, временем и глубиной резкого усиления образования углеводородов он использовал также опубликованные данные других авторов.

Пока не достигнут порог интенсивного образования нефти, из керогена образуется очень мало углеводородов. Поэтому Коннан [122] считает, что до этого момента отношение количества исходного керогена к количеству разложившегося керогена остается приблизительно постоянным. Это позволило ему следующим образом выразить связь температуры и времени на основе уравнения Аррениуса:

$$\ln t = -\frac{E}{RT} - A,$$

где T — абсолютная температура в градусах Кельвина, t — время, A — частотный фактор.

Это уравнение означает, что между логарифмом времени и величиной, обратной температуре, существует линейная зависимость. На основе данных, полученных для разных бассейнов, Коннан построил полулогарифмический график зависимости между температурой и временем, видоизмененный вариант которого показан на рис. 4-17. Центральная линия в главной зоне образования нефти отражает общую связь между температурой и временем для порога интенсивного образования углеводородов в осадочных бассейнах. Рассматриваются только те бассейны, в которых современные температуры пород ненамного отличаются от максимальных температур их нагрева в прошлом. Коннан исключил те бассейны, в которых на температурный порог интенсивного образования нефти могли повлиять складкообразование, эрозия, вулканические процессы и гидротермальные явления. Температуры были измерены путем каротажа скважин. Они обычно на 10—15°C ниже истинных температур пород. Такая диаграмма может быть построена только для нефтематеринских пород. Как отмечалось выше, распределение залежей нефти по разрезу связано с процессами миграции. Нефти могут быть генетически не связаны с ближайшими по отношению к ним тонкозернистыми породами.

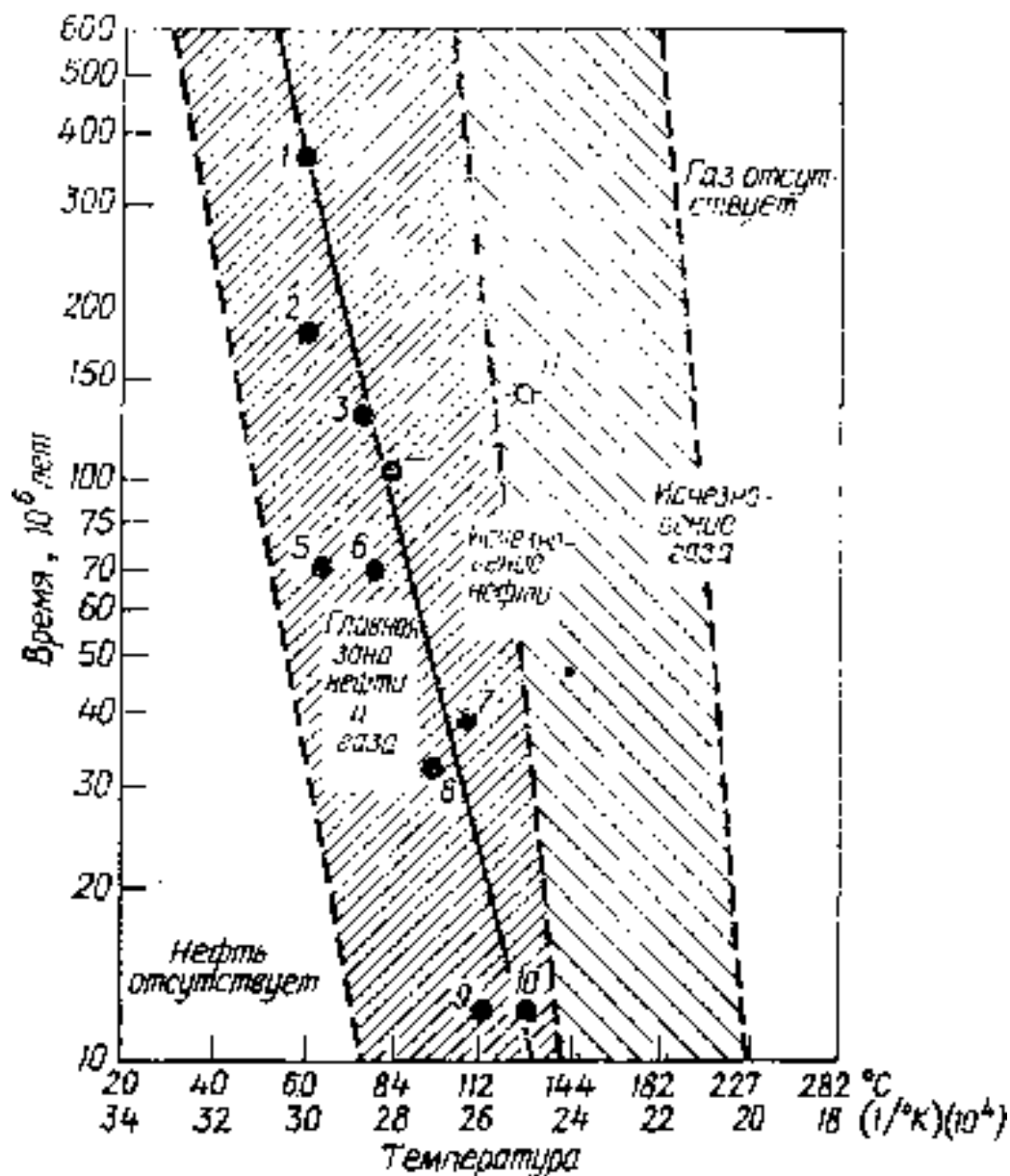


Рис. 4-17. Связь между температурой и временем процесса образования нефти и газа (по Коннано [122]).

Этот график можно использовать для оценки перспектив при разведочном бурении. В бассейнах, где геотермические градиенты низкие, а скорости осадконакопления высокие (нижний левый угол чертежа), осадочные отложения незрелые и неперспективные для поисков нефти и газа. Бассейны, в которых геотермические градиенты высокие, а скорости аккумуляции осадков низкие (верхний правый угол чертежа), также неперспективны, потому что нефть в них больше не образуется, а та, что когда-то образовалась, могла разрушиться. Области, перспективные на нефть, находятся в определенных температурно-временных границах. Для пользования этим графиком нужно знать максимальные температуры пород, которые могут не совпадать с современными температурами.

Черные кружки — нефть, звездочки — газ. Цифры на графике: 1 — Амазонский бассейн, Бразилия; 2 — Парижский бассейн, Франция; 3 и 10 — Аквитанский бассейн, Франция; 4 — область Эль-Ааюн, Рио-де-Оро, Западная

Африка; 5 — бассейн Дуала, Камерун; 6 и «-прибрежно-морской бассейн Таранаки, Новая Зеландия; 7 — бассейн Камарг, Франция; 9 — бассейн Лос-Анджелес, Калифорния; 10 — бассейн Вентура, Калифорния.

Некоторые геохимики и палинологи для характеристики материнских пород используют термины незрелые и зрелые, чтобы показать, достигли или не достигли они такого состояния, при котором возможно образование нефти. Границей между незрелыми и зрелыми осадочными отложениями Коннан считает порог интенсивного образования нефти.

Угол наклона центральной линии на рис. 1-17 зависит от величины энергии активации E_a . По расчетам Коннана [122], основанным на его собственных данных и данных других исследователей, энергия активации интенсивного образования нефти колеблется от 11 до 14 ккал/моль, что соответствует ранее полученным данным Тиссо и других исследователей о величинах энергии активации для процесса образования углеводородов из органического вещества осадочных пород. Коннан также установил, что температурный порог образования нефти для карбонатных пород выше, чем для глин. Это согласуется с представлениями о том, что энергия активации реакции разложения керогена в карбонатных отложениях должна быть выше, чем в глинах, в связи с более высокой каталитической активностью последних.

Значения энергии активации, рассчитанные по этой диаграмме, немного ниже истинных значений энергии активации процесса нефтеобразования. Для более точного определения E_a следует учитывать, что в осадочных бассейнах температура повышается приблизительно линейно в зависимости от времени от $\sim 15^\circ\text{C}$ на поверхности до температуры, наблюдаемой на глубине (при равномерной скорости погружения и отсутствии изменений в величине геотермического градиента). С учетом этого фактора прирост E_a на каждые 5°C повышения температуры составит 15,5 ккал/моль, а не 14 ккал/моль, как следует из диаграммы Коннана. Эта разница невелика, потому что большинство реакций происходит при температурах, отличающихся от конечной температуры не более чем на 15°C . Худ и др. [234] установили это при разработке упрощенного метода определения уровня зрелости органического вещества осадочных пород по максимальной температуре и эффективному времени нагрева. Последнее определяется как время, в течение которого данный слой имел температуры, отличающиеся от максимальной не более чем на 15°C .

Диаграмма Коннана применима только для сравнительно непрерывно прогибающихся бассейнов. Если, например, девонские материнские породы в течение 380 млн. лет находились на глубине, соответствующей температуре 30°C , а затем быстро погрузились в зону температуры 100°C , где находились только 10 млн. лет, время нагрева не будет соответствовать возрасту этих отложений. Тиссо, Деро и Эспиталье [609] исследовали связь температуры и времени для бассейнов с периодическим погружением и воздыманием осадочных слоев.

Пунктирные линии на рис. 4-17, несколько наклоненные к линии зависимости температуры от времени, построены на основе данных, полученных путем

измерения отражательной способности витринита (гл. 7). Они определяют границы зоны образования нефти в осадочном разрезе. Данных о глубинах распространения зоны образования газа очень мало, но исследование керогена осадочных пород из многих бассейнов показывает, что максимальная глубина образования газа соответствует глубинам, доступным для современных методов бурения.

Геологи-поисковики могут использовать диаграмму Коннана для общей оценки нефтегазоносности осадочных бассейнов. Из нее видно, что нефть не может образовываться в молодых, слабо прогретых осадочных отложениях, так как температуры в них недостаточно высоки для интенсивного образования нефти. В древних бассейнах с высокими температурами нефть и газ не образуются потому, что их материнские породы давно реализовали свой углеводородный потенциал. Следовательно, нефть и газ нужно искать в молодых бассейнах с высокими температурами пород или в древних бассейнах со сравнительно низкими температурами в границах, показанных на рис. 4-17. Конечно, необходимо знать, всегда ли температуры пород в рассматриваемых древних бассейнах были такими низкими и как долго существуют высокие температуры в молодых бассейнах. Для оценки перспектив нефтегазоносности термическая история бассейна важнее, чем современные температуры пород.

Изучение процессов образования нефти и газа в полевых условиях. Образование жидких и газообразных углеводородов при увеличении глубины погружения и температуры материнских пород было исследовано во многих осадочных бассейнах. Метан образуется биохимическим путем в верхних слоях осадочного разреза и аккумулируется вместе с углеводородами, унаследованными от живых организмов, и сложной смесью соединений азота, серы и кислорода, являющихся продуктами разложения органического вещества микроорганизмами. Некоторое количество углеводородов образуется в верхней части разреза до глубины 300 м в результате реакций, требующих очень небольшой энергии активации. Массовое образование углеводородов начинается только после повышения температуры до определенного порога. Этот температурный порог не одинаков для разных осадочных бассейнов и зависит от легкости разложения органического вещества и таких геологических факторов, как скорость осадконакопления. В типичном осадочном бассейне интенсивное образование нефти начинается при температуре около 50°C, достигает максимума при температуре около 90°C и заканчивается при температуре около 175°C. Этот пример приведен только для того, чтобы показать, что образование нафтидов в земной коре происходит в определенных температурных границах. Для конкретного осадочного бассейна эти границы определяются по данным о выходе углеводородов, получаемым путем анализа бурового шлама для достаточно большого интервала глубин. Ниже кратко рассматриваются некоторые примеры, описанные в работах разных авторов.

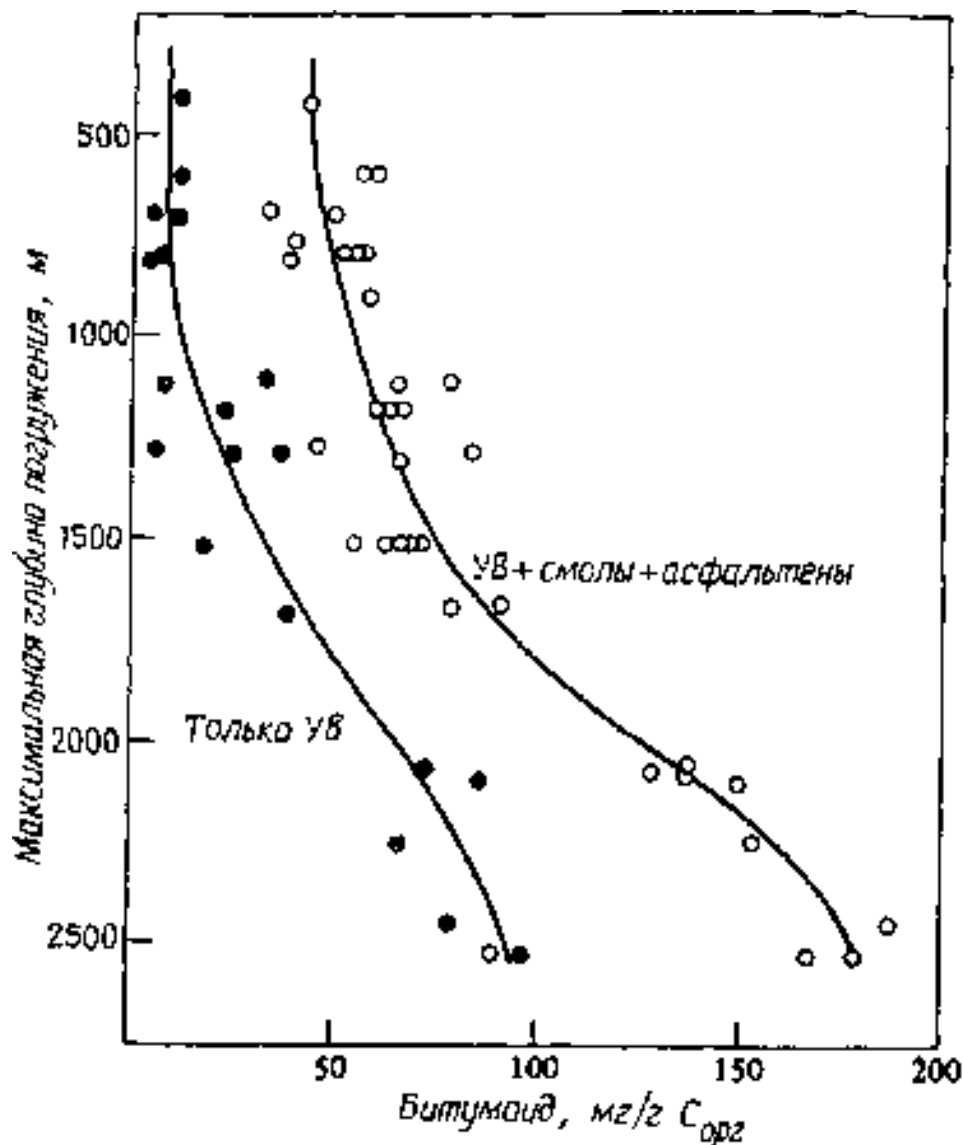


Рис. 4-18. Увеличение выхода углеводородов C_{i5+} и хлороформенного битумоида в целом (углеводороды, смолы и асфальтены) в расчете на $C_{орг}$ с увеличением глубины залегания нижнетоярских глин Парижского бассейна (по Тиссо и др. [611]).

Самые детальные исследования с изучением происхождения отдельных групп углеводородов были проведены Тиссо и др. [611] в Парижском бассейне. На рис. 4-18 видно увеличение выхода тяжелых углеводородов C_{i5+} , а также суммы тяжелых углеводородов и асфальтовых компонентов в интервале глубин 1200—1400 м, соответствующем современной температуре 60°C. Дюран и Эспиталье [179] получили похожие кривые изменения с глубиной содержания углеводородов C_i — C^{*}_{i5} в тоарских глинах (рис. 4-19). Интересно отметить, что порог образования парафиновых и нафтеновых углеводородов соответствует глубине около 1300 м, в то время как порогом образования ароматических углеводородов является глубина ~2000 м. Это может объясняться тем, что для реакций образования ароматических соединений требуется более высокая энергия активации, чем для реакций образования насыщенных углеводородов; другой причиной могут быть различия в степени каталитической активности.

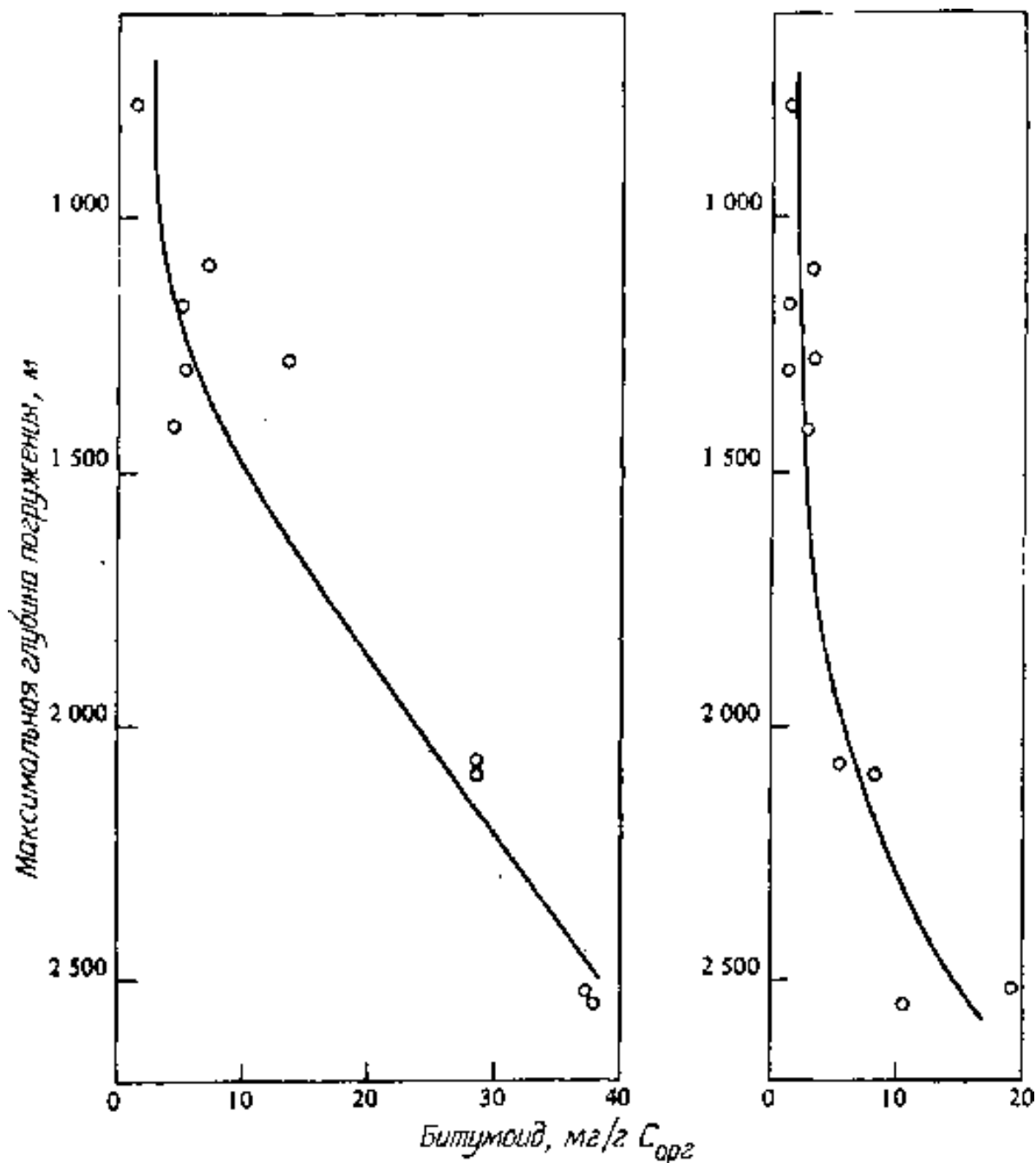


Рис. 4-19. Увеличение содержания парафиновых и нафтеновых углеводородов $C_1—C_{15}$ (слева) и ароматических углеводородов $C_6—Q_s$ (справа) с глубиной в нижнетоярских глинах Парижского бассейна (по Дюрану и Эспиталье [179]).

Порог интенсивного образования нефти в майкопских глинах западного Предкавказья, СССР, находится на глубине около 2000 м, эквивалентной температуре 75°C [331] (рис. 4-20). Советские геохимики рассматривают этот порог как начало главной фазы нефтеобразования.

Исследования Филиппи [465] показали, что порог интенсивного образования углеводородов в бассейнах Лос-Анджелес и Вентура соответствует температуре 120°C в первом случае (рис. 4-21) и 130°C — во втором. На рис. 4-20 и 4-21 порог интенсивного образования углеводородов выделен по данным о выходе углеводородов C_{15+} на $C_{орг}$ или на всю породу.

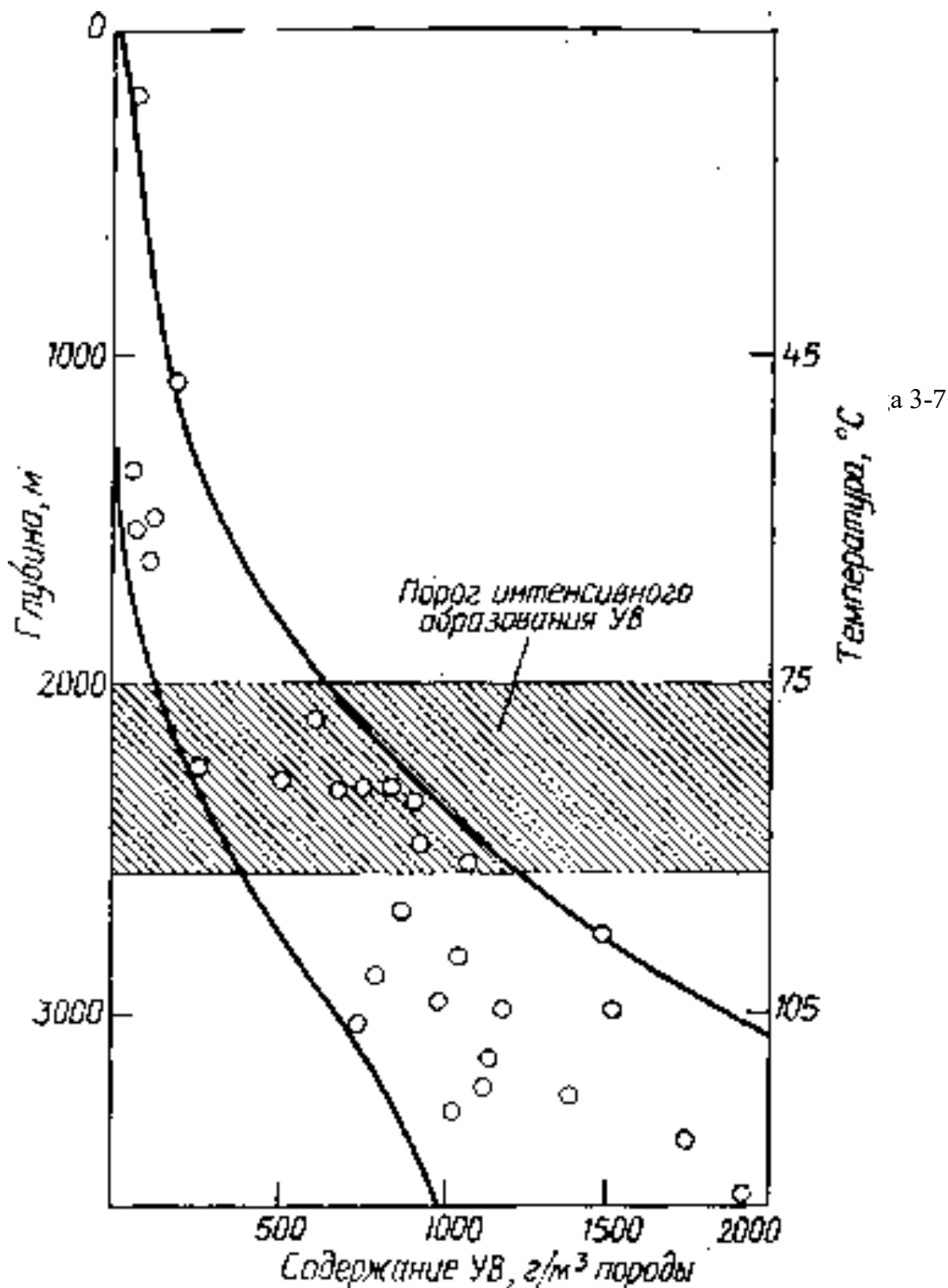


Рис. 4-20. Увеличение с глубиной содержания углеводородов C_{15+} в майкопских глинах западного Предкавказья, СССР (по Карцеву и др. [331]).

8*

В Аквитанском бассейне интенсивное образование нефти начинается при температуре около 72°C , эквивалентной глубине 2500 м [373]. Максимум образования нефти наблюдается при температуре около 100°C (рис. 4-22). Интенсивное образование газа начинается на глубине более 4100 м, соответствующей температуре выше 120°C .

Ла-Плант [371] для определения порога интенсивного образования углеводородов в отложениях побережья Мексиканского залива использовал другой метод. Путем определения содержания в керогене углерода, водорода и кислорода он установил глубину, на которой наблюдается увеличение доли

керогена, превращающегося в углеводороды. Как видно на рис. 4-23, интенсивное образование углеводородов начинается на глубине около 4000 м и при температуре 91°C.

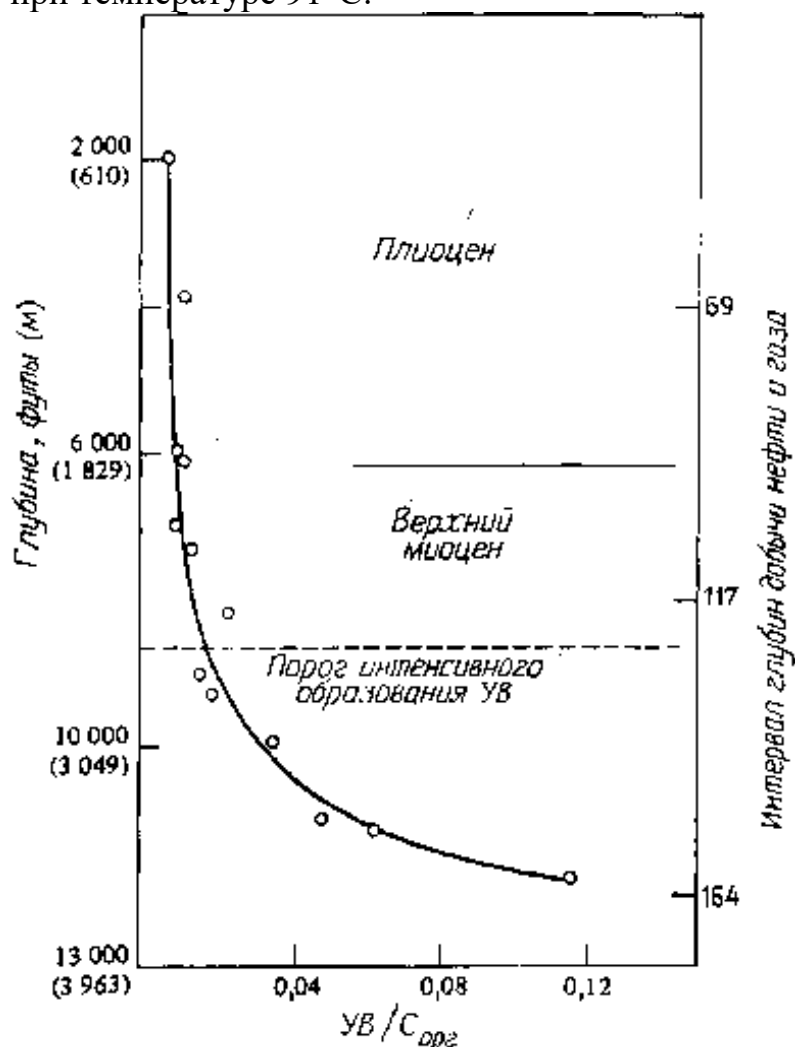


Таблица 3-7

Рис. 4-21. Увеличение с глубиной содержания углеводородов C_{5+} в расчете на $C_{орг}$ в тонкозернистых материнских породах бассейна Лос-Анджелес (по Филиппи [465]).

Такого же типа кривые, показывающие интервал глубин образования нефти, могут быть построены для отложений, которые после погружения на большую глубину оказались поднятыми к поверхности. Если органическое вещество пород не изменилось в результате выветривания, то в них сохранятся признаки интенсивного образования тяжелых углеводородов. В качестве примера можно привести определение содержания углеводородов C_{5+} и растворимых азотистых, сернистых и кислородных соединений в образцах пород формации Фосфория в Вайоминге [110]. Были исследованы в основном невыветрелые образцы пород из обнажений. Путем реконструкции геологической истории этих отложений Клейпул установил глубины главной зоны образования углеводородов (рис. 4-2/1), где одновременно наблюдался максимум генерации побочных асфальтовых продуктов. Во время интенсивного образования углеводородов стераны и тритерпаны, присутствующие в образцах с небольшой глубины, исчезали, вероятно, вследствие их превращения в конденсированные ароматические соединения. Это свидетельствует об изменении или деструкции

биоорганических соединений во время интенсивной генерации нефти. Интересно отметить также то, что в зоне генерации нефти отношение Н/С в керогене уменьшается от 1,25 до 0,6, так как водород керогена расходуется на образование нефти.

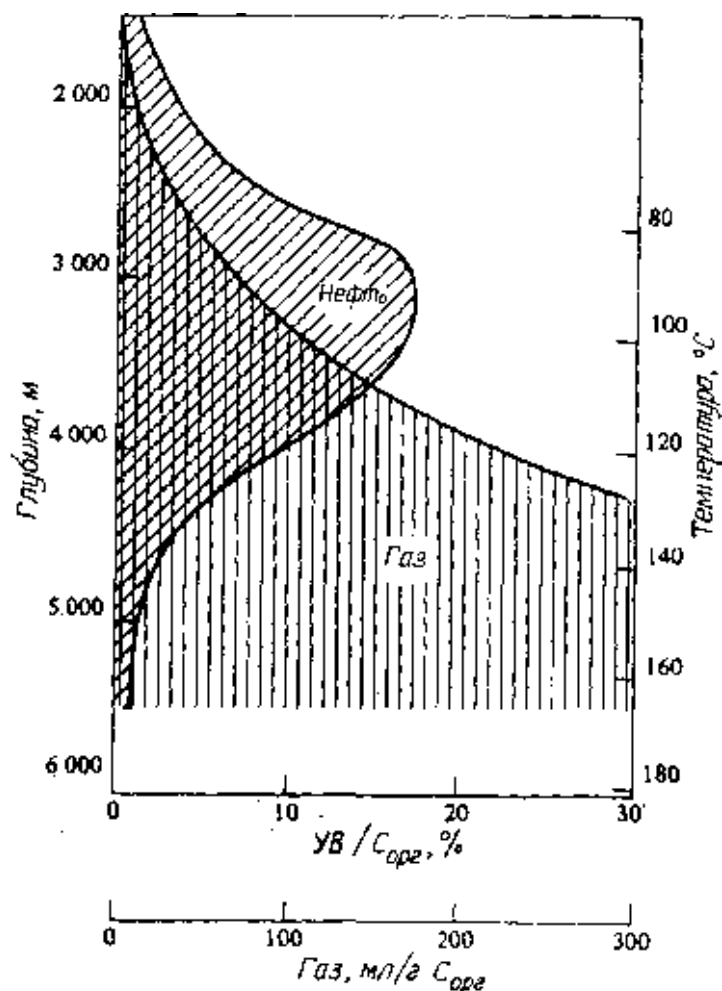


Таблица 3-7

Рис. 4-22. Изменение с глубиной содержания жидких (C_{15+}) и газовых (C_1-C_3) углеводородов в тонкозернистых карбонатных породах Аквитанского бассейна (по Ле Трану [373]).

Максимум образования нефти наблюдается при температуре около 90°C до начала интенсивного образования газа.

Во всех приведенных примерах рассматривается образование углеводородов в тонкозернистых породах. Эти данные ясно показывают, что образование углеводородов происходит в ограниченном температурном интервале, который может быть установлен путем анализа природных образцов и на основе данных

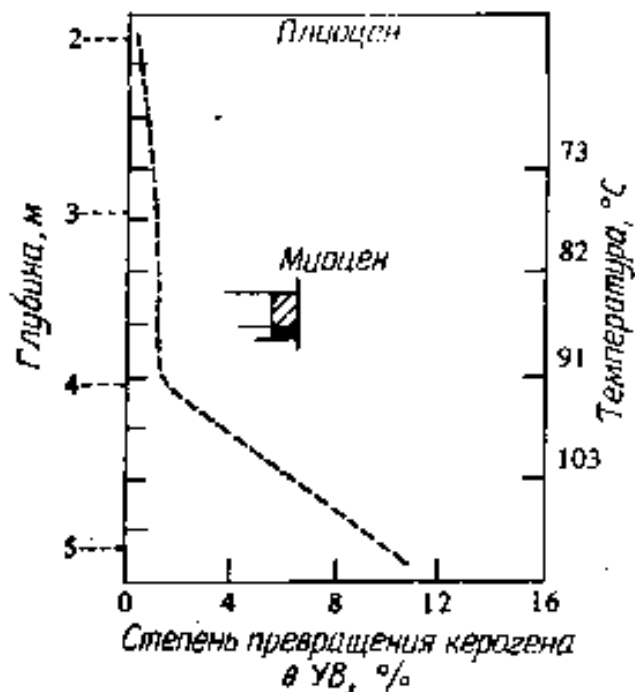


Рис. 4-23. Образование углеводородов из керогена в разрезе осадочных отложений района Западной дельты Миссисипи, побережье Мексиканского залива (по Ла-Планту [371]).

Штриховкой показан интервал распространения залежей газа, а черным цветом — нефти.

Глава 3
185
Таблица 3-7

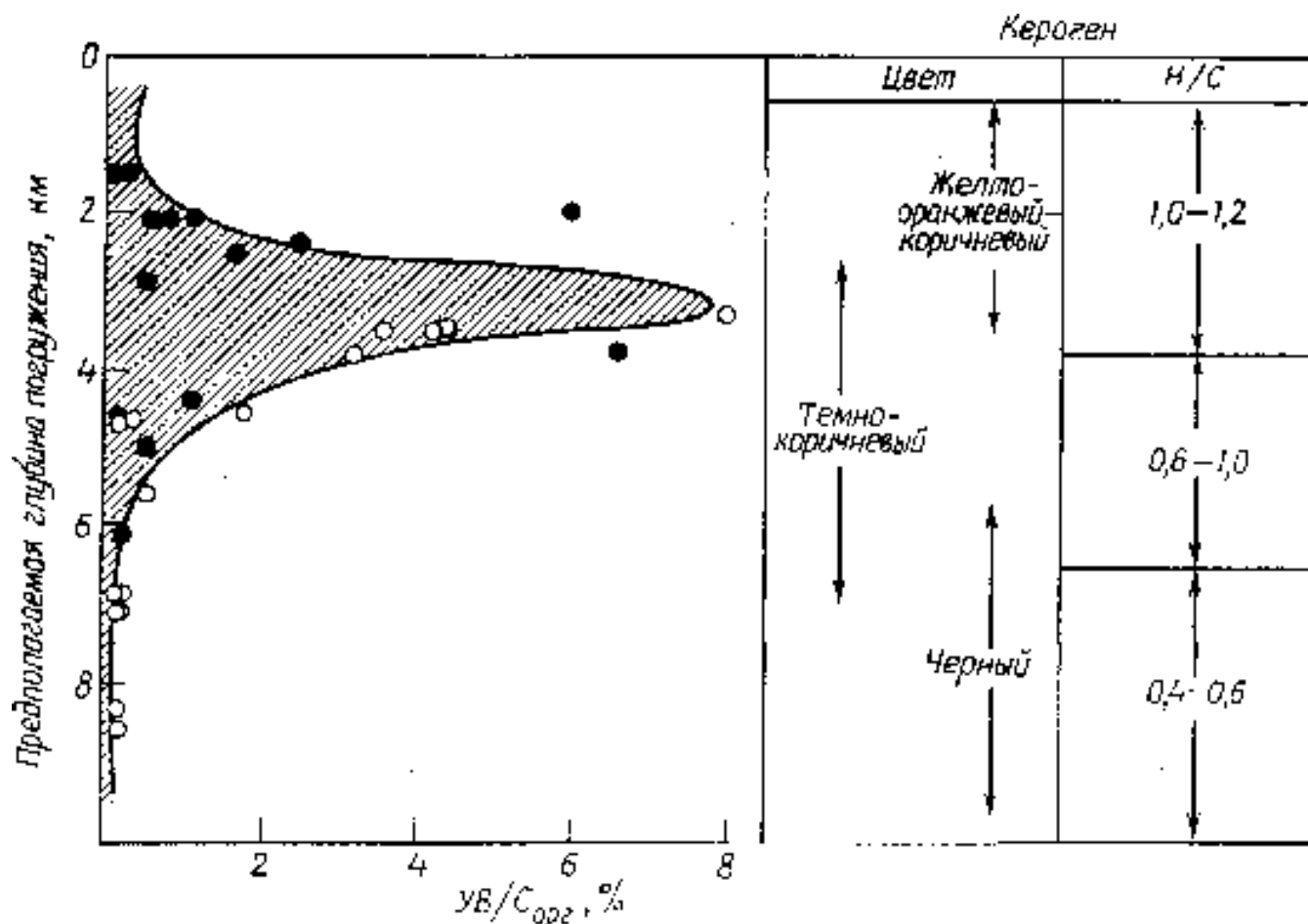


Рис. 4-24. Изменение содержания углеводородов C_{15+} в расчете на CO_{org} и состава керогена в породах пермской формации Фосфория на западе США в зависимости от предполагаемых максимальных глубин их погружения (по Клейпулу и др. [110]).

Максимальное превращение керогена в углеводороды происходит в интервале глубин 2,5—4,5 км. Черные кружки — пачка Реторт, светлые кружки — пачка Мид-Парк,

лабораторных опытов, моделирующих природные процессы путем нагрева образцов. При бурении на нефть и газ в новых районах важно знать, прошли ли рассматриваемые отложения фазу интенсивного образования углеводородов, и если да, то каковы глубины начала, максимума и окончания образования углеводородов. Одних этих данных еще недостаточно для точного указания положения промышленных скоплений нефти и газа, так как оно зависит от многих других геологических факторов. Однако эти данные указывают интервал глубин, в пределах которого находятся материнские породы и наиболее перспективные зоны для поисков нефти и газа. Нет смысла бурить скважину до глубины более 6000 м, если кероген слишком незрелый для образования углеводородов или если он настолько обеднен водородом, что утратил способность генерировать углеводороды. Ограниченный интервал глубин и температур образования углеводородов является результатом термодинамической неустойчивости органического вещества в породах. Хотя нам не известны все стороны этого процесса, он изучен уже достаточно хорошо

для эффективного использования данных геохимических исследований при поисках и разведке нефти и газа.

Тема №13. Распространение газов в земных корах и геохимические характеристики составов. Нефтегазовые коллекторы-горных минералы. Пористость, проницаемость, насыщенность коллекторов с нефтью, газами и водой.

ПРИРОДНЫЕ РЕЗЕРВУАРЫ И НЕФТЕГАЗОНОСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Цели изучения – получить знания о породах-коллекторах и флюидоупорах, их ёмкостно-фильтрационных свойствах, видах пористости и проницаемости, классификационных параметрах, зависимости ёмкостно-фильтрационных свойств в зависимости от изменения литологического и минералогического состава, термобарических условий, а также - о строении, составе и классификациях природных резервуарах и нефтегазоносных комплексах как важных природных системах, в которых происходит генерация и миграция УВ и формирование в их ловушках залежей и месторождений нефти и газа.

Задачи – изучить:

- ✓ морфологические и генетические виды пустот;
- ✓ виды пористости и проницаемости;
- ✓ единицы измерения величин пористости и проницаемости;
- ✓ факторы, влияющие на величину пористости и проницаемости;
- ✓ классификации пород-коллекторов по условиям фильтрации и аккумуляции пластовых флюидов, величине эффективной пористости и величине коэффициента проницаемости, по вещественному (литологическому) составу горных пород;
- ✓ основные 8* факторы, определяющие экранирующие свойства флюидоупоров;
- ✓ классификации флюидоупоров по Э.А. Бакирову и А.А. Ханину;
- ✓ основные морфологические типы природных резервуаров;
- ✓ связь типов морфологические типы с гидродинамическими условиями;
- ✓ генетические типы ловушек и их связь с природными резервуарами;
- ✓ показатели, характеризующие свойства нефтегазоносных комплексов;
- ✓ классификации нефтегазоносных комплексов по генезису и масштабам;

- ✓ принципиальные различия сингенетических и эпигенетических нефтегазоносных комплексов.

Уметь:

- 1) делать макроскопическое описание и пород-коллекторов и флюидоупоров, определять вид их порового пространства;
- 2) по данным макроскопического описания и пород-коллекторов и флюидоупоров определять тип коллектора (флюидоупора);
- 3) давать качественную характеристику коллекторским свойствам пород по количественным данным: общей, открытой и эффективной пористости; величине проницаемости;
- 4) определять типы природных резервуаров и ловушек по структурным картам и геологическим разрезам месторождений и залежей нефти и газа

6.1 Породы-коллекторы

Коллекторами называются породы, обладающие способностью к аккумуляции и фильтрации нефти, газа и воды. Эти процессы возможны, если порода имеет пустотное пространство, которое может быть представлено порами, кавернами и трещинами (рис. 13), объединенными в общую систему каналов.

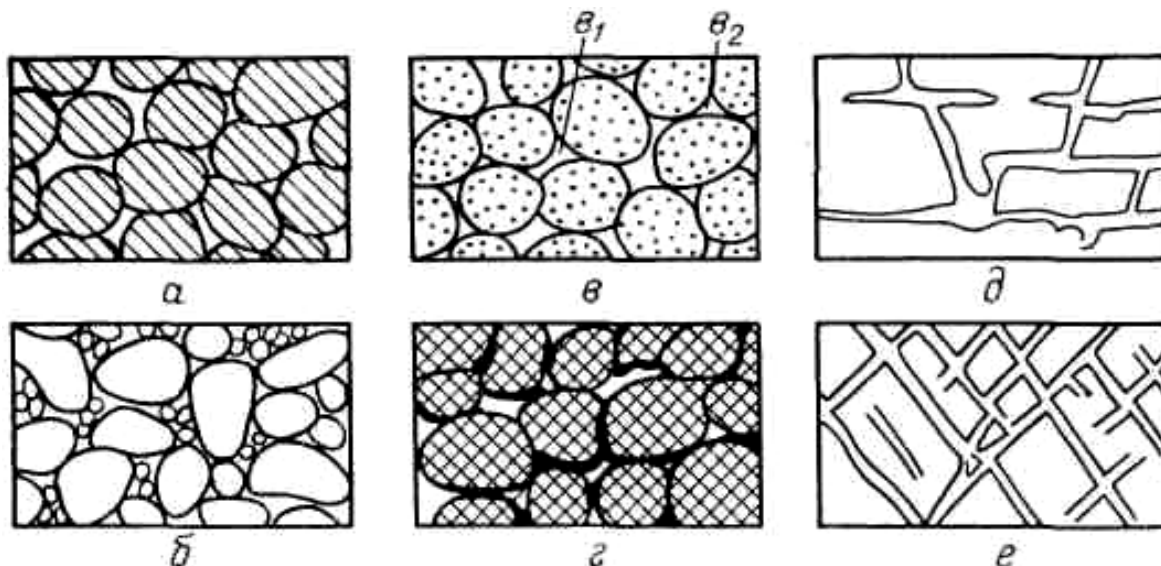


Рисунок 13 – Виды ^{8*}пустотного пространства пород (по О.Е. Мейнцер; 1923):

а – хорошо отсортированная высокопористая порода; б - плохо отсортированная низкопористая порода; в – хорошо отсортированная порода с пористыми зёрнами и очень высокой пористостью; г – хорошо отсортированная, но сцементированная порода пониженной пористости; д – порода с порами растворения; е – порода стрещинной пористостью

Поры – это пустоты между минеральными зернами и обломками пород. Они имеют размеры менее 1 мм и заключены в жестком каркасе породы, называемом матрицей.

Каверны – это пустоты в горных породах размером более 1 мм.

Трещины – это совокупность разрывов сплошности породы.

По размерам поры и трещины разделяются на три категории: 1) некапиллярные или сверхкапиллярные, 2) капиллярные и 3) субкапиллярные или ультракапиллярные. К некапиллярным относятся поры диаметром более 0,5 мм и трещины шириной более 0,25 мм. Капиллярными являются поры от 0,5 до 0,0002 мм и трещины от 0,25 до 0,0001 мм. К субкапиллярным относятся поры менее 0,0002 мм и трещины менее 0,0001 мм.

Такое разделение пустотного пространства пород связано с тем, что в некапиллярных пустотах содержатся свободные флюиды (вода, нефть и газ), движение которых находится под действием гравитационных сил или перепада давления.

В капиллярных пустотах также содержатся свободные флюиды, но их движение находится под действием капиллярных или менисковых сил, а также гравитационных сил или перепада давления. Поскольку движение нефти и газа происходит в водонасыщенных коллекторах, то в капиллярных пустотах знак капиллярного давления на разделе фаз зависит и от таких свойств пород как гидрофильность или гидрофобность.

В субкапиллярных пустотах находятся физически связанные или адсорбированные флюиды. Эти флюиды крепко связаны с поверхностью минеральных частиц силами межмолекулярного притяжения и полностью закрывают просветы порово-трещинного пространства. Поэтому субкапиллярные пустоты для жидкостей и газов практически не проницаемы. Однако при высоких температурах и давлениях, когда капиллярные эффекты сводятся к минимуму или исчезают, движение флюидов по этим пустотам становится возможным.

Поры и трещины могут быть первичными или сингенетическими и вторичными или эпигенетическими.

Первичные пустоты образуются между зернами обломочных и некоторых карбонатных пород, одновременно с их формированием и обусловлены текстурными особенностями этих пород.

Вторичные пустоты образуются в результате катагенных процессов, что особенно характерно для карбонатных пород, а также в результате тектонических и гидротермических процессов.

Суммарный объем трещинных пустот разного происхождения всегда меньше объема пор и каверн и лежит в пределах от сотых долей процента до 2-3 %, редко превышая 5 %. В среднем он составляет 0,1-1 %. Однако по сравнению спорами и кавернами, трещинные пустоты прямолинейны, имеют большую протяженность и глубину проникновения. Всё это оказывает огромное значение на фильтрационные свойства горных пород.

Трещины с раскрытостью более 0,1 мм хорошо прослеживаются визуально.

2.6.1.1 Основные свойства пород-коллекторов

Ёмкостно-фильтрационные свойства пород. Основными физическими параметрами, которые определяют ёмкостно-фильтрационные свойства (ЁФС) коллекторов, являются пористость, проницаемость и водонасыщенность.

Пористость горных пород. Пористость породы – это её свойство, которое определяет ёмкость породы. Она представляет собой отношение объема всех пустот к общему объему породы. Различают три вида пористости: общую, открытую и эффективную. В практике используются также различные коэффициенты пористости.

Таблица 3-7

Общая (абсолютная, полная, физическая) пористость – это суммарный объем всех пор, каверн и трещин. Коэффициентом общей пористости k_p соответственно называется отношение суммарного объема всех пустот v_p к общему объему породы v :

$$k_p = v_p / v.$$

Открытая пористость – это объем всех пустот, сообщающихся между собой. Она всегда меньше общей пористости, на величину объема изолированных или замкнутых пустот. Коэффициентом открытой пористости соответственно называется отношение объема сообщающихся пустот к общему объему породы.

Эффективная (динамическая, полезная) пористость. Нефть и газ движутся не по всем открытым пустотам, а лишь по некапиллярным и достаточно крупным капиллярным пустотам. Таким образом, эффективная пористость – это совокупность пустот горной породы, участвующих в процессе фильтрации и из которых нефть может быть извлечена при разработке залежи. Неэффективными являются изолированные и сообщающиеся субкапиллярные поры.

Величина пористости зависит от формы и степени окатанности зерен, характера их взаимного расположения (укладки) и наличия цемента, и не зависит от размера частиц, если порода состоит из одинаковых обломков. Таким образом, коллекторские свойства породы определяются формой и характером пустот.

Пористость осадочных пород меняется в широких пределах. В нецементированных песках общая пористость достигает 45 %, а открытая – 40 %, у глин пористость лежит в пределах 45-50 %. Нижний предел пористости у нефтеносных песчаников обычно составляет 6-8 %. При меньшем значении они теряют коллекторские свойства.

Проницаемость горных пород. Если пористость обуславливает ёмкостные свойства коллектора, то проницаемость – его пропускную способность и, следовательно – коэффициент нефтеотдачи пласта и производительность эксплуатационных скважин. Различие этих параметров характеризует такой пример. Пористость глин может превышать пористость песков, однако глины практически лишены проницаемости, поскольку их пористость образована

тонкими субкапиллярными порами. Вследствие этого они не могут пропускать и отдавать содержащиеся в них флюиды.

Для оценки проницаемости горных пород используют линейный закон фильтрации Дарси, согласно которому скорость фильтрации жидкости в пористой среде пропорциональна градиенту давления и обратно пропорциональна динамической вязкости:

$$v = \frac{Q}{F} = \kappa \frac{1}{\eta} \frac{\Delta p}{L}, \quad \text{Глава 3} \quad 191$$

Таблица 3-7

где v – скорость линейной фильтрации, м/с;

Q – объемный расход жидкости в единицу времени, м³/с;

F – площадь фильтрации, м²;

η – динамическая вязкость жидкости, 1 Па·с;

Δp – перепад давления, Па;

L – длина участка фильтрации (пористой среды), м.

В этом уравнении способность породы пропускать жидкости и газы характеризуется коэффициентом пропорциональности k , который называется коэффициентом проницаемости:

$$\kappa = \frac{Q \eta L}{\Delta p F}.$$

В Международной системе единиц (СИ) величины, входящие в формулу проницаемости, имеют размерности:

$$[L] = \text{м}; \quad [F] = \text{м}^2; \quad [Q] = \text{м}^3/\text{с}; \quad [p] = \text{Па}; \quad [\eta] = \text{Па} \cdot \text{с}.$$

Следовательно,

$$\kappa = \frac{\frac{\text{м}^3}{\text{с}} \cdot \text{Па} \cdot \text{с} \cdot \text{м}}{\text{Па} \cdot \text{м}^2} = \text{м}^2.$$

При $L = 1$ м; $F = 1$ м²; $Q = 1$ м³/с; $p = 1$ Па и $\eta = 1$ Па·с получим значение коэффициента пропорциональности $k = 1$ м².

Таким образом в Международной системе СИ за единицу проницаемости в 1 м² принимается проницаемость пористой среды, в которой при фильтрации через её образец площадью поперечного сечения 1 м² и длиной 1 м при перепаде давления 1 Па расход жидкости вязкостью 1 Па·с составляет 1 м³/с.

Коэффициент проницаемости k имеет размерность площади (м²). Его физический смысл характеризует общую площадь сечения каналов пористой среды, по которым происходит фильтрация.

Обычно коэффициент проницаемости выражают в микрометрах, 1 мкм² = 10⁻¹² м².

В нефтегазопромысловой практике часто используется внесистемная единица – дарси (Д), 1 Д равен 1,02·10⁻¹² м² = 1,02 мкм² (1Д ≈ 1 мкм²).

Проницаемость пород-коллекторов нефти и газа меняется в широких пределах от 0,005 до 3,0 мкм². Наиболее часто она лежит в интервале от 0,05 до

0,5 мкм². У нефтеносных песчаников она находится в диапазоне от 0,05 до 3 мкм², а у трещиноватых известняков – от 0,005 до 0,02 мкм².

Проницаемость зависит, прежде всего, от структуры порового пространства: от размера и конфигурации пор, величины зерен, от плотности укладки и взаимного расположения частиц, от трещиноватости пород и других факторов. По характеру проницаемость делится на межзерновую и трещинную.

Различают следующие виды проницаемости: абсолютную, эффективную и относительную.

Абсолютная ^{Глава 3, 192} ^{таблица 3-7} (общая, физическая) проницаемость характеризует физические свойства породы и определяется экспериментально объемным расходом газа или не взаимодействующей с минеральным скелетом однородной жидкости, при условии полного насыщения открытого порового пространства горной породы данным газом или жидкостью.

Эффективная (фазовая) проницаемость. Обычно пустотное пространство содержит двух- или трёхфазную систему: нефть – вода, газ – вода, газ – нефть, газ – нефть – вода. Каждый из этих флюидов оказывает воздействие на фильтрацию других. Следовательно, фазовая проницаемость отражает способность породы пропускать через себя один флюид в присутствии других. Поэтому она всегда меньше абсолютной проницаемости.

Фазовая проницаемость зависит от их физико-химических свойств отдельных флюидов, температуры, давления и количественного соотношения разных флюидов. Поэтому с уменьшением количества нефти в залежи, при её разработке, фазовая проницаемость нефти падает.

Фазовая проницаемость выражается в тех же единицах, что и абсолютная (м², или Д) или в долях единицы абсолютной проницаемости.

Относительная проницаемость определяется отношением эффективной проницаемости к абсолютной и выражается безразмерной величиной меньше единицы.

Водонасыщенность. При формировании залежи часть воды остаётся в пустотном пространстве коллектора. Эта вода, содержащаяся вместе с нефтью или газом в залежи, называется остаточной водой.

Количество остаточной воды в залежах зависит от ФЭС пород: чем меньше размер пустот и проницаемость коллекторов, тем её больше.

Таким образом, водонасыщенность или коэффициент водонасыщенности характеризует содержание пластовой воды в коллекторе. Коэффициент водонасыщенности k_v измеряется отношением объема открытых пор породы, занятых водой V_v , к общему объему пор породы V_p :

$$k_v = V_v / V_p.$$

Знание коэффициента водонасыщенности необходимо для определения коэффициентов нефте- и газонасыщенности горных пород, которые определяют геологические запасы нефти и газа в залежах.

2.6.1.2 Классификации пород-коллекторов

Коллекторы классифицируются по целому ряду признаков, поэтому имеется множество различных их классификаций. Наиболее важными классификационными критериями являются:

- условия аккумуляции и фильтрации флюидов;
- величина открытой или эффективной пористости и величина проницаемости;
- характер проницаемости;
- генезис и тип пород.

Глава 3. 193

Породы-коллекторы классифицируются и по другим критериям, или классификационным признакам, например: по масштабам распространения в пределах нефтегазоносных комплексов; толщине и выдержанности литологического состава; содержанию остаточной воды; количеству и составу цемента.

По условиям фильтрации пластовых флюидов коллекторы делятся на простые и сложные (смешанные). К простым коллекторам относятся поровые и чисто трещинные, а к смешанным - трещинно-поровые и порово-трещинные. Чисто трещинные и смешанные (трещинно-поровые и порово-трещинные) коллекторы часто называют просто трещинными, поскольку фильтрация в них обусловлена, главным образом, наличием трещин.

Г.И. Теодорович по характеру проницаемости разделил коллекторы три группы: равномерно-проницаемые, неравномерно-проницаемые и трещиноватые.

По условиям аккумуляции флюидов, которые определяются морфологией пустотного пространства коллекторы также делятся на простые и сложные (смешанные).

В простых коллекторах пустотное пространство представлено следующими видами: порами, кавернами, карстовыми полостями и трещинами.

Поровые коллекторы обычно связаны с терригенными породами – песчаниками и алевролитами и реже - с органогенными карбонатными породами. Особенность этих пород-коллекторов заключается в том, что в них как емкость, так и фильтрация обусловлена структурой межгранулярной пористости - межзерновыми сообщающимися порами, образующими поровые каналы. Диапазон изменения объема порового пространства в этих коллекторах очень большой – от единиц до 40-50 %.

Остальные виды пустотного пространства - каверны, карстовые полости и трещины в основном связаны с карбонатными коллекторами.

Чисто трещинные коллекторы встречаются редко. Образуются они за счет вторичной трещиноватости в плотных жестких и хрупких породах, минеральная часть которых практически лишена пористости. Такими породами являются массивные пелитоморфные известняки, доломиты, мергели, песчаники, окремнелые аргиллиты, сланцы а также метаморфические, магматические и глинисто-кремнисто-сапропелевые породы. Часть пустот в коллекторах трещинного типа может быть образована межзерновыми порами, однако их суммарный объем составляет не более 5-7 %. К тому же часть этих

пор является изолированной. Чисто трещинные коллекторы обладают низким объемом пустотного пространства, обычно не более 2,5-3 %.

Смешанное пустотное пространство характерно для карбонатных пород, где оно представлено сочетанием видов пустот, которые образуют следующие типы пустотного пространства: порово-трещинное, порово-каверновое, карстово-каверновое, порово-каверново-карстовое, порово-стилолитовое. Трещинно-поровые коллекторы преимущественно связаны с карбонатными породами, пустотное пространство которых образовано, главным образом, межзерновыми порами и кавернами.

При характеристике типа коллектора основной вид пустот ставится в названии на последнее место.

По величине эффективной пористости коллекторы делятся на классы, как в зависимости от типа горных пород, так и не зависимо от них. П.П. Авдусин и М.А. Цветкова (1943) разделили терригенные коллекторы на пять классов (табл. 7). Практическое значение имеют коллекторы первых четырех классов.

Таблица 7. Классификация терригенных пород-коллекторов по величине эффективной пористости (П.П. Авдусин и М.А. Цветкова, 1943)

Класс коллектора	Эффективная пористость, %	Емкость коллектора
А	> 20	Большая
Б	20-15	Большая
С	15-10	Средняя
Д	10-5	Средняя
Е	< 5	Малая

По величине коэффициента проницаемости коллекторы также делятся на классы, как в зависимости от типа горных пород или типа фильтрующих пустот, так и не зависимо от них. Например, Г.И. Теодорович, не зависимо от типа фильтрующих пустот разделил все породы-коллекторы по величине коэффициента проницаемости на пять классов (табл. 8).

Таблица 8. Классификация коллекторов по величине коэффициента проницаемости (по Г.И. Теодоровичу)

Класс	Коллекторы	Коэффициент проницаемости, мкм ²
I	Очень хорошо проницаемые	более 1
II	Хорошо проницаемые	0,1-1
III	Среднепроницаемые	0,01-0,1
IV	Слабопроницаемые	0,001-0,01
V	Непроницаемые	менее 0,001

Практическое значение для нефтенакопления и нефтеотдачи имеют коллекторы первых трех классов, а для газов также и четвертый класс.

Широко используются классификации по эффективной пористости и проницаемости отдельно для терригенных (песчано-алевритовых) коллекторов (А.А. Ханина, 1969) и карбонатных коллекторов (И.А. Конюхова, 1964). В классификации А.А. Ханина (табл. 9) выделено шесть классов песчано-алевритовых коллекторов по их гранулометрическому составу, величине эффективной пористости и проницаемости.

В классификации И.А. Конюхова (табл. 10) выделено три группы карбонатных коллекторов по качественной оценке их емкости, и восемь классов по количественным значениям проницаемости и эффективной пористости.

Таблица 9. Оценочная классификация песчано-алевритовых коллекторов нефти и газа с межзерновой пористостью (по А.А. Ханину, 1969)

Класс коллектора	Название породы по преобладанию гранулометрической фракции	Пористость эффективная, %	Проницаемость по газу, мкм ²	Характеристика коллектора по проницаемости
I	Песчаник среднезернистый Песчаник мелкозернистый Алевролит крупнозернистый Алевролит мелкозернистый	≥ 16,5 ≥ 20 ≥ 23,5 ≥ 29	≥ 1	Очень высокая
II	Песчаник среднезернистый Песчаник мелкозернистый Алевролит крупнозернистый Алевролит мелкозернистый	15-16,5 18-20 21,5-23,5 26,5-29	0,5-1,0	Высокая
III	Песчаник среднезернистый Песчаник мелкозернистый Алевролит крупнозернистый Алевролит мелкозернистый	11-15 14-18 16,8-21,5 20,5-26,5	0,1-0,5	Средняя
IV	Песчаник среднезернистый Песчаник мелкозернистый Алевролит крупнозернистый Алевролит мелкозернистый	5,8-11 8-14 10-16,8 12-20,5	0,01-0,1	Пониженная

V	Песчаник среднезернистый Песчаник мелкозернистый Алевролит крупнозернистый Алевролит мелкозернистый	0,5-5,8 2-8 3,3-10 3,6-12	0,001- 0,01	Низкая
VI	Песчаник среднезернистый Песчаник мелкозернистый Алевролит крупнозернистый Алевролит мелкозернистый	< 0,5 < 2 < 3,3 < 3,6	< 0,001 Таблица 3-7	Коллектор не имеет промышленного значения

П р и м е ч а н и е. Диаметр частиц (в мм): песчаник среднезернистый 0,5-0,25, песчаник мелкозернистый 0,25-0,1, алевролит крупнозернистый 0,1-0,05, алевролит мелкозернистый 0,05-0,01.

5 По вещественному (литологическому) составу горных пород выделяются две основные группы коллекторов: терригенная и карбонатная. Кроме них существуют коллекторы, связанные с глинистыми, вулканогенными, вулканогенно-осадочными, метаморфическими и магматическими породами, а также породами кор выветривания (табл. 11).

Таблица 10. Классификация карбонатных коллекторов (по И.А. Конюхову)

Группа	Класс	Проницаемость, 10^{-15} м^2	Эффективная пористость, %	Литологические разности
А (классы высокой емкости)	I	> 1000	> 25	Известняки биоморфные, скелетные (рифовые), крупнокавернозные
	II	1000-500	25-20	Известняки биоморфные, кавернозные
	III	500-300 8*	20-15	Известняки кавернозные и органогенно-обломочные
Б (классы средней емкости)	IV	300-100	15-10	Известняки крупнозернистые порово-кавернозные, крупноолитовые
	V	100-50	10-5	Известняки и доломиты средне- и мелкозернистые порово-кавернозные, мелкоолитовые

В (классы малой емкости, эффектив ная пористос ть < 5 %	VI	50-25	-	Известняки мелкодетритовые, инкрустированные оолитовые, биоморфные,
	VII	25-10	-	
	VIII	10-1	-	

Глава 3 197

Терригенные или песчано-алевритовые коллекторы. Коллекторы этого типа занимают основное место среди пород-коллекторов. С ними связана весьма значительная часть запасов нефти и газа. ЁФС терригенных коллекторов определяются в основном структурой порового пространства, поэтому их часто называют гранулярными или межгранулярными. Их общей особенностью является постепенное понижение ЁФС с глубиной за счет уплотнения пород, минерального новообразования и других процессов.

Карбонатные коллекторы. Они занимают существенное место среди пород-коллекторов. Причём значительная часть мировых запасов нефти и газа связана с трещинно-поровыми типами, небольшая с порово-трещинными и ничтожная с чисто трещинными.

Карбонатные породы являются полигенетической группой и по генезису первичных элементов могут быть хемогенными, органогенными, обломочными и смешанными. Часто в них присутствует терригенный материал, а иногда - пирокластический материал и аутигенные примеси в виде сульфатов, силикатов и других минералов.

Таблица 11. Классификация коллекторов нефти и газа по литологическому составу (по Б.К. Прошлякову, Т.И. Гальянову, Ю. Г. Пименову)

Группа коллекторов	Тип коллектора по структуре порового пространства	Вид пустотного пространства	Характерные литологические разности пород
Терригенные (обломочные) породы	Поровый	Межзерновой	Пески, песчаники, алевролиты, промежуточные разности пород и калькарениды
	Трещинный	Трещинный	Песчаники и алевролиты регенерационной структуры, прочные песчаники и алевролиты с карбонатным цементом

	Смешанный (сложный)	Межзерновой Трещинный	Прочные песчаники и алевролиты с остаточной межзерновой пористостью
Карбонатные породы	Поровый Глава 3	Межформенный	Биогенные, биохемогенные, оолитовые известняки и доломиты
		Внутриформенный	Биоформные (фораминиферовые, коралловые и др.) известняки и доломиты
		Межзерновой	Вторичные доломиты и доломитизированные известняки, хемогенные известняки и доломиты
	Трещинный	Трещинный	Криптогенные и хемогенные доломиты, известняки окремнелые и глинисто-кремнистые (в том числе биогенные)
	Смешанный (сложный)	Межзерновой Трещинный Каверновый	Уплотненные известняки и доломиты различного генезиса
Глинистые породы	Трещинный	Трещинный	Аргиллиты, аргиллиты известковые, известково-кремнистые
Магматические и метаморфические породы, и их кора выветривания, кремнистые и сульфатные породы	Поровый	Межзерновой	Кора выветривания гранитов, гнейсов и других пород
	Трещинный	Трещинный	Граниты, кварциты, метаморфические сланцы, серпентиниты, андезиты, кремнистые породы
	Смешанный (сложный)	Межзерновой Трещинный	Серпентиниты, кремнистые породы

Разные генетические группы карбонатных пород имеют различные характеристики первичной пористости и проницаемости. Уже на этапе формирования лучшими емкостными и фильтрационными характеристиками отличаются органогенные, особенно рифогенные, обломочные и оолитовые карбонатные породы. Они имеют поры сравнительно правильной формы, которые равномерно распределены в объеме породы. Поровые каналы обычно имеют значительные размеры.

Карбонатные породы имеют сложный характер емкостного пространства, образованного порами, кавернами, карстовыми и стилолитовыми полостями, а

также трещинами и очень неравномерное его распределение в объеме породы. Емкость в карбонатных коллекторах образуется и преобразуется на всех стадиях литогенеза и зависит, главным образом, от межзерновой пористости, а фильтрация обуславливается преимущественно трещинами, поэтому карбонатные коллекторы часто называют трещинными.

Глинистые коллекторы. Эти коллекторы нефти и газа известны очень давно в разных регионах мира, в том числе на Северном Кавказе. Наиболее широко глинистые коллекторы распространены в центральной и южной части Западной Сибири, где они называются «баженитами». Там, на границе нижнего мела и верхней юры, в составе региональной покрывки развита баженовская свита, которая является промышленно нефтеносной.

У глинистых аргиллитоподобных коллекторов баженовского типа есть общее характерное свойство – высокое, в среднем 22,5 %, содержание органического вещества (ОВ) сапропелевого типа, наличие свободной кремнекислоты, в среднем 29,5 % и проявление сингенетичной нефтеносности. Таким образом, эти породы имеют смешанный трехкомпонентный глинисто-кремнисто-сапропелевый состав. Пустотное пространство глинистых коллекторов связано с их текстурной неоднородностью, имеет сложную морфологию и трещинный характер. Текстурная неоднородность определяется наличием жесткого каркаса из кремнекислоты и ОВ.

Кроме трехкомпонентных баженинов, среди глинистых коллекторов выделяются четырехкомпонентные породы, состоящие из глинистых минералов, кремнезема, пелитоморфного карбоната и ОВ, содержание которого находится в пределах от 8 до 20 % по весу. Их характерным примером являются породы доманиковой свиты верхнего девона Волго-Уральской НПП, или просто - доманикиты.

Глинистые коллекторы Северного Кавказа – хадумиты, являются двухкомпонентными. Они состоят из глинистых минералов и кремнезема. Название дано по хадумской свите майкопской серии пород.

Коллекторы магматических, метаморфических пород и их кор выветривания. Данные типы коллекторов связаны с фундаментом осадочных бассейнов (ОБ). В настоящее время на Земле известно порядка 450 промышленных месторождений нефти и газа, часть которых по своим запасам относится к крупным и уникальным. Общие начальные запасы месторождений фундамента составляют 15 % мировых доказанных запасов категории А + Б. Большинство залежей - 40 %, и более 75 % запасов УВ, находящихся в фундаменте связаны с кислыми породами: гранитами и гранитоидами.

Характерной особенностью нефтегазоносности фундамента является то, что коллекторы и флюидоупоры в нём могут быть представлены одной и той же породой. Пустотное пространство пород-коллекторов имеет каверново-трещинный и трещинный типы, которые связаны с рядом вторичных процессов: палеогипергенными и паледенудационными, дизъюнктивной тектоникой, гидротермальным выщелачиванием неустойчивых минералов, контракционной усадкой магматических пород и сочетанием этих процессов.

Морфологически выделяются следующие типы коллекторов:

1) выступовые, связанные:

- а - с эрозионно-тектоническими выступами с массивным типом природного резервуара;
- б – со сложным распределением пустотного пространства внутри гранитных массивов в виде гнёзд, линз, жил, «ёлочки»;
- 2) площадные, связанные с корой выветривания;
- 3) линейные, связанные с зонами динамического влияния разломов;
- 4) жильные, связанные:
 - а - с зонами повышенной тектонической трещиноватости и гидротермальной деятельности;
 - б – с древними речными долинами, как правило, дренировавшими зоны разломов;
- 5) линейно-узловые, связанные с узлами пересечения тектонических разломов.

Часто кора выветривания и базальный горизонт осадочного чехла образуют единый природный резервуар. Например, в Ростовской области Азовское газовое месторождение связано с нижнемеловыми песчаниками и подстилаемой корой выветривания гнейсов докембрийского возраста.

6. По распространенности выделяют породы-коллекторы, которые имеют региональное, зональное и локальное распространение.

7. По толщине и выдержанности литологического состава выделяют коллекторы, характеризующиеся выдержанностью или невыдержанностью толщин, литологического состава и фильтрационно-емкостных свойств.

2.6.1.3 Изменение коллекторских свойств пород с глубиной

Известно, что изменение ФЕС по разрезу осадочного чехла подчинено генетической закономерности. В начале, с увеличением глубины и ростом геостатического давления, они ухудшаются за счет изменения первичной пористости, вторичного минералообразования и цементации. Эти изменения достигают максимальных значений в так называемой критической зоне гравитационного уплотнения (КЗГУ), которая проявляется в разных регионах в различном интервале глубин. Ухудшению ФЕС особенно подвержены терригенные коллекторы.

Ниже КЗГУ коллекторские свойства горных пород начинают улучшаться за счет увеличения вторичной пористости. Главную роль при этом играют геодинамические процессы: тектонодинамические и флюидодинамические. Улучшение коллекторских свойств пород с глубиной происходит легче у карбонатных и других жестких и хрупких пород. Эти породы наиболее сильно подвержены трещинообразованию под воздействием тектонических напряжений и процессам катагенетического изменения.

Таким образом, улучшение ФЕС горных пород происходит в результате их растрескивания, выщелачивания и растворения карбонатного или карбонатно-глинистого цемента под воздействием тектонических напряжений и движения горячих агрессивных вод, насыщенных углекислым газом. Растворение приводит к повышению ФЕС только в случае выноса цемента,

поэтому разрывные нарушения стимулируют улучшение коллекторских свойств.

2.6.2 Флюидоупоры и ложные покрышки

Флюидоупоры – это непроницаемые породы, лежащие над коллекторами нефти или газа и препятствующие миграции УВ в верхние горизонты земной коры. Флюидоупоры, которые непосредственно перекрывают залежи УВ, обычно называют покрышками.

Основными факторами, определяющими экранирующие свойства флюидоупоров, являются: проницаемость, литологические особенности, плотность, минеральный состав, характер распространения по площади, толщина и другие. По этим же признакам флюидоупоры и классифицируют.

Наиболее полной классификацией, которая включает основные характеристики коллекторов, является классификация Э.А. Бакирова (табл. 12).

Таблица 12. Классификация пород-флюидоупоров (по Э.А. Бакирову, 1969)

По площади распространения	
Региональные	Распространены в пределах нефтегазоносной провинции или большей её части
Субрегиональные	Распространены в пределах нефтегазоносной области или большей её части
Зональные	Распространены в пределах нефтегазоносного района или зоны нефтегазонакопления
Локальные	Распространены в пределах отдельных месторождений
По соотношению с этажами нефтегазоносности	
Межэтажные	Перекрывают этаж нефтегазоносности в моноэтажных месторождениях или разделяют их в полиэтажных месторождениях
Внутриэтажные	Разделяют продуктивные горизонты внутри этажа нефтегазоносности
По литологическому составу	
Однородные (глинистые, карбонатные, галогенные)	Состоят из литологически однородных пород
Неоднородные – смешанные (песчано-глинистые, глинисто-карбонатные, терригенно-галогенные и другие)	Состоят из пород различного литологического состава, не имеющих четко выраженной слоистости

Неоднородные – расслоенные	Состоят из чередующихся слоев различных литологических разностей пород

По характеру распространения в ней выделяются региональные, субрегиональные, зональные и локальные флюидоупоры.

По отношению к этажам нефтегазоносности или нефтегазоносным комплексам выделяются межэтажные и внутриэтажные флюидоупоры. Межэтажные флюидоупоры имеют большую толщину и разделяют или перекрывают этажи нефтегазоносности. Внутриэтажные флюидоупоры имеют меньшую толщину и разделяют продуктивные пласты внутри этажа нефтегазоносности.

По литологическому составу выделяются однородные и неоднородные флюидоупоры. Однородные флюидоупоры представлены глинистыми, карбонатными и галогенными породами.

Неоднородные флюидоупоры делятся на неоднородные смешанные и неоднородные расслоенные. Неоднородные смешанные флюидоупоры состоят из пород различного литологического состава, например, песчано-глинистого, глинисто-карбонатного, терригенно-галогенного и другого, которые не имеют четко выраженной слоистости. Неоднородные расслоенные флюидоупоры состоят из чередующихся слоев различных пород.

Флюидоупорами являются глины, каменная соль, гипсы, ангидриты и некоторые разновидности карбонатных пород. Наиболее широко распространены глинистые флюидоупоры. Хорошими экранирующими свойствами обладает каменная соль, благодаря своей пластичности.

Основным объективным показателем флюидоупора является низкая проницаемость. Нижний предел проницаемости коллекторов равен 10^{-15} - 10^{-16} м². В зависимости от проницаемости по газу А.А. Ханин разделил глинистые породы на пять групп, от весьма низкой, меньше 10^{-17} м², до высокой, больше 10^{-21} м² (табл. 13).

Таблица 13. Группы глинистых пород по экранирующим свойствам (по А.А. Ханину, 1969)

Группа флюидоупоров	Максимальный диаметр пор, мкм	Экранирующая способность	Абсолютная проницаемость по газу, м ²	Давление прорыва газа, МПа
А	$\leq 0,01$	Весьма высокая	$\leq 10^{-21}$	≥ 12
В	0,05	Высокая	10^{-20}	8
С	0,3	Средняя	10^{-19}	5,5
Д	2	Пониженная	10^{-18}	3,3
Е	>10	Низкая	$> 10^{-17}$	< 0,5

В нефтегазоносных комплексах широко распространены породы, которые из-за малого объема пустотного пространства не могут быть коллекторами, но способны пропускать флюиды по сети трещин. Если такая порода залегает

между коллектором с промышленной залежью УВ и флюидоупором, то её называют ложной крышкой (Б.В. Филиппов, 1963). Высота залежи и соответственно уровень её газоводяного (водонефтяного) контакта в таких случаях контролируется кровлей ложной крышки (рис. 14). Следовательно, эффективная высота залежи оказывается меньше на толщину ложной крышки, поскольку в ложной крышке УВ рассеиваются.

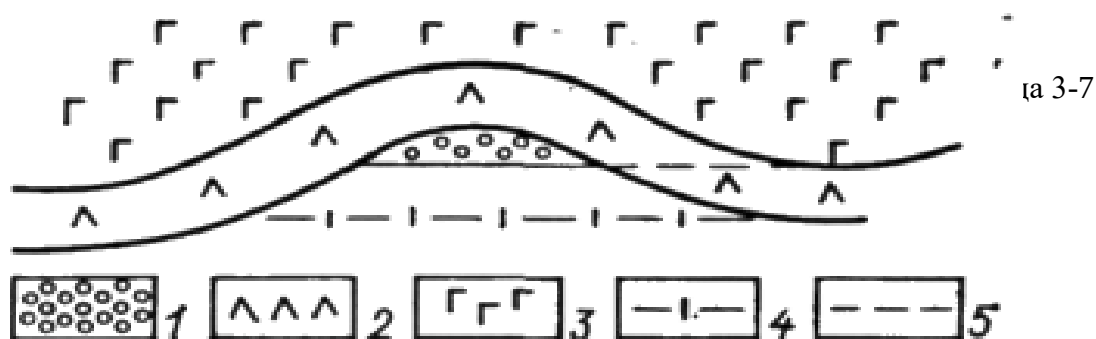


Рисунок 14 - Схема газовой залежи с ложной крышкой:

1 – газовая залежь; 2 – ангидрит (ложная крышка); 3 – соль; положение газоводяного контакта: 4 – ожидаемое, 5 – фактическое

2.6.3 Природные резервуары

Природный резервуар – это коллектор, частично или со всех сторон ограниченный непроницаемыми породами и являющийся естественной емкостью для нефти и газа, внутри которой возможна циркуляция флюидов.

Понятие «природный резервуар» (ПР) впервые сформулировал И.О. Брод (1951), выделив при этом три основных их типа: пластовый, массивный и литологически ограниченный (рис. 15).

Пластовый резервуар – это проницаемый пласт, ограниченный флюидоупорами в кровле и подошве (рис. 15, а).

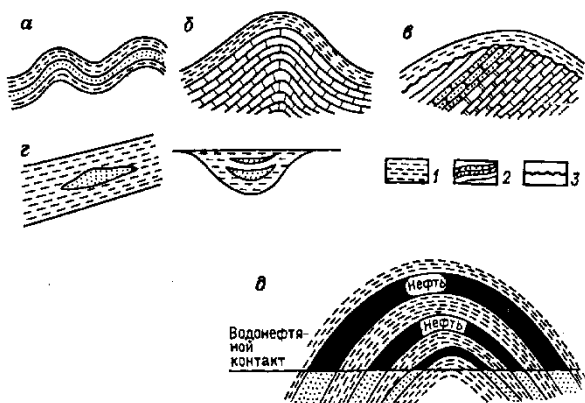


Рисунок 15 - Природные резервуары:

а – пластовый; б – однородно-массивный; в – неоднородно-массивный; г – литологически ограниченный; д – пластово-массивный.

Массивные резервуары представляют собой большую толщу проницаемых пород, от нескольких десятков до тысячи метров, которые

перекрыты флюидоупором. Это может быть высокоамплитудная складчатая структура, рифовый массив или эрозионно-тектонический выступ. Залежи нефти или газа в таких резервуарах контролируются породами-покрышками, только в кровле и с боков коллектора, а внизу, по всей площади, они подпираются водой.

Литологически ограниченные резервуары – это линзовидные проницаемые тела, заключенные в толще непроницаемых пород (см. **рис. 15, г**).

По гидродинамическим условиям выделяются природные резервуары с открытой, полуоткрытой (полузакрытой) и закрытой гидродинамическими системами.

Таблица 3-7

Гидродинамически открытые системы имеют связь с дневной поверхностью, которая может быть непосредственной и опосредованной. В первом случае проницаемые породы пластового или массивного ПР выходят на поверхность. Во втором случае связь с поверхностью происходит через проницаемые породы другого возраста и состава или по проводящим разрывным нарушениям. Формирование залежей нефти в резервуарах с открытой гидродинамической системой может произойти только за счёт гидравлического экранирования, когда нефть удерживается напором вод и капиллярными силами или за счёт образования асфальтовой пробки.

Полуоткрытые гидродинамические системы связаны с пластовыми ПР. Движение флюидов в них происходит на значительной площади от области питания к области разгрузки. Пластовые давления обычно соответствуют гидростатическим давлениям.

Гидродинамические системы массивных ПР на глубине связаны с пластовыми ПР и поэтому являются их разновидностью.

Гидродинамически закрытые системы связаны в основном с литологически ограниченными резервуарами, в которых движение флюидов ограничено или невозможно. В них часто образуются аномально высокие пластовые давления.

При смене инфильтрационного гидродинамического режима на элизионный пластовые ПР становятся неоднородными. В них появляются блоки с различными коэффициентами аномальности пластовых давлений. Такие ПР предложено называть дифференцированными пластовыми резервуарами.

Тема № 14. Основные геохимические характеристики углерода и круговорот в природе. Основные химические элементы нефти и природного газа. Основной элемент углеводородов.

ЗАЛЕЖИ И МЕСТОРОЖДЕНИЯ НЕФТИ И ГАЗА, ИХ КЛАССИФИКАЦИИ И ПАРАМЕТРЫ

Цель изучения – получить знания о залежах и месторождениях нефти и газа как основных объектах поисково-разведочных работ, их элементах и частях, различиях по фазовому состоянию, величине извлекаемых и геологических запасов, генетическим и морфологическим типам ловушек.

Задачи – изучить:

- ✓ классификацию скоплений по масштабам нефтегазоносности;
- ✓ признаки, характеризующие залежи и месторождения нефти и газа;
- ✓ элементы и части залежей нефти и газа;
- ✓ классификацию и номенклатуру залежей нефти и газа по фазовому состоянию;
- ✓ отличие понятий «запасы» и «ресурсы» нефти и газа и их категорий;
- ✓ подразделение залежей (месторождений) на категории по величине запасов;
- ✓ классификацию залежей нефти и газа по генетическому типу ловушек.

Уметь:

- 1) определять генетические классы, группы, типы и виды залежей по геологическим разрезам и структурным картам;
- 2) по качественным характеристикам природных резервуаров, ловушек и залежей изображать в произвольных масштабах схематические геологические разрезы и схематические карты залежей с их элементами и частями.

2.8.1 Масштабы проявления нефтегазоносности на Земле

Глава 3 206

На Земле существуют разные по масштабу скопления нефти и газа, в зависимости от которого они делятся на три категории: локальную, региональную и глобальную (табл. 16). Таким образом, понятие «скопление» является термином свободного пользования.

Таблица 16. Классификация скоплений нефти и газа

Классификационные категории скоплений нефти и газа		
Локальные	Региональные	Глобальные
Залежи	Зоны нефтегазонакопления (ЗНГН)	Ассоциации нефтегазоносных провинций
Месторождения	Нефтегазоносные районы (НГР)	Нефтегазоносные пояса (пояса нефтегазонакопления)
	Нефтегазоносные области (НГО)	Узлы (полюсы) нефтегазонакопления
	Нефтегазоносные провинции (НГП) или (нефтегазоносные бассейны - НГБ)	

Категория локальных скоплений УВ представлена залежами и месторождениями, которые являются основными объектами поисково-разведочных работ и разработки.

Залежь – это гидродинамически единое скопление нефти и (или) газа в ловушке. Ловушка может быть сложной по внутреннему строению или многопластовой, но при этом она гидродинамически едина, поэтому залежь контролируется единым водонефтяным или газоводяным контактом.

Залежи нефти и газа классифицируются по разным показателям. Наиболее важными из них являются следующие показатели: 1) фазовое состояние; 2) сложность геологического строения; 3) величина запасов; 3) тип ловушек. Среди других параметров выделяются: вид потенциальной пластовой энергии; средние значения дебитов; тип коллектора, степень, или коэффициент заполнения ловушки нефтью и газом.

Месторождение – это группа залежей, имеющих в проекции на земную поверхность полное или частичное перекрытие своих контуров нефте- и (или)

газоносности, или группа залежей, разобценных в плане, но контролируемых одной локальной тектонической структурой.

Таким образом, обязательным признаком месторождения является пространственная обособленность составляющих его залежей. Месторождением считается и одна залежь, если в разрезе земной коры локальной площади она единственная. Месторождение может состоять не только из однотипных, но и из генетически и морфологически разнотипных залежей, которые, к тому же, могут иметь разное фазовое состояние. На рисунке 25 видно, что нефтяные залежи Правдинского месторождения сформировались в структурных ловушках, как сводового типа, так и в ловушках литологически экранированного типа, связанных с выклиниванием продуктивных пластов.

На Харьягинском месторождении (рис. 26) нефтяные залежи сформировались в структурных ловушках сводового типа и в ловушках рифового типа.

А.А. Бакиров (1959) считал, что поскольку образование месторождений УВ происходит в результате сложных миграционных процессов, протекающих в недрах, то термин «месторождение» нефти и газа не отвечает действительному смыслу этого понятия и не отражает суть процесса образования их скоплений. Поэтому он рекомендовал заменить термин «месторождение» термином «местоскопление» нефти и газа, понимая под ним ассоциацию (совокупность) залежей нефти и газа, приуроченных к одной или нескольким ловушкам, расположенным на одной локальной площади.

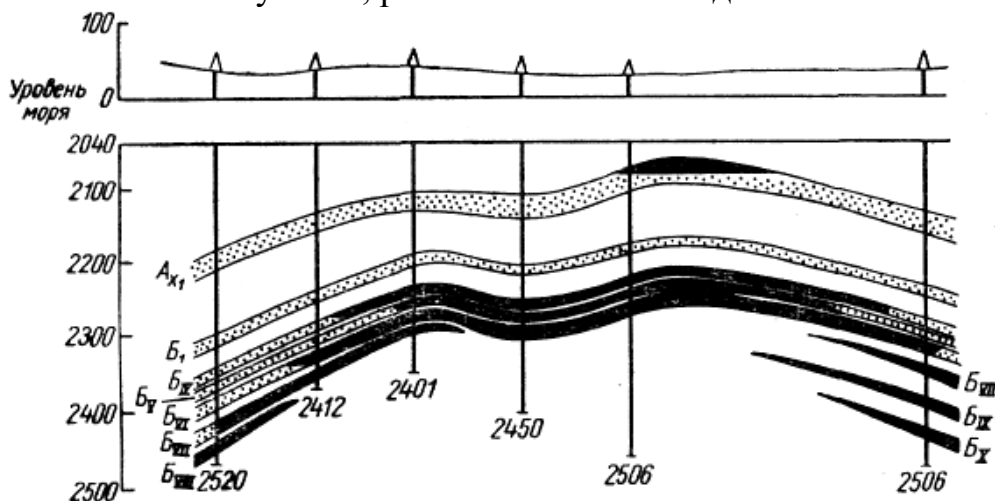


Рисунок 25 - Геологический разрез продуктивной части Правдинского нефтяного месторождения

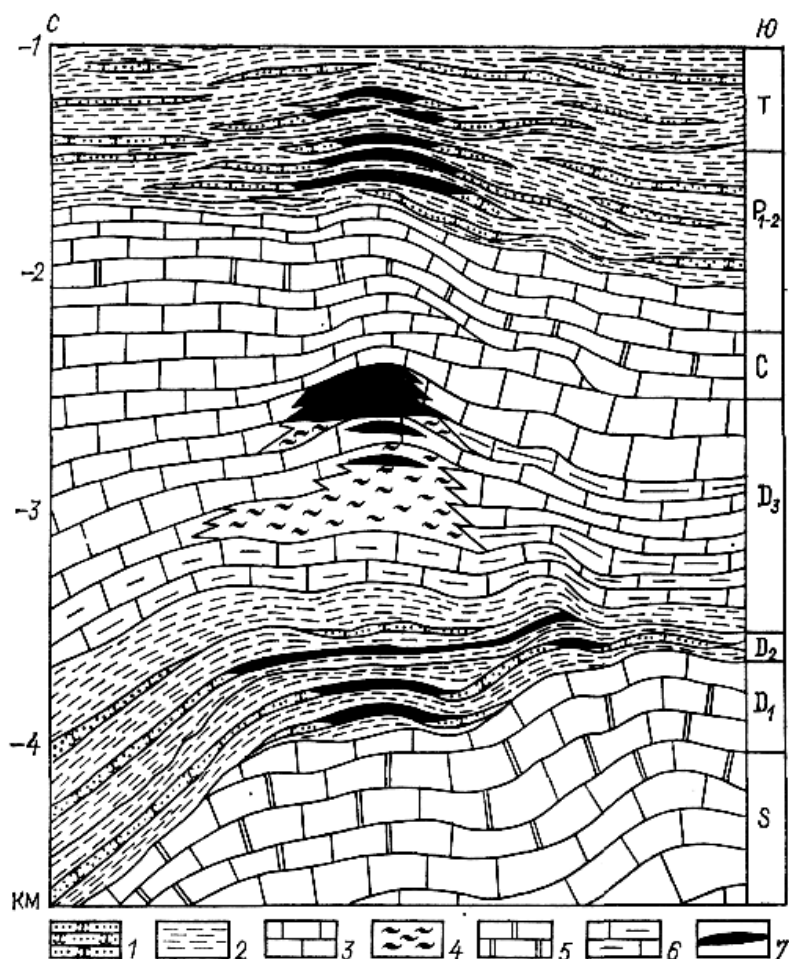


Таблица 3-7

Рисунок 26 - Геологический разрез Харьягинского месторождения (по В.Е. Яковлеву):

1 – песчаники и алевролиты; 2 – глины и аргиллиты; 3 – известняки; 4 – рифогенные известняки; 5 – доломиты; 6 – известняки глинистые; 7 – нефть

Однако термин «месторождение» глубоко укоренился в литературе и практике, поэтому отказаться от него уже невозможно. Но главное заключается в том, что окончательный состав нефтей как сложных многокомпонентных химических систем образуется и преобразуется непосредственно в залежах в процессе их формирования и эволюции в соответствии с термобарическими условиями, устойчивостью компонентов флюидов и биохимическими факторами. Кроме того, существуют сингенетичные залежи, сформировавшиеся в нефте- и газопроизводящих породах, богатых органическим веществом. При их образовании микронепть (протонепть) испытывает только ^{8*} незначительные перемещения на локальной площади при приобретении нефтепроизводящими породами коллекторских свойств за счет интенсивной генерации нефти и геодинамических напряжений.

Практика геологоразведочных работ показала, что единичные месторождения нефти и газа в природе встречаются редко. Обычно они образуют региональные скопления.

Категория региональных скоплений. В эту категорию входят: 1) зоны нефтегазонакопления (ЗНГН), 2) нефтегазоносные районы (НГР), 3) нефтегазоносные области (НГО); 4) нефтегазоносные провинции (НГП) или

нефтегазоносные бассейны (НГБ), которые являются основными объектами или систематическими единицами нефтегазогеологического районирования, поэтому их характеристика дана в следующей главе, посвящённой районированию.

Промежуточное положение в категории региональных скоплений занимают ЗНГН, которые являются как объектами геологоразведочных работ на нефть и газ на региональном этапе, так и объектами нефтегазогеологического районирования. Зона нефтегазонакопления - это ряд смежных и сходных по своему геологическому строению месторождений нефти и газа, приуроченных к единой группе генетически связанных ловушек. ЗНГН выделяются своей относительно четкой генетической и морфологической локализацией, поскольку контролируются:

- 1) структурными элементами субрегионального порядка (валами, куполовидными поднятиями, антиклинальными зонами, зонами региональных разрывных нарушений и повышенной трещиноватости пород, группами солянокупольных структур);
- 2) зонами развития рифов и биогермов;
- 3) зонами регионального выклинивания и замещения пород коллекторов;
- 4) зонами песчаных тел внутри глинистых пород развитых вдоль прибрежных частей и континентальных склонов древних морей.

Детальное изучение условий формирования и размещения зон нефтегазонакопления необходимо для повышения эффективности поисково-разведочных работ.

Категория глобальных скоплений представлена: 1) ассоциациями нефтегазоносных провинций; 2) нефтегазоносными поясами; 3) узлами (полюсами) нефтегазонакопления. Эти скопления нефти и газа обращают внимание на геологические условия максимальной концентрации нефти и газа в земной коре. Их изучение имеет большое научное значение, для понимания глобальных закономерностей нефтегазообразования и нефтегазонакопления на Земле.

2.8.2 Элементы залежей нефти и газа

Газ, нефть и вода располагаются в ловушке в соответствии с их плотностью. В двухфазной залежи газ занимает верхнюю часть ловушки. ниже пустотное пространство заполняется нефтью, а ещё ниже – водой.

На **рисунке 27** приведены схематические карта и разрез газонефтяной залежи в структурной сводовой ловушке.

Поверхности контактов газа и нефти, нефти и воды (**рис. 27**) называются поверхностями соответственно газонефтяного (ГНК) и водонефтяного (ВНК) контактов. Линия пересечения поверхности ВНК (ГНК) с кровлей продуктивного пласта называется внешним контуром нефтеносности (газоносности). Если поверхность контакта горизонтальная, то контур нефтеносности (газоносности) в плане параллелен изогипсам кровли пласта (**рис. 27**). При наклонном положении поверхности ВНК (ГНК) контур

нефтеносности (газоносности) на структурной карте будет пересекать изогипсы кровли пласта, смещаясь в сторону наклона поверхности раздела (рис. 28). Наклон поверхности ВНК (ГНК) может быть связан с проявлением гидродинамических или капиллярных сил, а также с процессами новейшей тектонической деформации ловушки.

Если количества нефти или газа недостаточно для заполнения всей толщины пласта-коллектора в сводовой ловушке, то внутренние контуры нефтеносности и газоносности будут отсутствовать (см. рис. 28) и такие залежи называются неплощадными водонефтяными или водогазовыми. Внутренние контуры отсутствуют и у массивных залежей, которые сформировались в массивных природных резервуарах. Длина, ширина и площадь залежи определяется по её проекции на горизонтальную плоскость внутри внешнего контура нефтеносности (газоносности). Высота залежи (высота нефтяной части плюс высота газовой части, называемой у газонефтяной залежи газовой шапкой), называется вертикальное расстояние от подошвы залежи до её наивысшей точки.

Линия пересечения поверхности ВНК (ГНК) с подошвой продуктивного пласта называется внутренним контуром нефтеносности (газоносности).

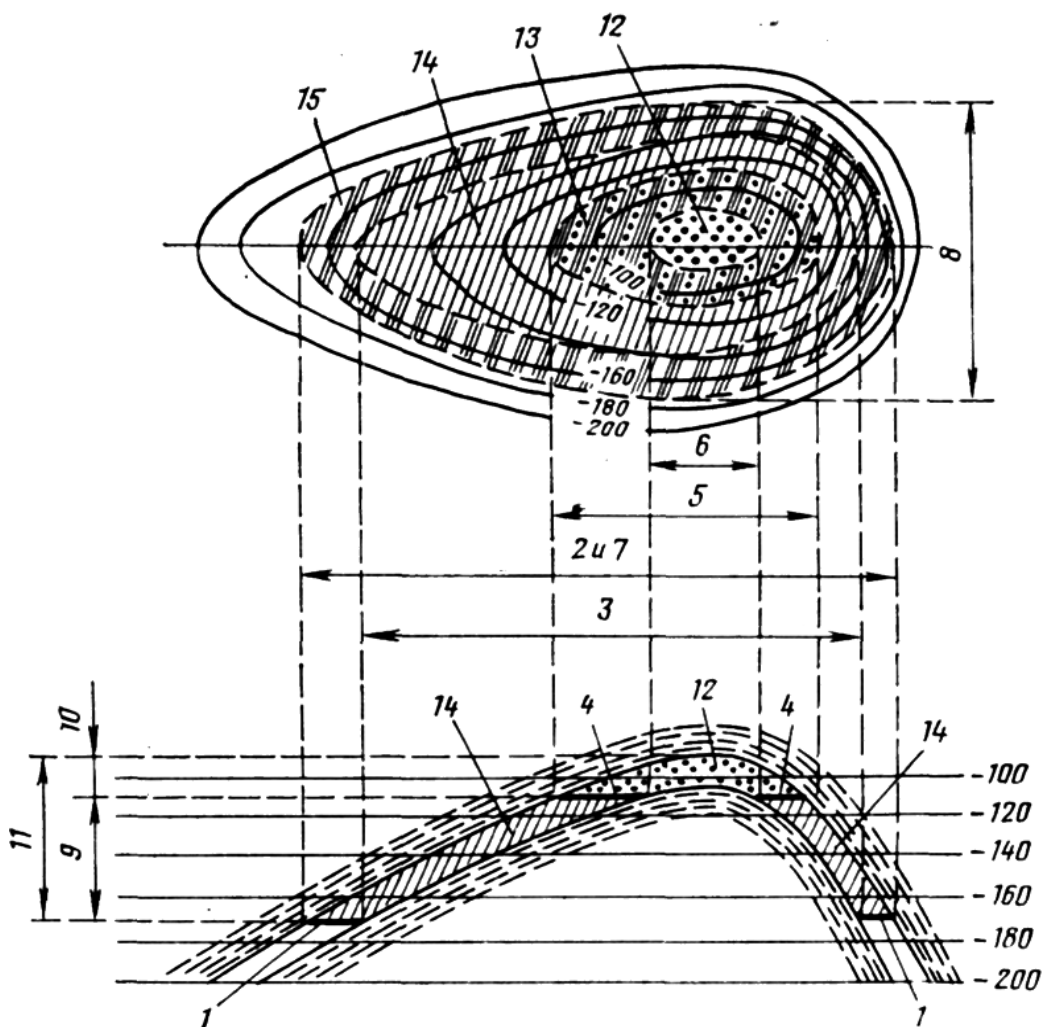


Рисунок 27 - Принципиальная схема сводовой пластовой газонефтяной залежи (по Н.А. Еременко, 1968).

1 – поверхность водонефтяного контакта (подошва нефтяной залежи); 2 – внешний контур нефтеносности; 3 – внутренний контур нефтеносности (контур водоносности); 4 – поверхность газонефтяного контакта; 5 – внешний контур газоносности; 6 – внутренний контур газоносности; 7 – длина нефтяной части залежи; 8 – ширина нефтяной части залежи; 9 – высота нефтяной части залежи; 10 – высота газовой шапки; 11 – общая высота газонефтяной залежи; 12 – газовая часть залежи; 13 – газонефтяная часть залежи; 14 – нефтяная часть залежи; 15 – водонефтяная часть залежи

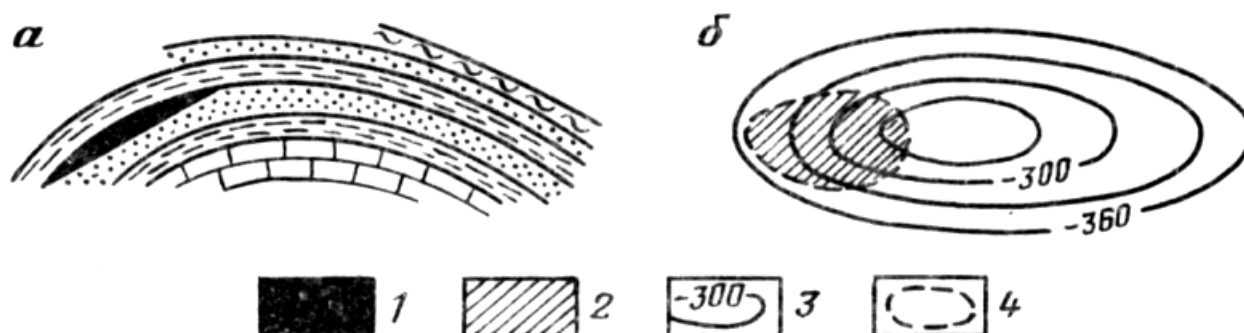


Рисунок 28 - Принципиальная схема нефтяной неполнопластовой залежи с наклонным водонефтяным контактом (висячей залежи): а – геологический разрез; б – структурная карта:

1, 2 – нефть, соответственно на разрезе и на карте; 3 – изогипсы, м; 4 – внешний контур нефтегазоносности

2.8.3 Классификация и номенклатура залежей нефти и газа по фазовому состоянию

Фазовое состояние УВ, их состав и взаимоотношение жидких и газообразных фаз являются важнейшими параметрами залежей. Углеводородные системы находятся в залежах, как в однофазном, так и в двухфазном состоянии.

Однофазные залежи содержат только нефть или газ, а двухфазные – газ и нефть. При этом согласно плотности газ занимает верхнюю часть ловушки, а нефть – нижнюю. Нефтяная часть залежи подпирается водой.

Название двухфазных залежей определяется соотношением фаз. Принято преобладающую фазу ставить на второе место. Название: «залежь газонефтяная» говорит, что в ней больше нефти, а название «залежь нефтегазовая», - что в ней больше газа. При совместном учёте нефти и газа используется понятие «условное топливо», при котором 1000 м³ газ приравнивается к 1 т нефти.

Скопление свободного газа в газонефтяной залежи называется газовой шапкой. Газовая шапка образуется только в случае, когда давление насыщения нефти газом в залежи станет равным пластовому давлению при данной температуре.

В нефтегазовой залежи её нефтяная часть, располагающаяся между газом и водой, называется нефтяной оторочкой.

Существуют различные классификации залежей УВ по их фазовому состоянию. Отличаются они количеством групп залежей и их состоянием. Например, К. Бека и И. Высоцкий (1976) выделяют газоводяные залежи, содержащие газ, растворенный в воде и газогидратные залежи.

В классификации запасов и прогнозных ресурсов нефти и горючих газов, утверждённой Министерством природных ресурсов в 2005 году месторождения (залежи) нефти и горючих газов в зависимости от фазового состояния и состава основных углеводородных соединений разделяются на шесть типов:

- 1) нефтяные (Н), содержащие только нефть, насыщенную в различной степени газом;
- 2) газонефтяные (ГН), в которых нефтяная часть залежи является основной, а газовая шапка не превышает по объёму условного топлива нефтяную часть залежи;
- 3) нефтегазовые (НГ), к которым относятся газовые залежи с нефтяной оторочкой, в которой нефтяная часть составляет по объёму условного топлива менее 50 %;
- 4) газовые (Г), содержащие только газ;
- 5) газоконденсатные (ГК), содержащие газ с конденсатом;
- 6) нефтегазоконденсатные (НГК), содержащие нефть, газ и конденсат.

2.8.4 Понятие о запасах и ресурсах нефти и газа и их классификации

Основной характеристикой залежи являются запасы, под которыми понимается количество нефти и газа, выявленное по данным бурения и достаточное для промышленной разработки. Запасы подразделяются на геологические и извлекаемые.

Геологические запасы – это количество нефти и газа, находящееся в залежах и подсчитанное по результатам бурения и разработки залежей.

Извлекаемые запасы – это часть геологических запасов, которая может быть извлечена из недр экономически эффективно при рациональном использовании современных технических средств и технологии добычи с учетом соблюдения требований по охране недр и окружающей среды.

Соотношение между извлекаемыми и геологическими запасами определяется коэффициентом извлечения, который зависит как от естественных, так и от технических причин. Для нефти он колеблется в пределах от 0,1 до 0,8, а для газа – 0,9.

В зависимости от степени геологической изученности и промышленного освоения запасы нефти и газа подразделяются на четыре категории: А, Б, С₁ и С₂.

В Классификации запасов и ресурсов нефти и горючих газов (2005), которая вводится с 1 января 2009 года, запасы также подразделяются на четыре

категории: А (достоверные), В (установленные), С₁ (оценённые) и С₂ (предполагаемые). При этом к категориям С₁ и С₂ относятся запасы части залежи, неизученной бурением. Кроме того, запасы в этой классификации разделяются также по степени экономической эффективности на промышленно-значимые и непромышленные. Промышленно-значимые запасы далее делятся на нормально-рентабельные и условно-рентабельные.

Кроме запасов выделяются геологические ресурсы – это количество нефти и газа, которое предполагается и оценивается количественно в пределах нефтегазоносных или перспективно нефтегазоносных пластов, горизонтов или комплексов региональных тектонических элементов, а также в пределах нефтегазоносных провинций, областей, районов, зон, площадей и отдельных не вскрытых бурением ловушек. Данные по количественной оценке ресурсов нефти и газа используются при планировании геологоразведочных работ.

Ресурсы нефти и газа по степени обоснованности их оценки в классификации от 2001 года подразделяются на перспективные (категория С₃), прогнозные локализованные (категория Д_{1Л}) и прогнозные (категории Д₁ и Д₂).

В Классификации от 2005, вводимой с 1 января 2009 года, ресурсы нефти и газа по степени геологической изученности подразделяются на категории Д₁ (локализованные); Д₂ (перспективные) и Д₃ (прогнозные). При этом ресурсы категории Д₁ соответствуют ресурсам категории С₃ в классификации от 2001 года, ресурсы категории Д₂ соответствуют ресурсам категории Д₁ и ресурсы категории Д₃ соответствуют ресурсам категории Д₂. По экономической эффективности ресурсы в последней классификации разделяются на две группы: рентабельные и неопределённо-рентабельные. В рентабельных ресурсах выделяются извлекаемые ресурсы – это часть геологических ресурсов, извлечение которых из недр экономически эффективно на дату оценки.

Выделение категорий ресурсов производится на основе геологических аналогий, теоретических предпосылок, результатов геологических, геофизических и геохимических исследований, изученности участка недр параметрическим и поисковым бурением.

2.8.5 Разделение залежей (месторождений) по величине запасов

Министерством природных ресурсов (МПР) в 2001 году утверждёно следующее подразделение залежей (месторождений) по величине запасов (таблица 17). 8*

Таблица 17. Классификация залежей (месторождений) нефти и газа по величине запасов

Размер залежей (месторождений)	Извлекаемые запасы нефти, млн. т	Геологические запасы газа, млрд. м ³
Уникальные	Больше 300	Больше 500
Крупные	От 60 до 300	От 70-500

Средние	От 15 до 60	От 40 до 75
Мелкие	Менее 15	Менее 40

В последние годы во всех НГП мира отчетливо проявляется тенденция уменьшения крупности открытий. Подавляющая часть открытых месторождений (залежей) относится к мелким и очень мелким, или даже мельчайшим.

Поэтому классификация от 2001 года (см. таблицу 17) является слишком обобщённой. Поэтому с 1 января 2009 года в России вводится новая более подробная градация месторождений (залежей) нефти и горючих газов по величине извлекаемых запасов нефти и геологических запасов газа (таблица 18).

Таблица 18. Градация месторождений (залежей) нефти и горючих газов по величине извлекаемых запасов, вводимая в действие с 1 января 2009 года (утверждена МПР в 2005 году)

Размер залежей (месторождений)	Извлекаемые запасы нефти, млн. т	Геологические запасы газа, млрд. м ³
Уникальные	Больше 300	Больше 500
Крупные	От 30 до 300	От 30-500
Средние	От 3 до 30	От 3 до 30
Мелкие	От 1 до 3	От 1 до 3
Очень мелкие	Менее 1	Менее 1

2.8.6 Классификации залежей нефти и газа по генетическому типу ловушек и по форме природных резервуаров

Определяющее значение для выбора методики геологоразведочных работ (ГРП) на нефть и газ, включая выбор количества и систем заложения поисково-оценочных скважин, имеют знания характера прогнозируемых залежей по типу ловушек.

Классификации залежей нефти и газа по типу ловушек основаны на генетических и морфологических особенностях ловушек.

На практике широко используется классификация залежей А.А. Бакирова (1960), основанная на генезисе ловушек и морфологическая классификация по форме природных резервуаров И.О. Брода (1951).

В генетической классификации А.А. Бакирова выделено пять генетических классов залежей нефти и газа (табл. 19).

1. Структурный класс делится на три группы залежей: 1) антиклинальных (рис. 29), 2) моноклинальных (рис. 30) и 3) синклинальных структур. Синклинальные залежи встречаются в природе редко.

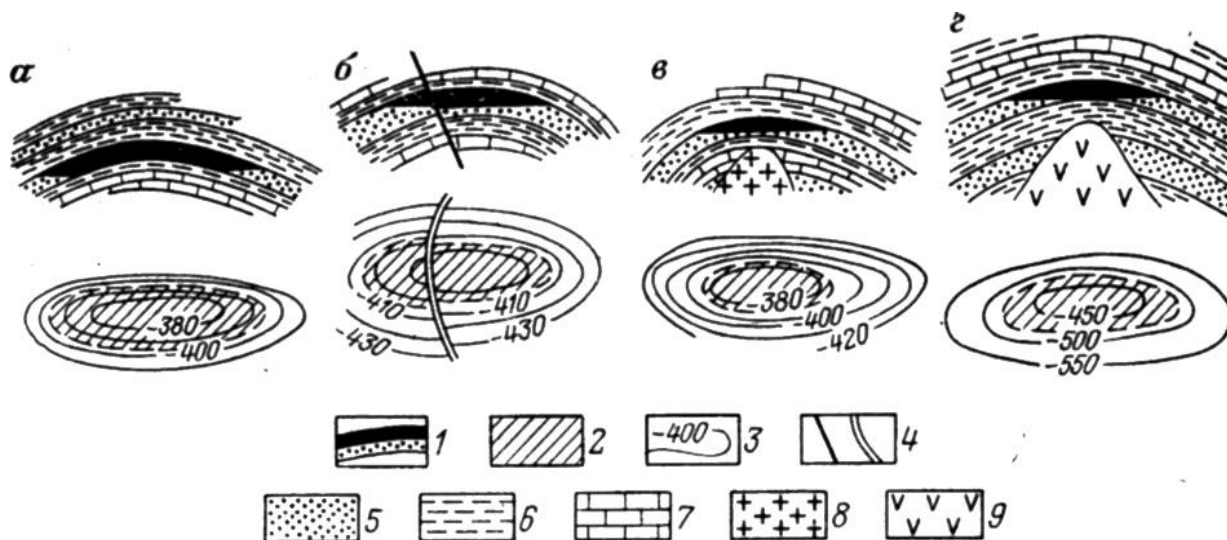


Рисунок 29 - Виды сводовых залежей антиклинальных структур в плане и разрезе (по А.А. Бакирову): а – ненарушенного строения; б – с тектоническим нарушением; в – осложненной криптодиапиром или вулканогенными образованиями; г – с соляным штоком.

Условные обозначения даются для рисунков **29-34**:

1 – залежь нефти на профиле; 2 – то же в плане; 3 – изогипсы продуктивного пласта, м; 4 – разрывное нарушение; 5 – песчаники; 6 – глины; 7 – известняки; 8 – вулканогенные образования; 9 - соль

Объемные модели сводовых антиклинальных залежей представлены на видеоизображении

Таблица 19. Классификация залежей нефти и газа (по А.А. Бакирову)

Класс	Группа	Тип
Структурны й	Залежи антиклинальных структур	Сводовые Тектонические экранированные Приконтактные Висячие
	Залежи моноклинальных структур	Экранированные разрывными нарушениями Связанные с флексурными образованиями (структурными террасами) Связанные со структурными носами (гемиантиклиналями)
	Залежи синклинальных структур	
Рифогенный	Связанные с рифовыми массивами	Связанные с одиночными массивами Связанные с группой (ассоциацией) рифовых массивов

Литологический	Литологически экранированные	Приуроченные к участкам выклинивания коллекторов Приуроченные к участкам замещения проницаемых пород непроницаемыми породами Экранированные асфальтом или битумом
	Глава 3 216 Литологически ограниченные	Приуроченные к песчаным образованиям русел палеорек (шнурковые, рукавообразные) Приуроченные к прибрежно-песчаным валоподобным образованиям ископаемых баров Линзовидные и гнездовидные
Стратиграфический	Залежи в коллекторах, срезанных эрозией и перекрытых непроницаемыми породами	Связанные со стратиграфическими несогласиями на тектонических структурах Связанные со стратиграфическими несогласиями, приуроченными к эродированной поверхности погребённых останцов палеорельефа или выступов кристаллического фундамента
Литолого-стратиграфический	Залежи литолого-стратиграфических экранов	Участки выклинивания продуктивных пластов под стратиграфическими несогласиями

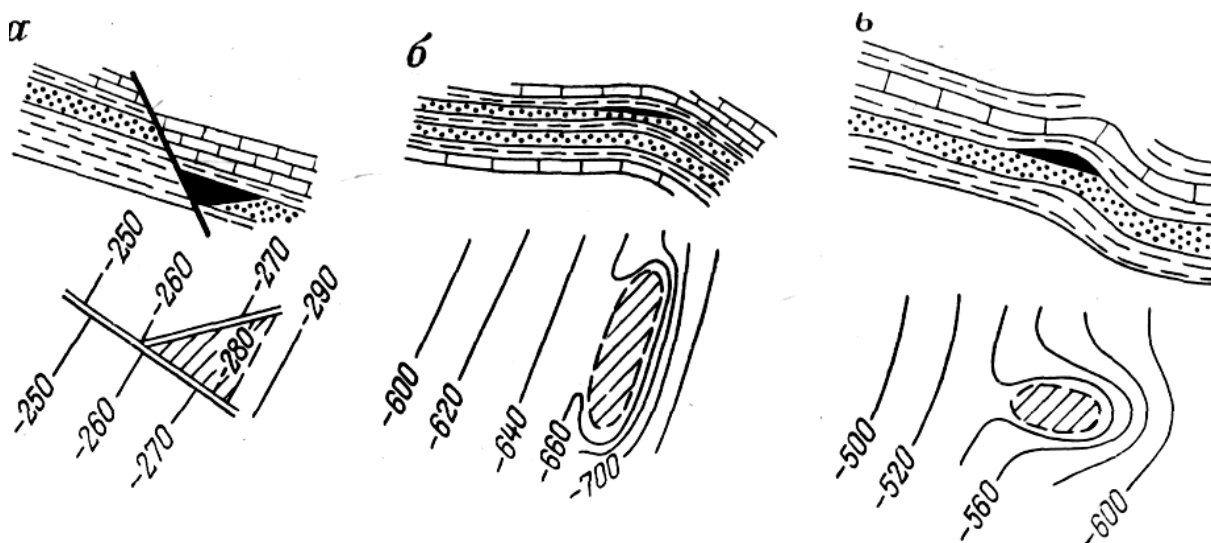


Рисунок 30 - Виды залежей моноклинальных структур (по А.А. Бакирову):

а – экранированные разрывными нарушениями; б – приуроченные к флексурным осложнениям (структурным террасам); в – связанные со структурными носами (гемиантиклиналями).

Условные обозначения см. на **рисунке** 29

Группы залежей антиклинальных и моноклиналильных структур далее делятся на типы.

2. Рифогенный класс делится два типа залежей, которые связаны: 1) с одиночными рифовыми массивами и 2) ассоциацией рифовых массивов (**рис.** 31).

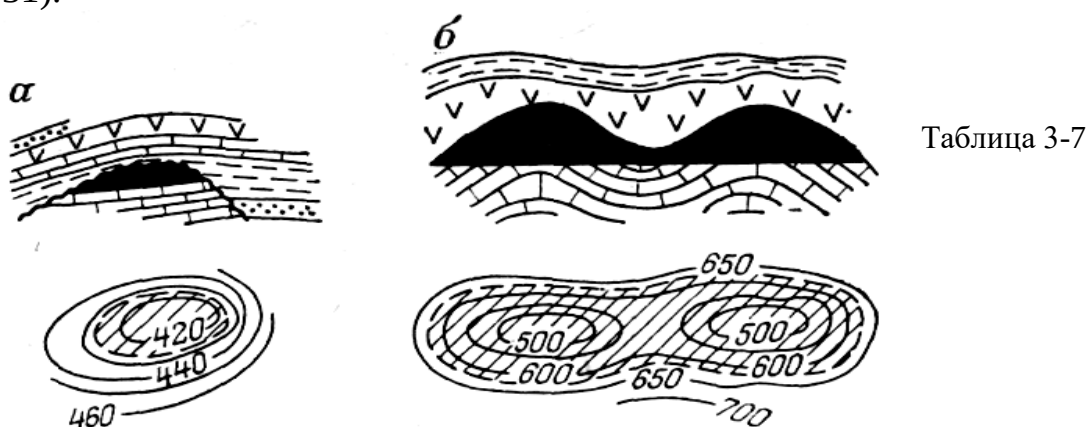


Рисунок 31 - Виды рифовых залежей (по А.А. Бакирову): а – в одиночном массиве; б – в группе (ассоциации) массивов.

Условные обозначения см. на рисунке 29

3. Литологический класс делится на две группы залежей: 1) литологически экранированные (**рис.** 32); 2) литологически ограниченные (**рис.** 33). Группы разделены на конкретные типы залежей.

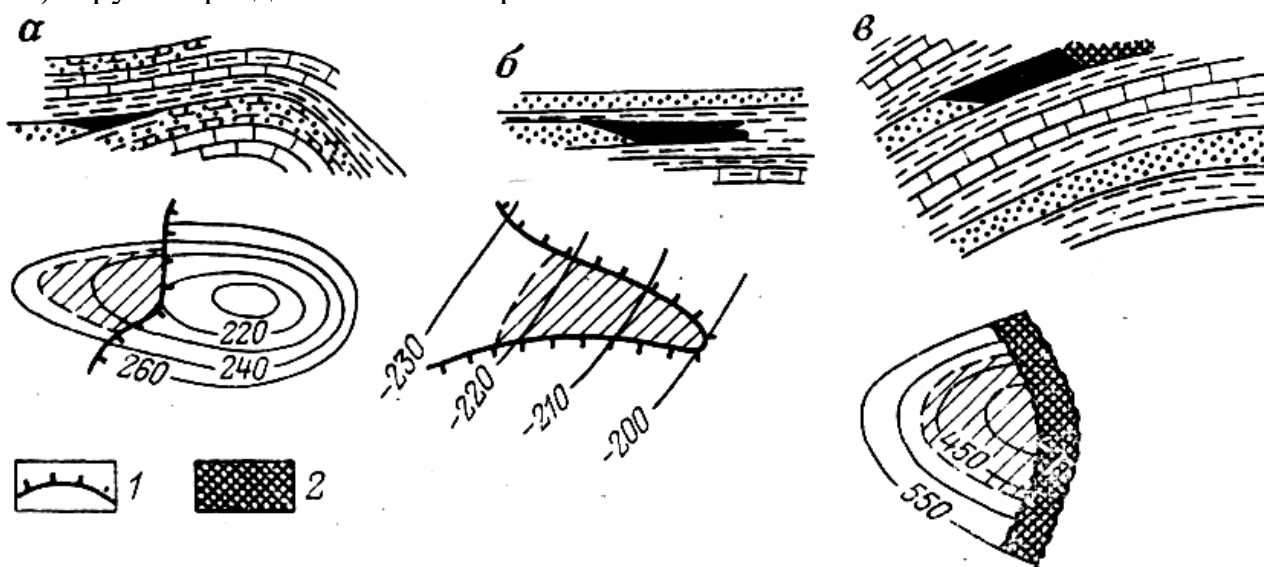


Рисунок 32 - Литологически экранированные залежи (по А.А. Бакирову): а – приуроченная к участкам выклинивания пласта-коллектора; б – связанная с замещением проницаемых пород непроницаемыми; в – запечатанная асфальтом.

1 – линия выклинивания пласта-коллектора; 2 – асфальт. Остальные условные обозначения см. на рисунке 29

Литологически экранированные залежи связаны с пластовыми литологическими ловушками. Это тупиковые гидродинамически полуоткрытые ловушки, которые в плане имеют заливообразную форму. Их форма связана с дугообразным изгибом линии выклинивания или линии замещения продуктивного пласта непроницаемыми породами.

Литологически ограниченные залежи связаны с природными резервуарами и ловушками, которые со всех сторон ограничены флюидоупорами и в гидродинамическом отношении являются закрытыми. Поэтому движение флюидов в них весьма ограничено. Такие залежи могут не иметь подошвенных вод, и не имеют источников их пополнения. Залежи этого типа часто обладают АВПД, но из-за незначительной высоты залежей их энергия также незначительная.

4. Стратиграфический класс. Залежи этого класса связаны с различными типами стратиграфически экранированных ловушек (рис. 34).

5. Литолого-стратиграфический класс залежей связан с участками выклинивания продуктивных пластов под стратиграфическими несогласиями.

Довольно часто в природных резервуарах присутствуют комбинированные ловушки, созданные при участии различных факторов. Соответственно в таких ловушках образуются залежи комбинированного класса.

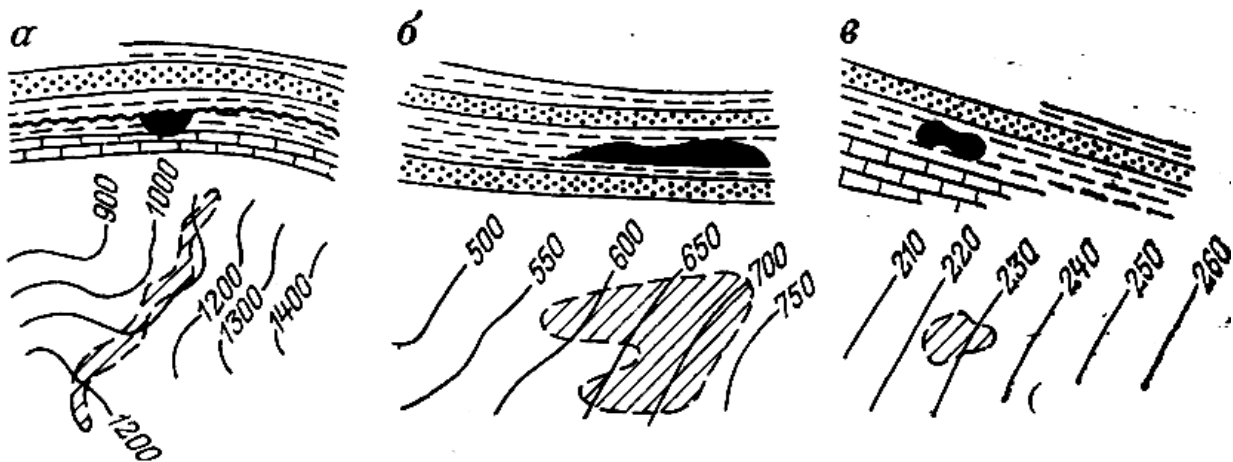


Рисунок 33 - Литологически ограниченные залежи (по А.А. Бакирову): а – приуроченная к песчаным образованиям русел палеорек (шнурковая); б – приуроченная к прибрежным песчаным образованиям ископаемых баров (баровая); в – связанная с гнездообразно залегающими песчаными породами, окруженными со всех сторон глинистыми отложениями.

Условные обозначения см. на рисунке 29

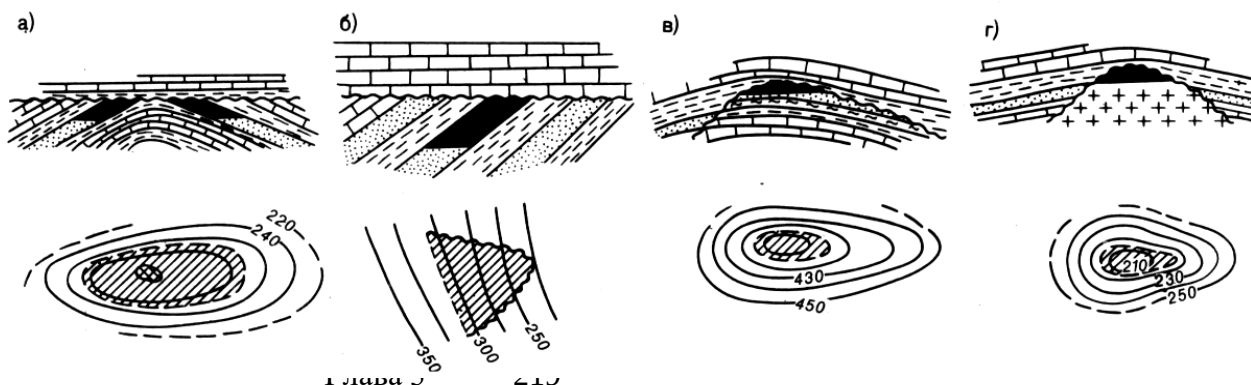


Рисунок 34 - Стратиграфически экранированные залежи (по А.А. Бакирову):

а – в пределах локальной антиклинальной структуры; б - на моноклинали; в – в пределах эрозионного палеостанца; г – в пределах эрозионных и эрозионно-тектонических выступов кристаллических пород.

Условные обозначения см. на рисунке 29

Морфологическая классификация залежей И.О. Брода по форме природных резервуаров. В этой классификации выделены три группы залежей: пластовые, массивные и литологически экранированные, которые далее делятся на подгруппы и роды (табл. 20).

Таблица. 20. Классификация залежей нефти и газа (по И.О. Броду, 1951)

Группа	Подгруппа	Род
Пластовые	Сводовые	Нарушенные Слабо нарушенные Разбитые на блоки
	Экранированные	Тектонически экранированные Стратиграфически экранированные Литологически экранированные
Массивные	В структурных выступах В эрозионных выступах В биогенных выступах	
Литологические и ограниченные	Замкнутые водой	Залежи в песчаных линзах, заключённых в песчаниках, насыщенных водой
	Литологически замкнутые	Залежи в зонах повышенной пористости и проницаемости карбонатных пород

	Замкнутые литологически и водой	Залежи в песчаных образованиях различной формы, заключённых в глинах Залежи в зонах повышенной пористости, не дающих притока жидкости в скважинах

Сопоставление генетической классификации А.А. Бакирова и морфологической классификации И.О. Брода показывает, что разные принципы классификаций определили различную систематизацию практически одних и тех же видов залежей. При этом в классификации И.О. Брода выделяются массивные залежи, которые отсутствуют в других классификациях залежей, но широко используются в практической геологии нефти и газа.

Массивные залежи связаны с массивными ПР в основе которых может лежать высокоамплитудная сводовая или антиклинальная структура, рифовый массив, погребенный эрозионный или эрозионно-тектонический выступ осадочных, метаморфических и магматических пород. То есть по классификации А.А. Бакирова это определённые виды структурных, рифогенных и стратиграфических залежей. Однако не зависимо от генезиса ловушки массивные залежи имеют ряд характерных признаков и свойств:

- 1) контролируются лишь породами-покрышками, залегающими в кровле и с боков коллектора.
- 2) не контактируют с флюидоупором, который залегаёт под подошвой продуктивного пласта;
- 3) нефть или газ всюду подпираются подошвенной водой;
- 4) движение пластовых флюидов в залежи происходит по вертикали;
- 5) внутренние контуры нефтеносности или газоносности в них отсутствуют.

Аналогичное строение имеют и сводовые неполнопластовые залежи. Принципиальное различие между неполнопластовыми и массивными залежами заключается только в толщине продуктивных пород и объёме залежи.

Довольно часто в природных резервуарах присутствуют ловушки комбинированного типа, созданные при участии двух или более факторов. Например, структурного и литологического, структурного и стратиграфического,* структурного, литологического и стратиграфического, литологического и гидродинамического. Соответственно в таких ловушках формируются залежи комбинированного типа.

2.8.7. Контроль знаний модуля 1_8

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите локальные, региональные и глобальные категории скоплений УВ?
2. Что называется залежью нефти (газа)?
3. Назовите обязательные признаки месторождения УВ?

4. Какие скопления УВ являются непосредственными объектами поисково-разведочных работ и разработки?
5. По каким показателям классифицируются залежи нефти и газа?
6. Что называется зоной нефтегазонакопления?
7. Что называется внутренним и внешним контурами нефтеносности (газоносности)?
8. Как располагается внешний контур нефтеносности относительно изогипс кровли продуктивного пласта при горизонтальном и наклонном положении водонефтяного контакта?
9. Что такое газовая шапка?
10. Что называется нефтяной оторочкой?
11. В чём заключается принципиальное различие понятий «запасы» и «ресурсы» нефти и газа?
12. Назовите классы и основные группы залежей нефти и газа в генетической классификации А.А. Бакирова.

Таблица 3-7

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Обязательными признаками месторождения УВ являются следующие три:
 - 1) гидродинамическая обособленность составляющих его залежей
 - 2) полное или частичное перекрытие контуров залежей, составляющих месторождение
 - 3) приуроченность залежей к единой локальной структуре или площади
 - 3) наличие залежей с разным фазовым состоянием
 - 4) наличие в разрезе локальной площади генетически и морфологически разнотипных залежей УВ
 - 5) единство условий формирования залежей
- 2 Непосредственными объектами поисково-разведочных работ на нефть и газ и объектами разработки являются:
 - 1) залежи
 - 2) месторождения
 - 3) скопления
 - 4) зоны нефтегазонакопления
 - 5) нефтегазоносные комплексы
 - 6) ловушки
- 3 Что называется внешним контуром нефтеносности (газоносности) залежи?
 - 1) проекция на горизонтальную плоскость линии пересечения ВНК (ГВК) с кровлей продуктивного пласта
 - 2) поверхность* разделяющая в ловушке нефть (газ) и воду
 - 3) проекция на горизонтальную плоскость линии пересечения ВНК (ГВК) с подошвой продуктивного пласта
- 4 Контур нефтеносности (газоносности) водоплавающих сводовых висячих залежей:
 - 1) сечет изогипсы кровли продуктивного пласта
 - 2) лежит параллельно изогипсам кровли продуктивного пласта
 - 3) сечет изогипсы кровли и подошвы продуктивного пласта
- 5 При наклонном положении водонефтяного контакта внешний контур нефтеносности:

- 1) сечет изогипсы кровли продуктивного пласта
 - 2) лежит параллельно изогипсам кровли продуктивного пласта
 - 3) сечет изогипсы кровли и подошвы продуктивного пласта
- 6 В классификации залежей УВ А.А. Бакирова выделены следующие четыре генетических класса:
- 1) структурный 2) пластовый 3) рифогенный 4) массивный
 - 5) литологический 6) стратиграфический 7) массивный
- 7 В классификации залежей УВ А.А. Бакирова в группе залежей моноклинальных структур выделены следующие три подгруппы:
- 1) связанные с флексурами 2) приконтактные
 - 3) тектонически экранированные 4) связанные со структурными носами
 - 5) висячие 6) структурных выступов
 - 7) стратиграфические 8) пластовые
- 8 В классификации залежей УВ А.А. Бакирова в группе литологически экранированных залежей выделены следующие три подгруппы:
- 1) приуроченные к участкам выклинивания коллекторов
 - 2) линзовидные
 - 3) приуроченные к участкам замещения коллекторов непроницаемыми породами
 - 4) шнурковые и рукавообразные
 - 5) экранированные асфальтовыми битумами
 - 6) баровые
- 9 В классификации залежей УВ А.А. Бакирова в группе литологически ограниченных залежей выделены следующие три подгруппы:
- 1) приуроченные к участкам выклинивания коллекторов
 - 2) приуроченные к песчаным образованиям русел палеорек (шнурковые, рукавообразные)
 - 3) приуроченные к участкам замещения коллекторов непроницаемыми породами
 - 4) приуроченные к прибрежно-песчаным валоподобным образованиям палеобаров
 - 5) экранированные асфальтовыми битумами
 - 6) линзовидные или гнездовидные
- 10 В классификации залежей УВ А.А. Бакирова в группе стратиграфических залежей выделены следующие две подгруппы:
- 1) связанные с несогласиями на антиклинальных и моноклинальных структурах
 - 2) связанные с песчаными образованиями русел палеорек
 - 3) связанные с несогласиями на поверхности погребенных останцев палеорельефа (эрозионными выступами) и выступов кристаллического фундамента
 - 4) приуроченные к прибрежно-песчаным валоподобным образованиям палеобарам
 - 5) связанные с биогенными выступами (рифовыми массивами)

11 Литологически экранированные залежи имеют два принципиальных отличия от литологически ограниченных:

- 1) наличие заливообразной формы в плане
- 2) наличие полуоткрытой гидродинамической системы
- 3) ограничены со всех сторон флюидоупорами
- 4) наличие гидродинамически закрытой ловушки и природного резервуара

Тема №15. Распространение газов в земной коре и геохимические свойства составных частей газов.

НЕФТЕГАЗОГЕОЛОГИЧЕСКОЕ РАЙОНИРОВАНИЕ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ СКОПЛЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Цель изучения – получить знания о нефтегазгеологическом районировании как одной из основных и сложных теоретических и практических проблем нефтегазовой геологии, которая служит основой для оценки перспектив нефтегазоносности исследуемых регионов и выбора главных направлений нефтегазопроисловых работ, а также - об основных закономерностях размещения скоплений нефти и газа в земной коре, которые лежат в основе выбора главных направлений нефтегазопроисловых работ и методики их проведения.

Задачи – изучить:

- ✓ цели и задачи нефтегазгеологического районирования;
- ✓ принципы и систематические единицы нефтегазгеологического районирования;
- ✓ принципы классификаций нефтегазоносных провинций и бассейнов;
- ✓ основные закономерности размещения скоплений нефти и газа в земной коре.

2.9.1 Цели и основные задачи районирования

Нефтегазogeологическое районирование (НГТР) – это разделение исследуемой территории на систему соподчиненных нефтегазоносных или возможно нефтегазоносных объектов разного ранга и тектонического строения, с разным составом слагающих формаций и характером нефтегазоносности.

Нефтегазogeологическое районирование является одной из основных теоретических и практических проблем нефтегазовой геологии, поскольку служит основой для оценки перспектив нефтегазоносности исследуемых регионов и выбора главных направлений нефтегазопойсковых работ. Одновременно эта проблема является и наиболее сложной, поэтому среди исследователей нет единого подхода к её решению.

Нефтегазogeологическое районирование следует проводить на двух уровнях: глобальном и региональном. В соответствии с ними ставятся разные цели и задачи и выделяются разные по масштабу таксономические единицы районирования.

Объектами НГТР на глобальном уровне являются платформы, геосинклинальные и орогенные области, а на региональном уровне – значительные по размеру и осадочному выполнению структурные элементы надрегионального порядка, обладающие сходными чертами геологического строения и развития.

Целями нефтегазogeологического районирования на глобальном уровне являются:

- 1) выявление общепланетарных связей формирования и размещения регионально нефтегазоносных территорий с крупнейшими геотектоническими элементами;
- 2) выявление геологических условий максимальной концентрации нефти и газа на Земле;
- 3) выбор и обоснование направлений поисково-разведочных работ на нефть и газ, в первую очередь нетрадиционных в орогенных областях, с позиций новых геодинамических представлений об эволюции литосферы.

Целями нефтегазogeологического районирования на региональном уровне являются:

- 1) создание модели нефтегазообразования и нефтегазонакопления изучаемого региона;
- 2) выбор и обоснование наиболее оптимальных направлений поисково-разведочных работ на нефть и газ;
- 3) повышение эффективности поисково-разведочных работ.

Эффективность поисково-разведочных работ достигается за счёт использования наиболее рационального комплекса методов ведения работ на наиболее перспективных территориях (акваториях) и, в конечном счёте, определяется величиной прироста извлекаемых запасов нефти и газа на один метр проходки поисково-разведочного бурения.

На разных этапах геологоразведочного процесса районирование решает различные задачи. В общем, они сводятся к трём следующим задачам:

- 1) установлению закономерных связей регионально нефтегазоносных территорий (акваторий), а также месторождений нефти и газа с различными типами структурных элементов земной коры и составляющими их формациями;
- 2) сравнительной дифференцированной оценке перспектив нефтегазоносности различных частей изучаемой территории (акватории);
- 3) выявлению зон нефтегазонакопления и в их пределах наиболее перспективных ловушек нефти и газа и аномалий типа «залежь».

Объективность и детальность нефтегазогеологического районирования зависит от степени изученности территории и равноценного учёта всех критериев нефтегазоносности. При ведении геологоразведочных работ представления о геологическом строении изучаемого региона и характере его нефтегазоносности меняются. В соответствии с этим периодически производится нефтегазогеологическое районирование с целью его уточнения.

2.9.2 Принципы и систематические единицы нефтегазогеологического районирования

Единого подхода к нефтегазогеологическому районированию нет. Его проводят с использованием двух принципов - тектонического и генетического.

Тектонический принцип НГТР. При использовании этого принципа в качестве основного элемента районирования выделяют нефтегазоносные провинции (НГП), территории которых приурочены как к отрицательным, так и положительным структурным элементам земной коры, содержащим скопления нефти и газа. При этом положительные структурные элементы могут располагаться как внутри впадин, или осадочно-породных бассейнов (ОПБ), которым они подчинены и разделяют их на ряд прогибов, так и на периферии этих впадин.

Сущность тектонического принципа нефтегазогеологического районирования заключается в том, что в пределах исследуемой территории выделяются соподчинённые (разнопорядковые) структурные элементы, которые имеют индивидуальные особенности тектонического строения и истории геологического развития и, следовательно, имеют индивидуальные особенности регионального нефтегазообразования и нефтегазонакопления. В конечном счёте, учитывается, что пространственное распределение скоплений нефти и газа разных рангов контролируется структурным фактором, а иногда и структурно-литологическим.

При использовании тектонического принципа районирования выделяются следующие региональные систематические единицы.

Нефтегазоносные провинции – это крупные осадочно-породные бассейны различных геодинамических типов или ассоциации парагенетически связанных ОПБ с разделяющими их нефтегазоносными структурными элементами, которые на определённой стадии своего развития приобрели возможность генерировать и аккумулировать нефть и газ (Доценко В.В.; 2008).

Существуют и другие определения этого понятия, например один из вариантов определения А.А. Бакирова (1987): «НГП – целостная геологическая провинция, сложенная совокупностью различных крупных геоструктурных элементов, характеризующихся общностью геологической истории

формирования и развития, в том числе общностью стратиграфического диапазона региональной нефтегазоносности»

Примерами НГП являются: Прикаспийская мегасинеклиза; Западно-Сибирская плита; Волго-Уральская мегантеклиза; Днепровско-Донецкий авлакоген (крупный внутриплатформенный рифт, выполненный большой толщей отложений) вместе с Припятским прогибом, которые разделены седловиной; Предкарпатский предгорный прогиб. Нефтегазоносные провинции ограничиваются бесперспективными, малоперспективными или перспективными ~~временными~~ ^{глава 3} ~~временными~~ ²²⁶ также могут граничить со смежно расположенными НГП.

Таблица 3-7

Нефтегазоносная область (НГО) – это часть нефтегазоносной провинции, которая связана с крупной тектонической структурой, элементы которой имеют общую историю геологического развития в течение всего времени формирования осадочного чехла и характеризуются общностью условий нефтегазообразования и нефтегазонакопления. Среди НГО выделяются области бассейнового типа: синеклизы и авлакогены; синклинии, впадины, краевые прогибы, то есть области преимущественной генерации УВ и области межбассейнового типа: своды, мегавалы, то есть области преимущественной аккумуляции УВ. Примерами НГО являются: Саяно-Енисейский синеклиза; Днепровско-Донецкий авлакоген; Восточно-Кубанская впадина; Терско-Каспийский краевой прогиб; Татарский свод; Ставропольский свод; Восточно-Тиманский мегавал.

Нефтегазоносный район (НГР) – это часть нефтегазоносной области, объединяющая зоны нефтегазонакопления, которые имеют общие нефтегазоносные комплексы, сходные генетические типы месторождений и фазовые состояния УВ. НГР выделяются по структурно-тектоническому или географическому признаку. Примерами НГР являются: Терско-Сунженский и Южно-Дагестанский НГР Терско-Каспийского предгорного прогиба.

Если ОПБ с установленной нефтегазоносностью имеют небольшой объём осадочного чехла, слабую структурную дифференциацию и разделены достаточно обширными внебассейновыми пространствами, то при нефтегазогеологическом районировании они, в зависимости от масштаба, выделяются в ранге самостоятельных НГО или НГР, например: Ферганская НГО; Балтийская нефтеносная область; НГО Денвер; Трансильванский газонасыщенный район.

Большинство самостоятельных НГО и все самостоятельные НГР находятся в пределах подвижных поясов, что связано с высокой тектонической дифференциацией некоторых складчатых областей и соответственно небольшими площадями погруженных тектонических структур, небольшими объемами осадочных пород и небольшими масштабами нефтегазоносности.

Зона нефтегазонакопления (ЗНГН) – это ряд смежных и сходных по своему геологическому строению месторождений нефти и газа, приуроченных к единой группе генетически связанных ловушек. Примерами являются Терская антиклинальная зона нефтегазонакопления; Хадыженская моноклиальная зона нефтеносности (содержит 18 литологически экранированных рукавообразных месторождений нефти).

Территории и акватории, в пределах которых нет известных месторождений нефти и газа, но имеются теоретические предпосылки для их выявления, в зависимости от ранга или размера их структурной основы называются перспективными НГП, НГО или ЗНГН.

Генетический принцип. При использовании этого принципа выделяются нефтегазоносные бассейны (НГБ). Их выделение с особенностями нефтегазоносности основано на изучении истории геологического развития осадочных бассейнов (ОБ) и учёта их современной тектонической структуры. Осадочные бассейны – это области устойчивого и длительного тектонического прогибания земной коры, где накапливающиеся осадки литифицируются и существуют в виде крупной линзы ассоциаций осадочных пород. На этом основании Н.Б. Вассоевич предложил ОБ называть осадочно-породными бассейнами (ОПБ). Первоначальными границами ОПБ являются контуры бассейна седиментации. Затем, в результате тектонического развития они, как правило, сокращаются. Поэтому в зависимости от возраста ОПБ, интенсивности и направленности тектонических, в том числе новейших движений, они или их отдельные части, могут быть прямо выражены в современной структуре земной коры унаследовано развивающимися впадинами и прогибами, или могут быть представлены инверсионными поднятиями. Унаследованные тектонические структуры развиваются с начала формирования осадочного чехла в одном направлении, а инверсионные, или обращённые, структуры связаны с изменением знака вертикальных движений в процессе их развития.

Осадочно-породные бассейны с установленной нефтегазоносностью относятся к категории нефтегазоносных. Неразведанные или недоразведанные ОПБ относятся к категории потенциально или возможно нефтегазоносных бассейнов.

Существует много определений понятия НГБ. По О.К. Баженовой и др. (2004) под НГБ понимается область устойчивого и длительного погружения земной коры, в процессе которого формируется мощный комплекс осадочных пород, состав, строение, прогрессивный литогенез и условия залегания которого обуславливают образование, накопление и сохранность в них промышленных скоплений нефти и газа. Таким образом, НГБ представляет собой систему, объединённую единством процессов генерации, аккумуляции и консервации нефти и газа. Однако данные процессы появляются в НГБ не равномерно и прерывисто.

НГБ характеризуются следующими особенностями:

1) погруженные области, или впадины (ОПБ), с которыми связаны НГБ, выражены в современной структуре земной коры, при этом степень этой выраженности определяет современное распределение скоплений нефти и газа в бассейне;

2) погруженные области в целом или отдельные их части на неотектоническом этапе развития могли и могут в настоящее время испытывать восходящие тектонические движения;

3) НГБ может быть связан как с просто построенной синеклизой, так и с ОПБ, состоящим из ряда крупных внутренних прогибов и поднятий. При этом

поднятия являются подчинёнными элементами НГБ и областями (зонами) преимущественной аккумуляции нефти и газа;

4) НГБ возникают и развиваются в пределах соответствующего гидрогеологического бассейна (ГГБ), однако не каждый ГГБ, так же как и ОПБ является нефтегазоносным; при этом в состав НГБ не включается область питания ГГБ.

5) НГБ имеют аконсервационную зону – это периферическая и приповерхностная часть разреза осадочного чехла, расположенная между атмосферой или гидросферой и верхним региональным флюидоупором. В аконсервационной зоне нет условий, как для нефтеобразования, так и для нефтегазонакопления. Она промывается поверхностными водами, бесперспективна для поисков нефти и газа и должна исключаться из общего объёма пород НГБ при оценке ресурсов нефти и газа объёмно-генетическим методом. Это зона поверхностных нефте- и газопроявлений и скопления природных битумов.

Иногда нефтегазоносностью обладают и территории, разделяющие смежные бассейны. Нефтегазоносные межбассейновые территории это - крупные положительные тектонические структуры (своды), разделяющие отрицательные структуры. Их происхождение связано с областями относительно устойчивых поднятий.

Нефтегазоносность ОПБ и разделяющих их межбассейновых территорий связана с расслоенностью разреза осадочных пород, характеризующейся чередованием пород-коллекторов, флюидоупоров, нефте- и газопроизводящих пород.

При использовании генетического принципа в качестве основных систематических элементов выделяются нефтегазоносные и перспективно нефтегазоносные бассейны. НГБ разделяются на ареалы зон нефтегазонакопления, которые в зависимости от порядка тектонических структур и масштабов нефтегазоносности соответствуют НГО или НГР. Ареалы зон нефтегазонакопления делятся на зоны нефтегазонакопления.

Критерии нефтегазогеологического районирования. Сходства и различия нефтегазогеологического районирования по тектоническому и генетическому принципам.

Объективность и детальность нефтегазогеологического районирования зависит от степени изученности территории и учёта всех критериев нефтегазоносности: тектонических (структурные, палеотектонические, неотектонические, режим тектонических движений); палеогеографических; литологических; геохимических; гидрогеологических; геотермических; геодинамических.

Сходство имеется в процессе нефтегазогеологического районирования. Оно заключается в том, что при любом варианте районирования учитываются все критерии нефтегазоносности при ведущем значении структурно-тектонического критерия.

Различия касаются результатов районирования:

1) при выделении НГП в их состав могут включаться смежные однотипные НГБ с разделяющими их межбассейновыми поднятиями с

установленной нефтегазоносностью, а при выделении НГБ выделяются только ОПБ, выраженные в современной структуре земной коры с установленной нефтегазоносностью;

2) используются разные по объёму и соответственно по названию таксономические единицы;

3) при районировании по генетическому принципу иногда выделяются межбассейновые территории – поднятия фундамента, перекрытые осадочным чехлом, содержащим нефтегазоносные комплексы. В таких случаях граница между соседними бассейнами является общей и проходит по шарниру этого поднятия. Иногда межбассейновое поднятие делится между тремя смежно расположенными НГБ. Показателен в этом отношении Ставропольский свод Скифской (Предкавказской) плиты, связанный с выступом палеозойского фундамента, который перекрыт осадочным чехлом позднемезозойско-кайнозойского возраста толщиной до двух километров. На современном этапе развития Ставропольский свод является межбассейновой территорией с преимущественной газоносностью, которая разделяет Азово-Кубанский и Средне-Каспийский (Восточно-Предкавказский) нефтегазоносные и соответственно гидрогеологические бассейны. При районировании по тектоническому принципу Ставропольский свод выделяется в ранге Центрально-Предкавказской газонефтеносной области крупной Северо-Кавказско-Мангышлакской НГП. В состав этой НГП входят и два вышеотмеченных крупных НГБ, которые по структурно-тектоническим признакам и характеру нефтегазоносности делятся на ряд нефтегазоносных областей.

Систематические элементы глобального нефтегазогеологического районирования.

В качестве крупнейших систематических элементов нефтегазогеологического районирования на глобальном уровне многие авторы выделяют пояса нефтегазонакопления (О.К. Баженова и др., 2004; В.Г. Васильев, С.П. Максимов, А.А. Трофимук, 1964; Н.Ю. Успенская, 1972, 1976; В.Е. Хаин, 1954, 1970), или нефтегазоносные пояса (А.А. Бакиров, 1976, 1987; И.О. Брод, 1964), пояса нефтегазоносных бассейнов (И.В. Высоцкий 1971), ассоциации нефтегазоносных провинций (А.А. Бакиров, 1976, 1987), или территории нефтегазонакопления (Н.Ю. Успенская, 1972, 1976), а также узлы нефтегазонакопления (О.К. Баженова и др., 2004; В.Е. Хаин, 1970) или полюсы, нефтегазонакопления (И.О. Брод и Н.А. Ерёмченко; 1953). Сходно называя данные категории глобальных скоплений, авторы придают им различные объёмы.

В общем, под крупнейшими систематическими единицами (элементами) нефтегазогеологического районирования понимается следующее.

Пояс нефтегазонакопления, или нефтегазоносный пояс это - совокупность НГП или НГБ, расположенных в пределах складчатых и геосинклинальных областей, а также совокупность НГП (НГБ) расположенных на окраинах платформ вдоль складчатых горных сооружений.

Ассоциации НГП, или территории нефтегазонакопления это - совокупность НГП древних платформ, имеющих изометричную форму.

Примерами поясов нефтегазонакопления являются: Средиземноморский и Предновоземельско-Предпайхойско-Предуральский. Первый пояс нефтегазонакопления связан с одноимённым подвижным поясом альпийского возраста и включает - Венский НГР, Паннонскую НГП, Трансильванский газоносный район, Адриатическую НГП, Черноморскую НГП и Южно-Каспийский НГП. Второй, Предновоземельско-Предпайхойско-Предуральский пояс нефтегазонакопления, связан с погруженной окраиной Восточно-Европейской платформы, ограниченной горными сооружениями и включает Баренцевоморскую, Тимано-Печёрскую, Волго-Уральскую и Прикаспийскую НГП. В пределах Центрального Каспия данный пояс стыкуется с Кавказско-Копетдагским сегментом Средиземноморского пояса нефтегазонакопления.

Примером ассоциации НГП являются смежно расположенные Енисейско-Анабарская, Лено-Тунгусская и Лено-Вилуйская НГП докембрийской Сибирской платформы.

Среди глобальных скоплений на Земле выделяются также узлы, или полюсы, нефтегазонакопления – это территории или акватории с уникальными масштабами нефтегазоносности. Им соответствуют отдельные НГП (НГБ), а также районы пересечения или слияния двух или трёх крупных нефтегазоносных поясов. Примерами узлов нефтегазонакопления являются: НГБ Персидского залива, связанный с Месопотамским краевым прогибом Загросского антиклинория; НГБ Мексиканского залива, связанный с Примексиканской мегасинеклизой; Юго-Восточно-Азиатский узел, связанный с пересечением трёх поясов: Западно-Тихоокеанского, Индонезийского и Северо-Австралийского.

Главным узлом нефтенакпления на Земле является район Персидского залива, а узлом газонакопления - регион, включающий Баренцевоморскую НГП и северные газонефтеносные области Западно-Сибирской НГП, в том числе область Карского моря.

В.П. Гаврилов (2007) под узлом нефтегазонакопления понимает нефтегазные области, в пределах которых имеются уникальные по запасам месторождения нефти и газа.

Выделение глобальных систематических элементов нефтегазогеологического районирования имеет большое научное значение, которое состоит в том, что эти элементы отражают глобальные закономерности латерального распределения нефти и газа, и обращают внимание на геологические условия формирования скоплений с максимальной концентрацией нефти и газа.

Систематические элементы расчленения разреза нефтегазоносных территорий. Нефтегазоносность и её перспективы изучаются не только по площади территорий, но и по разрезу. Различают глубинный и стратиграфический диапазоны региональной нефтегазоносности. Глубинный диапазон возможной и фактической нефтегазоносности НГП (НГБ) зависит от толщины осадочного чехла и геотермического градиента, а стратиграфический диапазон зависит от полноты стратиграфического разреза (количества размывов и перерывов осадконакопления), его формационного состава и возраста консолидации складчатого фундамента платформ.

При нефтегазгеологическом районировании разрез земной коры расчленяется на нефтегазоносные формации и нефтегазоносные комплексы: региональные, субрегиональные, зональные (А.А. Бакиров; 1985, 1987). Таким образом, достигается объёмность НГГР.

Нефтегазоносная формация (НГФ) – это ассоциация генетически связанных горных пород благоприятная для развития процессов нефтегазообразования и нефтегазонакопления. Нефтегазоносные формации по тектоническому режиму подразделяются на три группы: платформенную, геосинклинальную и переходную. По палеогеографическим условиям образования выделяются морские, прибрежно-морские, прибрежные, лагунные, турбидитные, континентальные и смешанные НГФ; по литологическому составу – преимущественно терригенные или карбонатные, карбонатно-терригенные, рифовые, карбонатно-галогеенные, терригенно-угленосные, терригенные сероцветные, молассовые, флишевые, глинистые (типа баженинов). Глава 3 251 Таблица 3-7

Нефтегазоносные комплексы (НГК) – это комплексы пород осадочного чехла и верхней части фундамента НГП, имеющие относительно единые условия формирования и преобразования пород, ОВ (при его наличии) и месторождений нефти и газа, а также единые гидродинамические условия. Региональные НГК распространяются в пределах ряда смежно расположенных НГО или всей НГП. Субрегиональные НГК распространяются в пределах одной НГО. Зональные НГК нефтегазоносны только в пределах отдельных зон нефтегазонакопления.

2.9.3 Классификации нефтегазоносных провинций и нефтегазоносных бассейнов

Классификации НГП и НГБ возможны по большому количеству признаков, которые присущи им. Однако самые информативные классификации, которые подчёркивают основные свойства НГП (НГБ) строятся в настоящее время только на тектонической, или геодинамической, основе. НГП (НГБ) представляют собой крупные самостоятельные структурные элементы земной коры, характеризующиеся определённой направленностью и интенсивностью тектонического развития и определённым тектоническим строением осадочного чехла и фундамента. Поэтому тектонический принцип наиболее полно отражает строение НГП (НГБ) и соответственно - условия генерации и аккумуляции нефти и газа.

Среди НГП, в зависимости от тектонического режима выделяются: НГП платформенных территорий (А.А. Бакиров, 1987; Н.Ю. Успенская, 1976); складчатых областей (А.А. Бакиров; 1987); подвижных поясов (Н.Ю. Успенская; 1976) и переходных территорий (А.А. Бакиров; 1987).

НГП платформенного типа разделяются по возрасту фундамента на провинции древних и молодых платформ. Древние платформы имеют докембрийский фундамент, молодые - каледонский, герцинский, мезозойский и

гетерогенный фундамент. В последнем случае разные части фундамента имеют в латеральном направлении различный возраст.

Среди платформенных провинций выделяются окраинно-платформенные и внутриплатформенные провинции, включая провинции внутриплатформенных подвижных зон (Н.Ю. Успенская; 1976). Окраинно-платформенные НГП связаны с областями погружения, максимального осадконакопления и тектонической активизации. Например, на древней Восточно-Европейской платформе к таким провинциям относятся: Тимано-Печёрская НГП, Волго-Уральская НГП, Прикаспийская НГП.

Внутриплатформенные провинции связаны с вытянутыми грабенообразными впадинами (Днепровско-Припятская НГП Восточно-Европейской платформы), и изометричными синеклизами и антеклизами (Лено-Тунгусская НГП Сибирской платформы).

НГП подвижных поясов, представляющих собой совокупность геосинклинальных и складчатых областей, разделяются по возрасту формирования впадин внутренних и окраинных морей (геосинклинальных областей) и возрасту завершающей складчатости разделяющих их сооружений (складчатых областей). Среди них выделяются НГП каледонского, герцинского, мезозойского и альпийского возраста.

НГП переходного типа по А.А. Бакирову (1978) связаны с системами предгорных или краевых прогибов и краевыми шовными зонами – крупными разломами, отделяющими складчатую область от щита или плиты. Однако при таком подходе парагенетически связанные нефтегазоносные территории оказываются в разных НГП. Например, в пределах Тимано-Печёрской и Волго-Уральской НГП, связанных с краевыми тектоническими элементами древней Восточно-Европейской платформы и смежно расположенным Предуральским краевым прогибом выделяется узкой полосой протяжённостью более 1500 км Предуральская НГП переходного типа, приуроченная к одноимённому прогибу. Поэтому выделение НГП переходного типа является весьма проблематичным.

Среди множества классификаций НГБ (более 30 схем) можно выделить две: эволюционно-тектоническую классификацию О.К. Баженовой, Ю.К. Бурлина, Б.А. Соколова и В.Е. Хаина (2004) и геодинамическую классификацию В.И. Высоцкого, Е.Н. Исаева, К.А. Клецева и др. (Карта нефтегазоносности мира; 1994). Обе эти классификации базируются на теоретической концепции геодинамики и тектоники литосферных плит.

В эволюционно-тектонической классификации выделяется платформенные НГБ и НГБ подвижных поясов (табл. 21). В пределах платформенных НГБ выделяются внутриплатформенные, окраинно-платформенные и окраинно-платформенно-океанические НГБ, каждый из которых делится на два класса.

Таблица 21. Эволюционно-тектоническая классификация НГБ (по О.К. Баженовой, Ю.К. Бурлину, Б.А. Соколову и В.Е. Хаину (2004))

Тип	Подтип	Класс	Примеры
Платф		Рифтовый	Днепровско-Донецкий,

	Внутриплатформенный (интракратонный)		Рейнский, Красного морья, Суэцкого канала
		Синеклизный	Западно-Сибирский, Средне-Русский, Уиллистонский, Мичиганский, Иллинойский, Тунгусский
	Глава 3	233	
	Окраинно- платформенный (перикратонный)	Перикратонный	Мексиканского залива, Ливийско- Египетский, Арктического склона, Северо- Черноморский
	Перикратонно- океанический (пассивных окраин)	Рифтовый	Камбейский, Восточно-Канадский, Святого Лаврентия
		Периокеанический	Бассейны атлантического побережья Африки и Южной Америки, дельты Маккензи
Подвижных поясов	Островодужный	Преддуговой	Тонга, Барбадос, Никобарский
		Междуговой	Лусон, Вогелкоп, Суллу-Палаванский
		Тыльнодуговой	Южно-Охотский, Уэцу, Северо- Суматринский, Северо- Калимантанский
	Орогенный 8*	Окраинно- континентально- орогенный	Сахалино-Охотский, Сахалино- Хоккайдский Андаманский
		Межконтинентально- орогенный	Южно-Каспийский, Венский, Паннонский
		Периконтинентально- океанический орогенный	Гуаякильский, Вентура, Лос-Анджелес, Салина-Камямас
		Внутриконтинентально-	Ферганский,

		орогенный	Цайдамский, Таримский, Джунгарский, бассейны Скалистых гор
		Периконтинентально- орогенный	Азово-Кубанский, Терско-Каспийский, Ориноковский

В пределах НГБ подвижных поясов выделяются островодужные и орогенные НГБ, которые далее делятся на ряд классов. Таблица 5-7

Геодинамическая классификация В.И. Высоцкого и др. (1994) имеет более сложную структуру. По составу подстилающей земной коры и расположению в пределах литосферных плит в ней выделяется три категории ОПБ: континентальные, океанические и переходные. Внутри этих категорий, по приуроченности к основным тектоническим элементам плит, выделяются группы бассейнов. Так, континентальная категория подразделяется на две группы бассейнов – платформенную и орогенных (подвижных) поясов, океаническая категория представлена одной группой бассейнов – талассократонных и переходная категория подразделяется на четыре группы бассейнов: реликтовых окраин; континентальных окраин; океанических окраин и междуплитную. Некоторые из групп бассейнов делятся на подгруппы.

Группы бассейнов разделяются на типы по особенностям истории геологического развития и по характеру геологического строения. В первом случае, то есть по особенностям истории геологического развития, выделяются такие типы, как кратонные, кратогенные, постплатформенные, коллизионные, палеодивергентные, субдукционные, смешанные палеодивергентные-конвергентные, дивергентные, конвергентные. Во втором случае, то есть по характеру геологического строения, выделяются следующие типы: синклиновые, рифтовые, глыбово-блоковые, платформенно-складчатые, внутрискладчатые, покровно-складчатые, внутренних глубоководных морей, андийского типа, задуговые европейского типа, задуговые, преддуговые и междуговые тихоокеанского типа и окраинных морей. Некоторые типы делятся далее на подтипы.

2.9.4. Закономерности размещения скоплений нефти и газа в земной коре

Начиная с середины XX века большое внимание, как в России, так и за рубежом стало уделяться изучению закономерностей размещения скоплений нефти и газа. К настоящему выявлены как наиболее общие закономерности, так и более частные.

Связь месторождений нефти и газа с ОПБ. Следует подчеркнуть, что эта закономерность признается и сторонниками неорганического происхождения нефти и газа.

Известно два закона нефтегазонакопления. Согласно одному из них – нефтегазообразование и нефтегазонакопление связано с осадочными бассейнами (закон И.О. Брода), согласно другому – месторождения формируются в ОПБ до фундамента включительно (закон Н.А. Кудрявцева).

Большая часть месторождений находится в осадочных породах. Связано это с их расслоенностью, характеризующейся чередованием пород-коллекторов, флюидоупоров, нефте- и газопроизводящих пород. Поэтому в разрезе НГП (НГБ) всегда содержится несколько регионально нефтегазоносных комплексов, при этом нижним НК является фундамент. Доля запасов нефти и газа, выявленная в корах выветривания, магматических и метаморфических породах верхней части фундамента НГБ, в последнее время растёт. По разным оценкам, в фундаменте НГБ сосредоточено от 16 до 23 % мировых запасов нефти и газа.

Залежи нефти и газа в разрезе земной коры и нефтегазоносных комплексов обычно группируются в месторождения, а месторождения по латерали группируются в зоны нефтегазонакопления. Отдельных промышленных месторождений вне зон нефтегазонакопления в НГБ не существует.

Неравномерность концентрации запасов нефти и газа, как в локальных, так и в региональных скоплениях.

О неравномерности концентрации запасов нефти и газа в локальных скоплениях говорят следующие факты. На Земле известно 70`000 месторождений нефти и газа разной крупности, которые сосредоточены в 230 НГБ. При этом 74,5 % мировых запасов нефти концентрируется всего на 370 крупных и уникальных месторождениях, извлекаемые запасы которых превышают 68,5 млн. т (L.F. Ivanhe (1993) по Ю.Н. Новикову и В.С. Соболеву; 2006).

О неравномерности распространения региональных скоплений нефти и газа свидетельствует следующее. Уникальные месторождения с извлекаемыми запасами нефти более 300 млн. т и газовые месторождения с геологическими запасами более 500 млрд. м³ известны в 22 НГБ и только в четырёх НГБ сосредоточено 70 % общего количества уникальных месторождений (Ю.Н. Новиков и В.С. Соболев; 2006). При этом только в одном Месопотамском НГБ сконцентрировано около половины мировых запасов нефти и 35 % газа. На этом основании данный бассейн и считается общепланетарным узлом нефтегазонакопления.

Значительны концентрации запасов нефти и газа установлены также в НГБ Мексиканского залива, в Европейско-Североморском НГБ, Западно-Сибирском НГБ и других. Например, в Западно-Сибирском НГБ сосредоточено 72 % разведанных в России запасов нефти и 77,5 % запасов газа. При этом нефтяные месторождения в основном сосредоточены в центральной части Западной Сибири, а газовые месторождения - в её северной части, которая является общепланетарным узлом газонакопления. При этом в Западной Сибири открыто более 60 месторождений нефти и газа в породах фундамента.

Примерами крупнейших месторождений мира являются: – нефтяные с извлекаемыми запасами: Большой Бурган (Месопотамский НГБ) 10,7 млрд. т;

Гавар (Месопотамский НГБ) 10,125 млрд. т, – газовые с геологическими запасами: Уренгойское (Западно-Сибирский НГБ) 10 трлн. м³; Катар-Норд (Месопотамский НГБ) 9,5 трлн. м³; Натуна (Саравакский НГБ в Индонезии) 6,0 трлн. м³ и другие.

В связи с большой практической значимостью крупных и уникальных месторождений нефти и газа важным вопросом является выявление факторов НГБ, способствующих формированию таких месторождений.

Среди наиболее общих и формальных факторов Ю.Н. Новиков и В.С. Соболев (2006) выделяют общую площадь и объём осадочного чехла НГБ. Эти факторы, в отличие от средней и максимальной толщины осадочного чехла, сопоставимы. Диапазон их изменчивости в НГБ Земли лежит в пределах тысячи (10³) раз, в то время как диапазон изменчивости толщины осадочного чехла не превышает 5-7 раз.

Кроме того, интересен факт, что подавляющая часть как крупных, так и уникальных месторождений связана с НГБ, которые на планетарном профиле «континент-океан» лежат в его центральной части. При этом у большинства НГБ доля площади территорий превышает долю площади акваторий. Эта закономерность подтверждает справедливость определения В.Е. Хаина, что континентальные окраины являются «родиной нефти».

Анализ размещения уникальных и крупных месторождений нефти и газа, проведенный Т.П. Кравченко и Б.А. Соколовым 1999 также показал, что их формирование происходит в ОПБ, для которых характерно длительное и непрерывное прогибание, приводящее к накоплению огромных объёмов осадочных пород, как морского, так и континентального происхождения. Кроме того, важными геолого-генетическими условиями являются:

- совмещение процессов генерации и аккумуляции УВ в пространстве и времени;
- близкое расположение регионально распространенных нефтематеринских пород, с повышенным содержанием ОБ и крупных ловушек, размеры которых составляют от нескольких сотен до нескольких тысяч квадратных километров и часто объединённых в единую зону нефтегазонакопления с общим контуром нефтеносности и наличием великолепных емкостно-фильтрационных свойств;
- присутствие в разрезе надёжных региональных флюидоупоров, представленных эвапоритами, глинами, иногда глинистыми известняками и мергелями с высокими экранирующими свойствами;
- наличие участков с повышенной тепловой энергией, повторном опускании и прогреве нефтегазопроизводящих пород;
- непродолжительность формирования месторождений (по данным М. Хелбути 1,5-10 млн. лет);
- сравнительно позднее вступлением нефтегазоматеринских толщ в очаг генерации (24 % уникальных и крупных месторождений УВ открыто в палеогеново-неогеновых отложениях, 59 % - в мезозойских и 13 % в палеозойских отложениях, но в очаг генерации они попали, как правило, не ранее палеогена). Например, концентрация большого числа крупных и уникальных газовых месторождений северной части Западно-Сибирской плиты

произошла, наряду с другими факторами, благодаря формированию значительных по размерам структурных ловушек, связанных с валлообразными и куполовидными поднятиями в кайнозойскую эру, и новейшему времени окончательного формирования месторождений (В.С. Скоробогатов; 1999).

Наличие в разрезе НГБ вертикальной зональности фазового состояния залежей УВ. Эта зональность связана с фазово-генетической, или термо-барической, зональностью нефте- и газообразования при прохождении нефтегазоматеринскими толщами биохимической зоны и главных зон нефте- и газообразования. Проявляется она в следующем. Верхние части разреза до глубины 1,2-1,5 км содержат преимущественно скопления сухого газа. Ниже отменной глубины до глубины 4-5 км запасы газа сокращаются и увеличиваются запасы нефти. Поэтому в этом интервале глубин располагаются нефтяные, нефтегазовые, газонефтяные, газовые и газоконденсатные месторождения (залежи). На глубинах более 4-5 км вновь происходит увеличение запасов газа и первичного газоконденсата и уменьшение запасов нефти. На больших глубинах, более 6000 м, встречаются в основном залежи сухого газа (метана).

Нижний предел распространения нефтяных и газоконденсатных месторождений связан с деструктивным действием высоких температур на нефтяные УВ, а верхний предел газоконденсатных месторождений - с недостаточно высоким пластовым давлением.

Связь месторождений нефти и газа, в том числе уникальных и крупных, с активизированными глубинными разломами, узлами их пересечения и с областями активного сейсмопроявления и повышенной новейшей тектонической активности. Этим условиям, например, соответствует Иракско-Иранская НГО, которая является одной из крупнейших на Земле по концентрации уникальных месторождений УВ и расположена в пределах складчатого крыла Месопотамского прогиба.

Региональная закономерность размещения месторождений УВ разного фазового состояния. Эта закономерность проявляется в том, что отдельные региональные структурные элементы НГБ характеризуются преимущественной нефтеносностью или газоносностью. Связана она с различным составом исходного ОВ, разной степенью его катагенеза, термодинамическими условиями миграции и аккумуляции УВ, проявлением дифференциального улавливания УВ, гипсометрическим положением зон и областей нефте- и газонакопления, интенсивностью и направленностью новейших тектонических движений и другими факторами.

Вертикальная зональность, или закономерность, размещения месторождений нефти и газа по интервалам глубин. Эта закономерность прослеживается при сопоставлении выявленных мировых запасов нефти и газа с интервалами глубин их залегания.

Выявленный диапазон глубин размещения месторождений УВ лежит в пределах от нескольких десятков метров от поверхности до 8000 м. Однако статистика показывает, что 90 % всех запасов УВ Земли приходится на глубины от 1 до 3 км. Это так называемая оптимальная зона размещения скоплений УВ. В России и ближнем зарубежье на этих глубинах сосредоточено 95 % запасов

нефти и 88 % запасов газа (О.К. Баженова и др; 2000). Запасы уникальных и крупных месторождений, по классификации использовавшейся до 1983 г., также заключены в основном на глубинах до 3,5 км. На относительно небольших глубинах, до 4,5-4,6 км, выявлены и промышленные скопления УВ в фундаменте. Однако это не означает, что большие глубины малоперспективны, поскольку они ещё мало изучены.

На размещение месторождений нефти и газа по интервалам глубин, а также и по стратиграфическим подразделениям, влияет геотектоническим положение НГБ. На древних платформах основная нефтеносность связана с палеозойскими отложениями и наибольшая часть запасов нефти располагается на глубинах до 2,5 км. Максимум запасов лежит чаще всего в интервале 1,7-2,2 км. В НГБ, характеризующихся интенсивным погружением в мезозое, максимальные запасы нефти находится несколько глубже, в интервале 2,0-2,5 км. В бассейнах интенсивного, преимущественно кайнозойского погружения, залежи нефти вскрываются как на окраинах платформ, так и в подвижных поясах на глубинах до 5-6 км и могут быть встречены глубже.

Зависимость масштабов нефтегазонакопления от геодинамических типов НГП (НГБ). Наиболее продуктивные НГБ располагаются на периферии континентальных платформ, ограниченных складчатыми сооружениями, на континентальных окраинах и на переходе молодых орогенных систем к океанам. К НГП данных типов приурочено более 90 % числа крупнейших месторождений нефти и газа.

Стратиграфическая зональность размещения месторождений нефти и газа. Стратиграфический диапазон нефтегазоносности лежит в пределах от верхнего протерозоя, включительно, до четвертичной системы. При этом в распределении месторождений нефти и газа наблюдается четыре пика, которые имеют разную интенсивность. Первый и незначительный пик нефтегазоносности, порядка нескольких процентов от количества запасов имеется в венде-кембрии. Далее, в палеозое, наблюдается более существенный пик нефтеносности (порядка 15 %), приходящийся на девон и пик газоносности (порядка 20 %), приходящийся на границу карбона и перми. Главный пик нефтегазоносности проявляется в мезозое и приходится на меловую систему. В ней сосредоточено до 40 % запасов нефти и 50 % запасов газа. Последний пик отмечается в неоген-антропогене (до 15 % нефти и до 30 % газа). Смещение палеозойского газового максимума газа относительно нефтяного О.К. Баженова и др. (2004) объясняют массовым накоплением гумусового ОВ в каменноугольном и пермском периодах и образованием соленосных отложений большой толщины, которые являются хорошими флюидоупорами.

Здесь следует отметить, что в первой половине XX в. поисково-разведочное бурение велось на небольших глубинах и, соответственно, первое место по запасам УВ занимали кайнозойские отложения. Вероятно, настоящая схема распределения запасов по глубине и стратиграфическим подразделениям также может измениться с изменением степени разведанности более глубоких и древних горизонтов. Например, сейчас предполагаются большие ресурсы УВ в триасовых отложениях Баренцева и Карского моря. При составлении схемы распределения газа по глубинно-стратиграфическим комплексам необходимо

учесть его существование в форме газогидратов, ресурсы которых сосредоточены преимущественно в молодых отложениях и в десятки тысяч раз превышают ресурсы свободного газа.

В.Ф. Раабен (1976) объясняет приуроченность большей части мировых запасов нефти и газа к мезозойским отложениям сравнительно недавним завершением в них процессов генерации и аккумуляции УВ. В палеозойских отложениях эти процессы завершились намного раньше и месторождения в них во многом уже разрушены, а в кайнозойских отложениях процессы генерации и аккумуляции УВ еще продолжаются.

Таблица 3-7

2.9.5. Контроль знаний модуля 1_9

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите цель нефтегазогеологического районирования (НГГР)?
2. Каковы основные задачи НГГР?
3. Назовите таксономические единицы НГГР.
4. Назовите главнейшие особенности размещения скоплений нефти и газа.
5. Почему нефтегазообразование и нефтегазонакопление связано с осадочными бассейнами?
6. Могут ли процессы нефтегазонакопления выходить за пределы осадочных бассейнов?
7. Какие территории называются внебассейновыми территориями нефтегазонакопления?
8. В чем проявляется неравномерность распространения запасов нефти и газа на Земле?
9. Чем обусловлена вертикальная зональность размещения месторождений УВ разного фазового состояния?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Нефтегазогеологическое районирование это:
 - 1) выделение нефтегазоносных и перспективно нефтегазоносных комплексов в разрезе исследуемых областей земной коры
 - 2) установление закономерных связей регионально нефтегазоносных территорий и акваторий с различными типами крупных геоструктурных элементов земной коры и связанными с ними формациями
 - 3) разделение исследуемой территории на систему соподчиненных нефтегазоносных или возможно нефтегазоносных объектов разного ранга и тектонического строения, с разным составом слагающих формаций и характером нефтегазоносности
2. Нефтегазогеологическое районирование имеет две взаимосвязанные цели:

- 1) создание модели нефтегазообразования и нефтегазонакопления изучаемого региона
- 2) разделение исследуемой территории на соподчинённые таксономические единицы с разным тектоническим строением и характером нефтегазонаосности
- 3) выбор наиболее оптимальных направлений поисково-разведочных работ на нефть и газ, и повышение их эффективности за счёт использования наиболее рационального комплекса методов
- 4) выделение нефтегазоносных и перспективно нефтегазоносных комплексов в разрезе исследуемых областей земной коры
- 5) изучение условий и процессов литогенеза осадочных пород, их нефте- и газоматеринского потенциала, а также характера литолого-стратиграфического разреза в пределах различных структурных элементов изучаемого региона

3 Среди задач нефтегазогеологического районирования выделите две главные:

- 1) изучение тектоники и особенностей формирования тектонических структур изучаемого региона
- 2) изучение условий и процессов литогенеза осадочных пород, их нефте- и газоматеринского потенциала, а также характера литолого-стратиграфического разреза в пределах различных структурных элементов изучаемого региона
- 3) изучение гидрогеологических и палеогидрогеологических условий в пределах различных структурных элементов изучаемого региона
- 4) выделение нефтегазоносных и перспективно нефтегазоносных комплексов в разрезе изучаемого региона
- 5) установление закономерных связей регионально нефтегазоносных территорий (акваторий), а также месторождений нефти и газа с различными типами структурных элементов земной коры и составляющими их формациями
- 6) сравнительная дифференцированная оценка перспектив нефтегазонаосности различных частей изучаемой территории (акватории)

4 Какие два принципа нефтегазогеологического районирования существуют в настоящее время?

1) геотектонический	2) генетический	3) геофизический
4) морфологический	5) геоморфологический	6) геодинамический

5 При нефтегазогеологическом районировании с использованием тектонического принципа используют четыре региональных таксономических единицы:

- 1) зона нефтегазонакопления
- 2) ареал зон нефтегазонакопления
- 3) нефтегазоносный район
- 4) нефтегазоносный бассейн
- 5) нефтегазоносная область
- 6) нефтегазоносная провинция
- 7) нефтегазоносный пояс
- 8) узел нефтегазонакопления

- 6 При нефтегазогеологическом районировании с использованием генетического принципа используют три региональных таксономических единицы:
- 1) зона нефтегазонакопления
 - 2) ареал зон нефтегазонакопления
 - 3) нефтегазоносный район
 - 4) нефтегазоносный бассейн
 - 5) нефтегазоносная область
 - 6) нефтегазоносная провинция
 - 7) нефтегазоносный пояс
 - 8) узел нефтегазонакопления
- 7 Среди локальных и региональных категорий скоплений УВ выделяются две локальные:
- Глава 3 241
- 1) зона нефтегазонакопления
 - 2) месторождение
 - 3) нефтегазоносный район
 - 4) залежь
 - 5) нефтегазоносная область
 - 6) нефтегазоносный бассейн
- Таблица 3-7
- 8 Зона нефтегазонакопления это:
- 1) интервалы разреза осадочных пород, в которых проявляются главные фазы нефте- и газообразования
 - 2) ряд смежных и сходных по своему геологическому строению месторождений нефти и газа, приуроченных к единой группе генетически связанных ловушек
 - 3) комплекс пород нефтегазоносных провинций, имеющий относительно единые условия преобразования пород, ОВ и формирования месторождений нефти и газа
- 9 Среди региональных и глобальных категорий скоплений УВ выделяются пять региональных:
- 1) зона нефтегазонакопления
 - 2) нефтегазоносный район
 - 3) нефтегазоносная область
 - 4) нефтегазоносная провинция
 - 5) пояс нефтегазонакопления
 - 6) ассоциация нефтегазоносных провинций
 - 7) узел нефтегазонакопления
 - 8) полюс нефтегазонакопления
 - 9) нефтегазоносный бассейн
- 10 Выделяются три главнейших закономерности размещения скоплений нефти и газа:
- а) приуроченность скоплений к осадочным бассейнам до фундамента включительно
 - б) группирование месторождений в нефтегазоносные районы и области
 - в) концентрация основных мировых запасов нефти и газа, как в небольшом числе крупных и уникальных месторождений, так и в небольшом числе НГБ
 - г) разделение залежей на одно- и двухфазные
 - д) наличие в разрезе НГБ вертикальной зональности фазового состояния залежей УВ
 - е) наличие залежей в фундаменте НГБ

Тема №16. Геохимия природных газов. Основные физико-химические свойства природных газов. Попутные нефтяные углеводородные газы. Газовые месторождения, газовые и нефтяные месторождения. Закономерности образования газовых месторождений и условия расположения.

ФОРМИРОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

(ЗАЛЕЖЕЙ) НЕФТИ И ГАЗА

Таблица 3-7

Цель изучения – получить знания об этапах, видах, формах, направлениях, масштабах и факторах миграции нефти и газа, в результате которых образуются залежи и месторождения нефти и газа, а также – знания об условиях аккумуляции нефти и газа в ловушки при формировании месторождений и факторах их разрушения.

Задачи – изучить:

- ✓ особенности, условия и движущие силы процесса и эмиграции (первичной миграции) нефти и газа;
- ✓ формы, пути, направления и факторы вторичной миграции нефти и газа;
- ✓ причины возникновения и особенности ремиграции (третичной миграции);
- ✓ основной принцип аккумуляции нефти и газа в ловушке;
- ✓ условия проявления и суть принципа дифференциального улавливания нефти и газа;
- ✓ факторы разрушения залежей нефти и газа.

Основные объекты поисково-разведочных работ и разработки - залежи и месторождения УВ образуются в результате миграции, или перемещения, в земной коре нефти и газа. В разных концепциях происхождения нефти и газа вопросам миграции УВ придается большое значение. В варианте названия органической теории происхождения нефти и газа, предложенном Н.Б. Вассоевичем, миграция вынесена в название: «осадочно-миграционная теория».

В результате миграции часть нефти и газа аккумулируется в ловушках и образует скопления нефти и газа. Например, аллохтонные битумоиды, или микронепть, находятся в нефтегазопроизводящих породах в рассеянном состоянии в количестве, измеряемом сотнями граммов и реже несколькими килограммами в 1 м³. В залежах концентрация нефти достигает 250 кг на 1 м³ коллектора. Значительная часть нефти и газа рассеивается в горных породах на путях миграции или окисляется, достигая земной поверхности и атмосферы.

Различают три этапа или вида миграции нефти и газа: первичную миграцию, вторичную миграцию и третичную миграцию.

Первичная миграция протекает в нефтегазопроизводящих породах. Её часто называют эмиграцией.

Вторичная миграция, просто миграция, или собирательная миграция протекает в природных резервуарах до ловушек или выхода пласта-коллектора на земную поверхность и завершается образованием скоплений нефти и газа (рис. 21) или природных битумов.

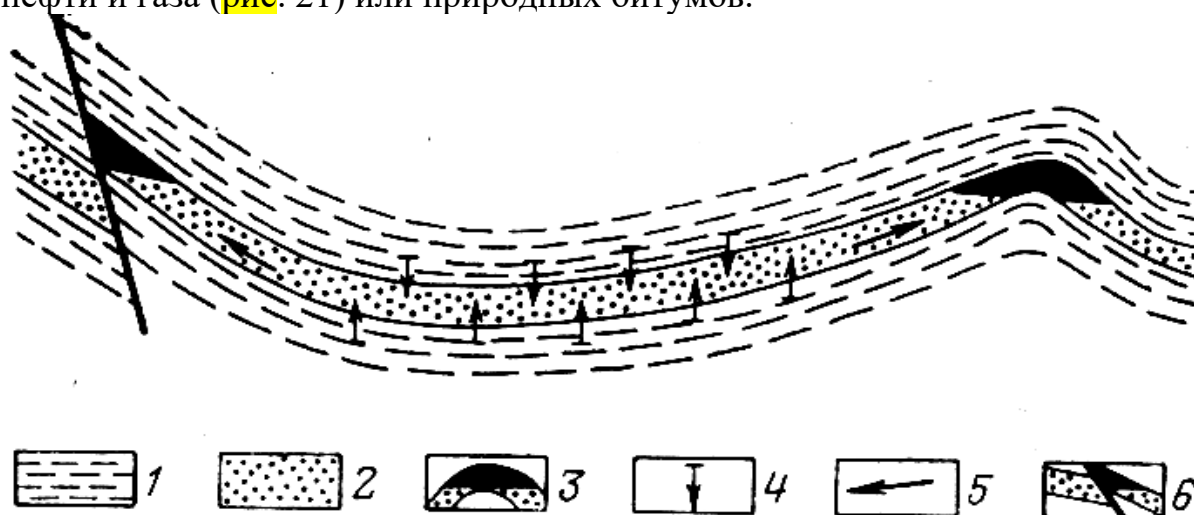


Рисунок 21 - Виды миграции УВ и формирование залежей нефти и газа:

1 – глинистые нефтегазопроизводящие породы; 2 – коллектор; 3 – залежь нефти в антиклинальной ловушке; 4 – направление эмиграции УВ; 5 - направление вторичной, или собирательной миграции УВ; 6 – залежь нефти в дизъюнктивно экранированной ловушке

Третичная миграция возникает за счёт нарушения условий залегания залежей. При этом нефть и газ снова начинают мигрировать, но уже из залежей. Этот вид миграции иногда называют ремиграцией.

2.7.1 Первичная миграция нефти и газа

Первичная миграция УВ представляет собой процесс десорбции (отрыва) микро нефти и газов от рассеянного ОВ и минеральной части нефтегазоматеринских или нефтегазопроизводящих пород и их перемещение в породы-коллекторы. В литературе часто используются близкие, но более узкие понятия «эмиграция», или «эвакуация», под которыми понимается процесс перехода флюидов: микро нефти, газов и поровых нефтегазонасыщенных вод из нефтегазопроизводящих пород в коллектор. Преобладающее направление первичной миграции флюидов – субвертикальное, в область меньших пластовых давлений. Микро нефть - это наиболее подвижная, или миграционноспособная, часть битумоидов (аллохтонные битумоиды), содержащая до 70-90 % нефтяных УВ и 10-30 % смол и асфальтенов. Процесс образования микро нефти начинается за счёт действия биогенных факторов на стадии седиментогенеза, развивается на стадии диагенеза и завершается интенсивной генерацией на стадии

катагенеза - в главной зоне нефтеобразования (ГЗН) за счёт термолиза ОВ, где одновременно генерируется и жирный газ.

Нефтепроизводящими породами являются глинистые, глинисто-карбонатные, карбонатные и реже - кремнистые породы, которые при вступлении в главную зону нефтеобразования, характеризующуюся температурой от 70 до 170 °С генерируют нефть. При этом минимальная концентрация ОВ, способная обеспечить промышленную нефтеносность принимается равной 0,4-0,5 % для глинистых пород и 0,1-0,2 % для карбонатных пород.

Глава 3 244

Иногда нефтепроизводящие породы содержат повышенные и высокие концентрации рассеянного органического вещества (РОВ). Повышенные концентрации, достигающие 8 %, характерны для глинистых и глинисто-карбонатных пород. Высокие концентрации РОВ сапропелевого типа от 8 до 20 % характерны для доманикитов, которые имеют также и местные названия: бажениты, менилиты и другие. Кроме ОВ доманикиты содержат примерно в равных отношениях глинистые минералы с преобладанием монтмориллонита, органогенный кремнезём, и карбонаты. Различия в минералогическом составе пород, составе и концентрации РОВ определяют разный характер процессов эмиграции продуктов катагенеза ОВ.

Процесс эмиграции в изучался многими исследователями, как в нашей стране (С.Н. Белецкая, Т.П. Жузе, С.Л. Закс, В.А. Кудряков, В.Д. Ламтадзе, С.Г. Неручев, В.Ф. Симоненко и др.), так и за рубежом (Д. Берер, Д. Вельте, К. Магара, М. Пауэрс, Р. Пеле, Б. Тиссо, Г. Чилингар и др.), но из-за своей сложности он до сих пор плохо изучен.

Нефтегазопроизводящие породы, являясь тонкодисперсными, обладают высокой сорбционной способностью и высоким капиллярным давлением, что существенно осложняет эмиграцию микронефти, находящейся в рассеянном состоянии. Однако существуют различные процессы и факторы, создающие условия для её эмиграции. Связаны они в основном с внешними источниками энергии. Эмиграции микронефти в процессе погружения и литификации пород способствует рост: температуры; литостатического давления; градиентов пластовых давлений и концентраций подвижных жидких и газовых компонентов, а также - уменьшение сорбционной ёмкости материнских пород в процессе погружения и разнообразные геодинамические явления.

Снижение сорбционной способности материнских пород происходит за счёт преобразования их состава, структуры и увеличения температуры. В процессе погружения происходит снижение числа активных сорбционных центров в процессе гидрослюдизации глинистых минералов и их блокировки наиболее полярными кислыми компонентами РОВ, которыми являются смолисто-асфальтеновые вещества. С глубиной снижается полярность летучих продуктов катагенеза РОВ и глинистых минералов. Новые порции возрождённых (органогенных и дегидратационных) вод, газовых компонентов и низкокипящих УВ обладают повышенной растворяющей способностью и соответственно десорбирующими свойствами. В результате насыщения микронефти газами, особенно углекислым газом снижается её

вязкость и увеличивается фазовая проницаемость. Например, при насыщении нефти углекислым газом на 20 % её вязкость снижается в 5-6 раз.

При быстром погружении ОПБ происходит неравновесное уплотнение глин. Его суть состоит в том, что в результате быстро растущего литостатического давления и уплотнения пород, седиментационные, а затем возрождённые (дегидратационные и органогенные) воды не успевают удалиться из материнских пород в породы-коллекторы. Такое явление характерно для глинистых толщ, в которых отсутствуют прослои песчаных отложений, выполняющих дренажную роль. Вода, не удалившаяся в коллекторы, препятствует уменьшению пористости при уплотнении глин. В результате поровые воды начинают воспринимать литостатическое давление, глины приобретают высокую пластичность и в них образуются аномально высокие поровые давления (АВП_{оД}). Рост давления сопровождается увеличением пластовой температуры, которая вызывает объёмное расширение флюидов. Существенный вклад в возникновение АВП_{оД} вносит генерация УВ, за счёт которой также происходит увеличение объёма флюидов. С.Г. Неручев и др. (1987), А. Перродон (1991) и другие исследователи считают её основной причиной образования аномально высоких пластовых давлений (АВПД). Кроме того, А. Перродон допускает возможность образования в зонах АВПД за счёт генерации УВ не только повышенной трещиноватости пород, но и тектонических разрывов.

На поле пластовых давлений в упруго деформируемой среде большое влияние оказывают новейшие тектонические движения, а также постоянно меняющиеся напряжения, вызванные действием различных геодинамических процессов. Они способствуют как образованию аномально высоких пластовых давлений (АВПД), так и их релаксации.

В проблеме первичной миграции УВ наиболее сложными являются вопросы миграции микронефти. Из всех предложенных различными исследователями механизмов и форм её миграции долгое время в литературе рассматривались следующие варианты:

1) эмиграция с водой, которая может происходить в виде истинных растворов, коллоидов и эмульсий;

2) эмиграция в свободном состоянии;

3) эмиграция в растворе сжатых газов (в газовой фазе);

4) эмиграция в диффузионной форме;

5) эмиграция за счёт геодинамических явлений;

6) стадийная эмиграция в зависимости от изменения

Однако преобразование ОВ и образование УВ происходит в течение ряда стадий литогенеза в связи с изменением термобарических и геохимических условий. Соответственно этому эмиграция УВ также происходит стадийно при различном соотношении разных форм, факторов и механизмов. Выделяется три стадии эмиграции УВ из глинистых нефтегазоматеринских пород, сменяющие друг друга с глубиной. Их литификация протекает наиболее длительно. На первой стадии первичной миграции, протекающей до ГЗН, эмиграция УВ происходит в истинном или мицеллярном водном растворе, на второй стадии микронефть эмигрирует в свободном состоянии, на третьей стадии эмиграция

лёгких жидких УВ газов происходит также в свободном состоянии, но газовой фазе.

Впервые данные стадии и формы первичной миграции были выделены Б. Тиссо и Д. Вельте (1981). Затем рядом исследователей были уточнены их границы и произведена количественная оценка объёмов УВ эмигрирующих в разных формах. Тем не менее, многие вопросы первичной миграции остаются открытыми.

Механизмы и формы стадий эмиграции.

Первая, или элизионная, стадия эмиграции происходит в протокатагенезе при погружении глинистых пород в платформенных условиях на глубину около 2 км, которой соответствует температура 60 °С. Возрастающая литостатическая нагрузка ведёт к механическому сокращению порового пространства нефтепроизводящих пород с 60 до 10-15 % и отжиманию седиментационной и новообразованной воды с растворёнными в ней УВ в прилегающие породы-коллекторы. При пористости более 60 % седиментационная вода возвращается обратно в водный бассейн. Процесс уплотнения глин сопровождается выделением большей части связанной воды, до 75 % сорбированного слоя. Превращение сорбированной воды в свободную сдерживает уплотнение глинистых частиц и к концу элизионной стадии в толще породы за счёт повышенного порового давления формируются дренажные системы.

По расчётам, выполненным для этапа погружения ОПБ, на первой стадии эмиграции из глинистых нефтепроизводящих пород выделяется 95,7 % воды (Высоцкий И.В., Корчагина Ю.И., Высоцкий В.И.; 1991). При этом 2,25 м³ глины с пористостью 60 % в результате уплотнения превращаются в 1 м³ с пористостью 10 % и теряют 1,34 м³ воды, входящей в первоначальный объём.

Генерация жидких УВ на уровне протокатагенеза составляет несколько сотен граммов на 1 м³ породы. При этом их растворимость в поровой воде низкая, всего 40 см³/м³, поэтому большая часть образующихся УВ сорбируется ОВ и минеральной частью породы. В связи с этим объём эмиграции микронефти из нефтепроизводящих пород на первой стадии является незначительным, не более 5 % от её количества в породах и протекает она в основном в водорастворённом состоянии. Из-за низкой концентрации микронефти в породе объёмы её эмиграции в свободном состоянии несут существенны. Этому препятствуют также и фазовые проницаемости. Все газовые УВ, присутствующие в породе мигрируют в водорастворённом состоянии. Коэффициент эмиграции на первой стадии составляет 0,02-0,05. Однако Ю.И. Корчагина и О.П. Четверикова (1983) считают, что он может достигать 0,2-0,3.

Вторая стадия эмиграции, или стадия интенсивной эмиграции микронефти происходит при прохождении нефтегазопроизводящими породами главной зоны нефтеобразования при температуре 70-160 °С. Осуществляется она преимущественно в свободной струйной форме. На этом уровне погружения происходит десорбирование микронефти от минеральной части породы и РОВ, которая образовалась как на стадии протокатагенеза, так и в ГЗН. Пористость глинистых пород здесь снижается с 10-15 до 4-5 %, а объём генерации нефти и газа резко возрастает. Объём связанной воды, переходящей

в свободную, также резко снижается, хотя появляется вода за счёт дегидратации некоторых минералов и химического разложения (катагенеза) РОВ. Выход органогенной воды из ОВ сапропелевого типа по данным Ю.И. Корчагиной (1976) составляет 2-3 % в расчёте на ОВ или 12-17 % от суммы продуктов катагенеза ОВ. Наибольшее количество воды выделяется при дегидратации глинистых минералов группы монтмориллонита (цеолитная вода). Минералы этой группы могут поглощать воду межпакетным пространством, вплоть до разрыва связей между пакетами. При этом они имеют большую площадь активной поверхности – 800 м²/г. При десорбировании воды монтмориллонитовые глины в процессе гидрослюдизации превращаются в иллитовые глины, активная поверхность которых становится почти на порядок ниже. Однако подавляющая часть монтмориллонитов образуется в корях выветривания, поэтому в нефтепроизводящих породах они присутствуют не всегда.

Таким образом, в ГЗН происходит резкое снижение выделения объёмов свободной воды. По сравнению с предыдущей стадией здесь выделяется всего 4,3 % воды. Однако её роль в процессах эмиграции микронефти ещё сохраняется, поскольку за счёт роста температуры в системе: порода, нерастворимое РОВ, вода, микронефть и газы, происходит термальное увеличение объёма воды, а также других летучих продуктов катагенеза ОВ: микронефти и газов (CO₂, CH₄, C_nH_m, NH₃, H₂S). Кроме того, появление органогенной воды одновременно с продуктами катагенеза облегчает их отрыв от исходной материнской матрицы керогена и внутри пор происходит повышение относительной концентрации микронефти. Флюиды (микронефть, газ и вода) при повышении температуры увеличиваются в объеме значительно больше, чем вмещающие их породы. Все это в условиях затрудненного оттока флюидов ведет к образованию АВПоД, которое и служит источником энергии эмиграционных процессов. Связь зон АВПоД с нефтепроизводящими породами давно была отмечена исследователями.

При достижении нефтегазопроизводящими породами критического уровня АВПоД, когда оно примерно на 10-15 МПа выше, чем в соседних породах-коллекторах, происходит флюидоразрыв - образование сети трещин. По этим трещинам нефть впрыскивается в выше и нижезалегающие водонасыщенные коллекторы, которые обычно характеризуются гидростатическими пластовыми давлениями. Этот процесс протекает периодически. Следы таких флюидоразрывов – густая сеть искривленных микротрещин с призмками битумоидов или прожилки нефти толщиной около микрона фиксируются при изучении петрографических шлифов с помощью люминесцентного микроскопа (С.Г. Неручев, 1987; А. Перродон 1991). Таким образом, эмиграция УВ протекает в ГЗН периодически в виде жидкой фазы, то есть в струйной форме и может иметь взрывной инъекционный характер.

Инъекционный механизм эмиграции флюидов из глинистых нефтепроизводящих пород в коллекторы был предположен А.Н. Снарским (1962) и применительно к эмиграции нефти развит С.Г. Неручевым и др. (198), а применительно к эмиграции газа - К. Бека и И.В. Высоцким (1976). Возможность струйного характера эмиграции нефти за счёт увеличения

поровых давлений и разности их потенциалов в ГЗН в результате увеличения объёма флюидов признаёт большинство исследователей (И.В. Высоцкий, Ю.И. Корчагина и В.И. Высоцкий (1991); Н.А. Еременко (1985); Н.А. Еременко и Г.В. Чилингар (1996); П.А. Дикки (1975); Дю Руше (1978; 1981); Магара (1978; 1980); Мак-Олифф (1979); А. Перродон (1991); Роберт (1979); Б. Тиссо и Д. Вельте (1978) и другие геологи). При этом многие авторы подчёркивают роль увеличения фазовой проницаемости нефти относительно воды в процессе уплотнения глин, особенно на завершающейся фазе нефтеобразования, когда основная часть воды вытеснена в коллектор, а также роль тектонической напряжённости пород.

Таблица 3-7

Наиболее интенсивная эмиграция нефтяных УВ наблюдается в нижней части ГЗН на градации катагенеза МК₂ при температуре до 170 °С (С.Г. Неручев, 2003; А. Перродон, 1991). И.В. Высоцкий, Ю.И. Корчагина, В.И. Высоцкий (1991) также связывают наиболее интенсивную эмиграцию жидких УВ с нижней частью ГЗН. По их расчётам в ГЗН удаляется 50 % жидких УВ от их содержания в нефтепроизводящих породах. Таким образом, вторая стадия является основной для эмиграции жидких УВ. Коэффициент эмиграции здесь возрастает до 0,52 и эмиграция происходит в основном в свободном состоянии. Эмиграция микронефти в водорастворённом состоянии составляет лишь 2,6 % от объёма эмигрирующей микронефти в свободном состоянии.

На ряду с микронефтью в ГЗН образуется большое количество газа, до 3 м³ на 1 м³ породы. Основная его часть, составляющая 75,7 % от объёма генерации, находится в свободном состоянии и почти полностью уходит из нефтегазопроизводящей толщи. В растворе жидких УВ находится 12,0 % газа и в растворе поровых вод нефтепроизводящих толщ - 12,3 % (И.В. Высоцкий, Ю.И. Корчагина, В.И. Высоцкий; 1991).

Третья стадия эмиграции, или стадия эмиграции первичных газоконденсатов и сухих газов, происходит в НГБ с толщиной осадочных пород в платформенных условиях более 5 км. Связана она с главной зоной газообразования (ГЗГ), которая лежит в пределах градаций катагенеза МК₃-АК₂. Объём порового пространства здесь практически не уменьшается и стабилизируется на уровне 4-5 %, при этом практически прекращается выделение дегидратационной воды. Для ГЗГ характерна высокая температура, от 160-170 до 250-260 °С и интенсивная генерация метана, более 4 м³/м³, при снижении темпа образования жидких УВ, вплоть до полного прекращения их генерации. Таким образом, метан становится здесь основным компонентом в составе образующихся летучих веществ. В этих условиях микронефть обладает высокой растворимостью в газе, более 500 см³/м³.

Эмиграция продуктов катагенеза протекает на этой стадии, также как и на предыдущей стадии, в струйной форме, или в виде дискретных прорывов газоконденсатных растворов и сухих газов, с образованием быстро закрывающихся трещин. Следы движения УВ и других подвижных веществ по этим трещинам хорошо фиксируются в шлифах под люминесцентным микроскопом (К. Бека, И. Высоцкий; 1976).

Основной движущей силой эмиграции газа является АВПоД, которое образуется за счёт непрерывной генерации газа. Расчёты В.А. Соколова (1965),

показали, что при превращении 20 кг ОВ, заключенного в 1 м³ глины, 1 кг ОВ полностью превращается в газ и за счёт этого внутрипоровое давление может достигнуть 100 МПа.

Высококипящие нефтяные УВ с частью смол и асфальтенов, не удалившиеся из производящих пород в ГЗН, а также низкокипящие нефтяные УВ, образовавшиеся в верхней части ГЗГ на градациях катагенеза МК₃₋₄ выносятся из них уже в виде газоконденсатных растворов. По расчётам И.В. Высоцкого, Ю.И. Корчагиной, В.И. Высоцкого (1991) в ГЗГ в свободном состоянии находится 88 % газа от объёма его генерации, а все жидкие УВ находятся в растворённом состоянии: 85 % в газе и 15 % в воде. Все жидкие УВ, растворённые в воде и 10 % водорастворённых газов остаются в порах нефтегазопроизводящей породы. Коэффициент эмиграции газа на этой стадии равен 0,8.

2.7.2 Вторичная миграция.

Классификация миграционных процессов

Сущность процессов вторичной миграции заключается в передвижении нефти и газа в водонасыщенных природных резервуарах до ловушек и формирования залежей. Поэтому вторичную миграцию нефти и газа иногда называют собирательной миграцией.

Миграция УВ происходит по зонам наименьшего фильтрационного сопротивления, имеет разные масштабы и направления как по отношению к толщам горных пород, так и по отношению к тектоническим элементам.

Пути миграции являются локализованные «каналы» в природных резервуарах это:

- 1) весь объём эффективных пор и трещин в кровельной части проницаемых пород;
- 2) зоны повышенной трещиноватости пород, связанные с разломами и тектоническими разрывами;
- 3) плоскости напластования и несогласного залегания пластов;
- 4) контакты боковой поверхности соляных массивов и интрузий с примыкающими породами;
- 5) сутурные поверхности
- 6) литологические окна в толще флюидоупоров и другие проницаемые зоны.

8*

Соответственно видам пустотного пространства, в которых протекает миграция, различают следующие виды миграции: поровый; трещинный; трещинно-поровый; поверхностно-межпластовый.

По масштабам выделяется локальная, зональная и региональная миграция.

Локальная миграция происходит в пределах ограниченного объема горных пород. Она контролируется структурными, литологическими и стратиграфическими особенностями, горных пород, а также гидродинамикой и ведет к образованию одного месторождения или залежи нефти и газа.

Зональная миграция приводит к образованию зоны нефтегазонакопления, то есть залежам нефти и газа, связанным с генетически едиными ловушками в пределах тектонической зоны.

В результате региональной миграции формируется несколько зон нефтегазонакопления, часто разного генетического типа, которые объединяются в нефтегазоносные районы (НГР) и нефтегазоносные области (НГО).

В 1953 году И. О. Брод и Н. А. Еременко классифицировали миграционные процессы в зависимости от их отношения к толщам пород, в которых они протекают, и в зависимости от направления движения относительно земной поверхности. В связи с этим появились понятия о внутривнепластовой и внепластовой миграции, а также - понятия о боковой и вертикальной миграции.

Внутривнепластовая миграция происходит сублатерально в пределах одного пласта или нескольких пластов-коллекторов по «туннелям» с наибольшей пористостью и проницаемостью. Она идет по восстанию или простиранию пластов, в зависимости от векторов-градиентов пластовых вод. По отношению к земной поверхности этот вид миграции является латеральной или боковой миграцией.

Внепластовая или межформационная миграция идет из одного природного резервуара в другой по зонам разломов и повышенной трещиноватости пород, тектоническим разрывам, контактам боковой поверхности соляных массивов и интрузий с примыкающими породами, литологическим окнам и окнам прорыва флюидоупоров, которые образуются в местах напряженного флюидодинамического режима. По направлению эта миграция является вертикальной или восходящей миграцией. В последнее время некоторые исследователи выделяют также вертикальную нисходящую миграцию.

Латеральная и вертикальная миграция в природе часто сочетается. В этом случае она называется смешанной или ступенчатой миграцией.

По отношению к простиранию тектонических элементов различают фронтальную и продольную миграцию.

Фронтальная, или поперечная миграция происходит тогда, когда зоны ловушек расположены перпендикулярно к миграционному потоку. В этом случае, например, ловушки в антиклинальных зонах наполняются УВ с крыльев.

Продольная миграция возникает при совпадении простирания зон нефтегазонакопления с направлением миграционного потока.

Однако чаще направление миграции УВ относительно зон нефтегазонакопления имеет сложный характер и зависит от количества очагов генерации УВ, которые располагаются во впадинах и прогибах, а также от характера дислоцированности периферических частей впадин и прогибов и расположения поднятий, которые являются областями нефтегазонакопления.

Таким образом, миграция УВ в природных резервуарах происходит в трёх основных формах:

- 1) фазово-обособленной или струйной;

2) водорастворённой;

3) диффузионной.

Струйная форма является активной и идет за счет гравитационной (архимедовой) силы. При этом нефтяная фаза может содержать растворенный газ, а газовая фаза – растворенную нефть (газоконденсатный раствор). К активной миграции относится также диффузионная форма.

Водорастворенная форма миграции является пассивной, поскольку зависит от скорости движения пластовых вод и протекает в виде истинных растворов и коллоидных растворов или эмульсий. Из-за низкой скорости движения пластовых вод в зоне катагенеза и низкой растворимости УВ в воде большого значения для формирования залежей нефти и газа она не имеет.

2.7.3 Факторы вторичной миграции нефти и газа

Миграция УВ обуславливается рядом причин или факторов. Среди наиболее важных факторов выделяются: гравитационный, гидравлический, геодинамический, диффузионный и действие капиллярных сил.

Гравитационный фактор. По мнению большинства исследователей главной или даже единственной силой, обуславливающей вторичную миграцию УВ, является гравитационная сила. Поэтому миграция УВ происходит в свободном фазово-обособленном состоянии и является в основном восходящей. Представление о струйной миграции сформулировал в 1958 году В.П. Савченко.

Всплывание УВ идет по зонам наименьшего фильтрационного или капиллярного сопротивления субвертикально в проницаемых зонах и сублатерально в кровельной части проницаемых пластов по их восстанию.

Гравитационный фактор обусловлен всплыванием нефти и газа в природных резервуарах по наиболее крупным сообщающимся пустотам. Сила всплывания или выталкивания нефти и газа водой p_v пропорциональна разнице плотностей воды ρ_v и углеводородов $\rho_{ув}$ в пластовых условиях, высоте струи УВ H и синусу угла наклона пласта, умноженных на ускорение силы тяжести g :

$$p_v = gH (\rho_v - \rho_{ув}) \sin \alpha,$$

где p_v - сила всплывания нефти и газа

g – ускорение силы тяжести,

H – высота струи, как разность отметок начала и конца фазы,

$\rho_v - \rho_{ув}$ – разность плотностей воды и УВ (нефти или газа) в пластовых условиях.

α – угол наклона пласта коллектора.

В пластовых условиях струйная миграция нефти и газа начинается только тогда, когда сила всплывания нефти и газа превысит капиллярное давление в поровом канале, или туннеле, коллектора. Наиболее существенную помеху

миграции УВ представляют сужения поровых каналов. Связано это с тем, что капле шарообразной формы, которая обладает минимальной поверхностью, для прохода через сужение необходимо преодолеть силу поверхностного натяжения и вытянуться, то есть увеличить свою поверхность. Для этого необходима дополнительная энергия. Разность давлений, позволяющая преодолеть капиллярные силы, образуется при слиянии капель в струю. Поэтому всплывание УВ облегчается, если оно происходит не отдельными каплями, а струей. Следовательно, уже на стадии миграции УВ необходима первичная аккумуляция УВ, которая и происходит на контакте производящей породы и коллектора.

Таблица 3-7

По расчетам А.И. Леворсена сила всплывания нефти начинает заметно проявляться при высоте непрерывной фазы (струи) от 1 до 10 м. В.П. Савченко подчёркивает, что миграция нефти и газа начинается при малейшем перепаде давления, то есть при превышении силы всплывания нефти (газа) над капиллярным давлением. Таким образом, чем интенсивнее дислоцированы породы и круче поставлены пласты, и чем больше разница в плотностях УВ и воды и длиннее струя непрерывной фазы УВ, тем больше сила всплывания.

Противодействие капиллярных сил резко уменьшается при пластовых температурах выше 90 °С в присутствии поверхностно-активных веществ, а при температуре 150 °С становится столь незначительной что может не учитываться. Связано это со снижением силы поверхностного натяжения.

Гидравлический фактор. Сущность этого фактора заключается в транспортировке УВ водой. Движущиеся вверх по пласту или разрывному нарушению подземные воды переносят газ и нефть в растворенном состоянии и облегчают всплывание нефти и газа.

Фильтрация жидкостей происходит согласно закону Дарси, по которому количество жидкости, проходящее в единицу времени через породу-коллектор с определенным поперечным сечением, прямо пропорционально проницаемости породы и перепаду давления, обуславливающему фильтрацию, и обратно пропорционально вязкости жидкости.

Роль гидравлического фактора может проявляться в жестких термобарических условиях при температуре выше 150 °С, когда резко возрастает растворимость нефти в воде. Её растворимость при температурах до 100-110 °С очень низкая и составляет порядка 100 г нефти на 1 м³ воды.

Большое значение гидравлическому фактору придавали А.А. Бакиров, И.О. Брод, М.С. Бурштар, З.А. Табасаранский и др. В настоящее время большинство геологов (И.В. Высоцкий, Н.А. Еременко, Г.В. Чилингар, С.Б. Вагин, В.П. Шугрин, Ю.И. Брагин и многие другие) считают, что роль гидравлического фактора весьма незначительна. Связано это с низкой растворяющей способностью и скоростью движения пластовых вод. Скорость движения подземных вод наибольшая в складчатых областях и передовых прогибах, но и здесь она достигает всего нескольких десятков метров в год, а чаще находится в пределах нескольких метров или даже нескольких десятков сантиметров в год. В платформенных условиях пластовые воды движутся со скоростью от микрометров до 10 см в год.

Геодинамический фактор. Мощным источником энергии миграционных процессов являются тектонические процессы и геодинамика недр.

Тектонические движения наиболее интенсивно протекают при проявлении тектонических фаз. Повышенная тектоническая активность ведёт к существенной перестройке структуры природных резервуаров, образованию в них путей вертикальной миграции - разрывов и трещин и нарушает равновесие флюидных систем. Поскольку эти системы стремятся к статическому состоянию, то выравнивание энергии флюидов в пласте, нарушенной тектоническими процессами, достигается за счёт процессов миграции, формирования, переформирования и разрушения залежей УВ.

Среди геодинамических факторов наибольшее значение имеют постоянные короткопериодические и быстропротекающие процессы - землетрясения, а также явления связанные с лунно-солнечными приливами и изменениями солнечной активности. Эти процессы вызывают вариации гравитационного и электромагнитного поля Земли, баровакуумные эффекты и вибрации блоков горных пород. Например, на Земле происходит от 200 тысяч до 1 млн. землетрясений в год. Всё это способствует изменению упругих сил расширения флюидов и заключающих их пород и тем самым проявлению других факторов миграции, особенно - гравитационного фактора.

Диффузия УВ. Это один из механизмов переноса растворённого вещества, связанный с наличием в растворе градиента концентраций. Диффузия всегда происходит в сторону уменьшения концентраций вещества.

Многие исследователи отмечают, что диффузия имеет место при эмиграции УВ, но она в принципе по своей природе, связанной с выравниванием концентраций, не может самостоятельно привести к аккумуляции УВ и образованию их залежей. Большая роль диффузии проявляется при разрушении и рассеянии скоплений УВ. Однако, в некоторых благоприятных геологических условиях, при наличии весьма надёжных флюидопоров диффузия может способствовать первичной аккумуляции УВ и возникновению вторичной собирательной миграции в эпигенетичных НГК. Этому явлению может способствовать также понижение температуры вверх по разрезу, которое ведет к уменьшению коэффициента диффузии УВ.

Действие капиллярных сил. Вода лучше, чем нефть смачивает горные породы, поэтому силы поверхностного натяжения между породой и водой больше. В связи с этим вода вытесняет нефть из мелких пор в крупные. Это создает в природном резервуаре условия для избирательного движения флюидов, дифференцированного по величине сечения проводящих каналов и возникновению струйной миграции нефти. Капиллярное давление понижается с увеличением диаметра пор и отсутствует в порах диаметром более 0,5-1,0 мм и трещинах шириной более 0,25 мм. В субкапиллярных порах менее 0,0002 мм и трещинах менее 0,0001 мм физические связанные или адсорбированные флюиды препятствуют движению нефти, газа и воды. При прохождении нефти по пустотному пространству породы поверхность минералов гидрофобизируется и тогда на контакте нефти и воды знак капиллярного давления меняется на противоположный.

Миграции УВ могут способствовать и другие факторы, например:

- упругие силы (напряжения) расширения флюидов и заключающих их пород, возникающие вследствие уменьшения геостатического давления при тектоническом подъёме нефтегазоносных комплексов;
- разные коэффициенты теплового расширения пород и заключенных в них флюидов при погружении нефтегазоносных комплексов;
- изменение объема пор породы, вызванное их цементацией или перекристаллизацией минералов;
- избыточное давление, возникающее вследствие разности плотностей флюидов, залегающих в высокоамплитудных ловушках, которое вызывает прорыв газа или нефти через покрывку и их ремиграцию.

Глава 3
254
Таблица 3-7

2.7.4 Масштабы и направление миграции нефти и газа

Масштабы или расстояния, на которое могут мигрировать УВ, зависят от их физического состояния, состава, плотности и вязкости, геологических и термобарических условий недр. Газообразные УВ обладают высокой подвижностью и соответственно большей миграционной способностью, чем жидкие.

Считается, что в платформенных условиях преобладает внутрирезервуарная латеральная миграция, дальность которой может составлять по разным оценкам от нескольких десятков до сотен километров. Однако в последние десятилетия установлено, что осадочный чехол и фундамент платформенных НГП расчленён большим количеством разломов. Разломы образуют определённые пространственные системы и ограничивают дальность внутрирезервуарной миграции.

Вероятно, внутрирезервуарная региональная миграция в НГП платформенного типа ограничена расстояниями между смежными областями впадин и крупных положительных тектонических элементов, поскольку первые служат очагами генерации УВ, а вторые – областями их аккумуляции. Латеральная миграция может протекать также вдоль зон динамического влияния конседиментационных разломов.

В нефтегазоносных бассейнах складчатых, или, подвижных поясов, а также переходных⁸ территорий, большинство геологов отдаёт предпочтение межрезервуарной вертикальной миграции УВ, поскольку в этих регионах широко развиты дизъюнктивные дислокации, диапиризм, иногда грязевой вулканизм.

Максимальный диапазон вертикальной миграции ограничивается толщиной осадочного чехла над самым погруженным первично нефтегазоносным комплексом.

Направление миграции зависит от тектонического строения региона и определяется взаимным расположением очагов генерации УВ и зон

нефтегазонакопления и может быть установлено на основании некоторых фактов.

1. Иногда, по мере удаления от источника генерации УВ, уменьшается коэффициент заполнения структурных ловушек;

2. Смолы и асфальтены, а также ароматические и гибридные УВ обладают наименьшей миграционной способностью по сравнению с метановыми и нафтеновыми УВ. Поэтому они сорбируются породами на путях миграции. В связи с этим, в направлении миграции наблюдается обогащение нефти легкими фракциями и уменьшение её плотности.

3. Состав углеводородных газов также меняется по направлению миграции. Как правило, происходит уменьшение содержания гомологов метана, поскольку они обладают меньшими миграционными способностями и больше подвержены сорбции и окислению.

4. Иногда наблюдается закономерное распределение залежей нефти и газа в цепи воздымающихся структурных ловушек по принципу дифференциального улавливания УВ, о чём будет сказано в следующей главе.

Масштабы миграции УВ зависят также от физического состояния и состава самих УВ, и - от геологических и термобарических условий недр. Физическое состояние УВ определяет их плотность и вязкость. Газообразные УВ, по сравнению с жидкими, обладают более высокой подвижностью и соответственно большей миграционной способностью. Масштабы миграции определяются также объёмами генерации нефти и газа и наличием объёмных ловушек на путях миграции.

2.7.5 Аккумуляция нефти и газа в ловушке

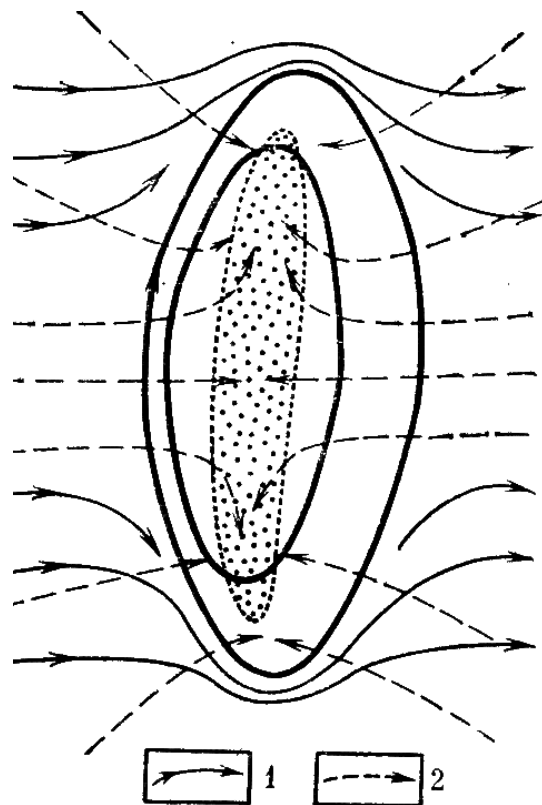
Залежи нефти и газа образуются в результате аккумуляции УВ в ловушках. Аккумуляция происходит посредством перехвата УВ, мигрирующих в струйной форме в кровельной части водонасыщенных пластов-коллекторов или по зонам повышенной тектонической трещиноватости, связанных разрывными нарушениями горных пород. В пластовых резервуарах, при заполнении антиклинальных, дизъюнктивно экранированных и литологически экранированных ловушек, УВ перемещаются по напластованию пород. При заполнении ловушек в массивных резервуарах движение УВ происходит по вертикали.

Заполнение антиклинальных ловушек происходит по их периметру (рис. 22). При этом УВ всплывают в сводовую часть, одновременно вытесняя воду, находящуюся в коллекторе в нижнюю часть ловушки до гидравлического замка. Вода в начале вытесняется по всей толщине пласта, а затем по его падению. Таким образом, формирование залежей нефти и газа происходит по схеме «снизу вверх - сверху вниз. Углеводороды поступают в ловушку по наиболее крупным поровым каналам, а вытесняют воду из более мелких каналов. Поэтому для проникновения нефти или газа в более мелкие поры необходимо, чтобы они находились под некоторым избыточным давлением, которое превышает величину гидростатического давления на величину

капиллярного давления, характерного для данного значения радиусов капилляров. Такое избыточное давление называется давлением внедрения, или давлением прорыва.

Рисунок 22 – Схема движения воды и углеводородов в сводовой ловушке в процессе формирования залежи (по И.В. Высоцкому и В.И. Высоцкому; 1986):

1 - Направление движения воды, 2 - направление движения УВ. Точками показано начальное положение залежи



При недостаточном давлении прорыва нефть не может вытеснить свободную воду из самых мелких капилляров. В этом случае в залежи остаётся вода, которая так и называется: остаточная вода. Наличие большого количества остаточной свободной воды может свидетельствовать о продолжающемся процессе формирования залежи.

Формирование залежей при вертикальной миграции УВ по разрывным нарушениям возможно лишь при условии, что они замыкаются в вышележащих отложениях. В таком случае разрывы питают примыкающие к ним коллекторские толщи дизъюнктивно экранированных ловушек.

Во многих нефтегазоносных провинциях (НГП) имеются месторождения, содержащие большое количество залежей, иногда до 40 и более.

Многозалежные месторождения образуются по нескольким причинам: за счёт миграции УВ, генерируемых внутриэтажными флюидоупорами, которые разделяют продуктивные горизонты внутри нефтегазоносного комплекса (НГК) или этажа нефтегазоносности; вертикальной миграции из нижележащего сингенетического НГК; ремиграции УВ по образовавшимся разрывным нарушениям или участкам прорыва УВ через покрывку из разрушающейся крупной залежи.

В процессе совместной аккумуляции нефти и газа одновременно происходит их разделение по плотности, в результате газ занимает верхнюю присводовую часть ловушки. Если объём поступающего газа, превышает объём ловушки, то газ постепенно вытеснит из неё нефть, которая вынуждена мигрировать по региональному восстанию пласта, к вышележащей ловушке.

Подтверждением процессов вытеснения нефти газом являются многочисленные фактические данные по остаточной нефтенасыщенности пород газовых залежей.

Принцип дифференциального улавливания нефти и газа. В процессе миграции нефти и газа по структурному элементу, в пределах которого имеется воздымающаяся цепь ловушек, проявляется фазовая дифференциация УВ. Региональным элементом, содержащим цепь ловушек может быть антиклинальная зона, рифовые массивы. Принцип дифференциального улавливания основан на двух положениях.

Первое положение связано со способностью газа вытеснять нефть из ловушки, которая была установлена В. Праттом в 1944 году и подтверждена В.П. Савченко в 1954 году. Поскольку плотность газа ниже плотности нефти, то газ, всплывая в нефтяной залежи, вытесняет её из ловушки.

Второе положение связано с закономерным уменьшением пластового давления и изменением соотношения пластового давления и давления насыщения по восстанию пласта-коллектора. В результате происходит высаливание нефти из воды и выделение газа из воды и нефти.

Принцип дифференциального улавливания УВ для таких условий был одновременно высказан российским геологом С.П. Максимовым и канадским геологом В. Гассау. Обычно выделяется две схемы фазовой дифференциации залежей нефти и газа (рис. 23).

Первая схема осуществляется при одновременной, но раздельной струйной миграции нефти и газа. В этом случае образуется следующий последовательный ряд залежей: нижние ловушки заполняются газом, промежуточная - газом и нефтью, верхние ловушки нефтью (рис. 23, а). Если мигрирует только одна нефть, то в этом случае происходит дифференциация залежей по плотности нефти. Если УВ недостаточно для заполнения всех ловушек, то ловушки, расположенные выше будут «пустыми» (водоносными).

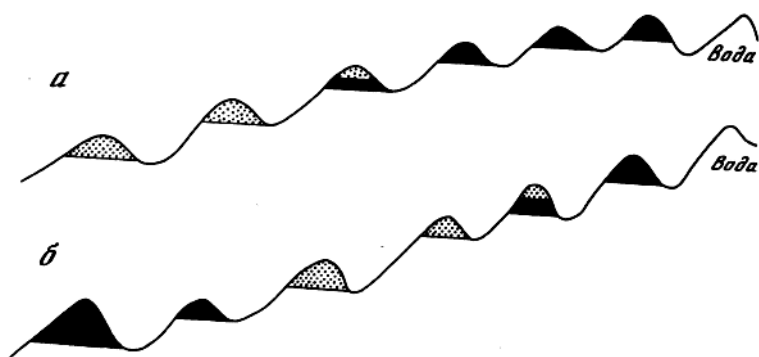


Рисунок 23 - Принципиальная схема дифференциального улавливания нефти и газа в последовательной цепи ловушек (по С.П. Максиму и др., 1981)

Сторонники теории дифференциального улавливания допускают также возможность выдавливания из ловушки залежи тяжёлой нефти лёгкой нефтью. В этом случае по направлению миграции нефти в цепи ловушек должна увеличиваться плотность нефти. Однако И.В. Высоцкий и В.И. Высоцкий (1986) указывают, что такое выдавливание не возможно, поскольку при контакте двух смешивающихся жидкостей происходит выравнивание их плотности. Кроме того, в этом случае асфальтены должны выпасть в осадок,

что также способствует уменьшению плотности нефти. Наблюдаемое увеличение плотности нефти в залежах вверх по восстанию ловушек связано с действием гипергенных факторов.

Вторая схема реализуется при миграции нефти в струйной форме при давлении насыщения ниже пластового, то есть когда нефть недонасыщена газом. В этом случае нижние ловушки будут заполняться нефтью (см. **рис.** 23, б). При дальнейшей миграции и снижении пластового давления до значения давления насыщения газ начнет выделяться из нефти, и дальнейшее распределение УВ в ловушках пойдет по первой схеме (см. **рис.** 23, а).

Иногда выделяется третья схема фазовой дифференциации залежей, связанная с водорастворённой формой миграции УВ. Снижение температуры и давления при миграции воды приводит к выделению из неё нефти и газа в свободное состояние. Так как жидкие УВ растворяются в воде хуже, чем газообразные, то первой выделяется нефть, которая и заполняет первые нижние ловушки. По мере миграции воды вверх по восстанию пласта, наряду с жидкими УВ начинают выделяться и газообразные. Поэтому в следующей ловушке аккумулируется нефть и газ при различном соотношении их объёмов, а выше - только газ. Однако данная схема маловероятна из-за низкой растворимости жидких УВ в воде.

Распределение залежей нефти и газа в соответствии с принципами дифференциального улавливания представляет собой наиболее общую схему. Чаще процессы миграции и аккумуляции УВ протекают в более сложных условиях, которые меняются как во времени так в пространстве. Связано это с разным временем прохождения материнскими породами ГЗН и ГЗГ, а также наличием разных очагов генерации УВ. Кроме того, из-за проявления новейшей тектоники меняются направления и углы регионального наклона пластов, глубины залегания ловушек, вплоть до выведения пластов-коллекторов на поверхность, ловушки меняют объём или вовсе раскрываются. Одновременно изменяются и термобарические условия в залежах, происходит переформирование и разрушение залежей нефти и газа.

2.7.6 Время, продолжительность и скорость формирования залежей нефти и газа

Изучение вопросов времени, продолжительности и скорость формирования залежей нефти и газа имеет большое практическое и научное значение.

Под временем формирования залежей понимается период с момента поступления первых порций УВ в ловушку до её полного заполнения.

За начало образования залежей можно принять время возникновения ловушек, а установление времени конца формирования залежей вызывает большие трудности. В случае древнего заложения ловушки и её конседиментационного развития период существования выявленной залежи может оказаться весьма продолжительным. Кроме того, многие залежи

испытывали неоднократные поднятия и погружения во время которых происходило их переформирование.

При установлении времени начала и конца формирования залежей можно определить продолжительность их формирования.

При знании объёмов и продолжительности формирования залежей можно определить скорость, или интенсивность, их формирования. Она определяется как отношение геологических запасов нефти или газа в залежи к продолжительности их формирования, и выражается соответственно в тоннах или кубических метрах в год.

Относительно скорости и продолжительности процесса формирования залежей нефти и газа в настоящее время существует три представления:

- 1) процесс формирования залежей является очень длительным и многоэтапным;
- 2) формирование залежей происходит достаточно быстро;
- 3) залежи формируются с высокими скоростями, сопоставимыми со скоростями отбора УВ при их добычи, или они формируются в течение исторического времени.

Первое представление появилось давно и связано с представлениями об очень низкой скорости генерации и миграции УВ. В настоящее время его развивают В.И. Ларин и И.С. Гутман (2004). Они считают, что залежи нефти и газа формируются в течение отрезка времени, достигающего 100 млн. лет и более. При этом основным фактором формирования залежей является вертикальный диффузионный поток УВ. Свои представления они обосновали соответствующими расчётами.

Второе представление основано на расчётах, которые показывают, что процессы генерации и миграции нефти и газа могут протекать относительно быстро. Оно поддерживается большинством геологов нефтяников, придерживающихся органической теории происхождения УВ.

Расчёты, проведенные Ф.М. Багир-Заде, И.В. Высоцким, А. Леворсенон, Р. Кингом, М. Хэлбути, и др. на примерах нефтяных залежей районов кайнозойской и современной складчатости (Калифорнии, побережья Мексиканского залива, Апшеронского полуострова, Румынии, Бирмы и Индонезии) показали, что продолжительность их формирования составляет от 78 тыс. до 3 млн. лет. Время формирования залежей в условиях данных районов определяется с наименьшими погрешностями, поскольку ловушки нефти и газа имеют молодой возраст. При этом учитывалось только время вторичной миграции и аккумуляции УВ.

С учетом времени генерации и эмиграции УВ продолжительность формирования залежей нефти в тех же нефтегазоносных бассейнах (НГБ) по И.В. Высоцкому и В.И. Высоцкому (1986) составляет от 1 до 12 млн. лет, а скорость формирования залежей нефти составляет от 12 до 700 т/год.

Третье представление развивается как в рамках органической концепции, так и в рамках неорганической концепции происхождения нефти и газа. Процесс нефтегазонакопления здесь представляется геологически мгновенным, способным восполнять потери УВ из залежей в процессе их разработки. Данные представления основаны на фактах чрезвычайно большой скорости

генерации УВ как за счёт органических, так и неорганических источников, и большой роли флюидодинамических процессов в вертикальной миграции УВ.

Данные представления были высказаны и развиваются Б.М. Валяевым, Н.А. Гусевой, А.Н. Дмитриевским, П.Н. Кропоткиным, Р.Х. Муслимовым, Д.К. Нургалиевым, Н.Г. Нургалиевой, М.Н. Смирновой, Б.А. Соколовым, В.А. Трофимовым и др. Например, Н.А. Гусева и Б.А. Соколов считают, что если процессы накопления и преобразования ОВ протекают длительно, то процессы генерации и миграции УВ идут интенсивно.

2.7.7 Методы определения времени формирования залежей нефти и газа

Существуют геологические, геолого-геохимические и физические методы определения времени формирования залежей нефти и газа, среди которых выделяются конкретные способы (табл. 15).

Данные методы имеют различные погрешности и ограничения и поэтому обладают разной степенью достоверности определения времени формирования залежей. При этом геологические методы позволяют определять только время возможного начала формирования залежей, а физические методы позволяют определять время возможного завершения их формирования или установить факт продолжающегося процесса формирования залежей на современном этапе.

В геологическом методе по своей достоверности выделяется палеоструктурный (палеотектонический) способ. Он основан на положении, что залежи нефти и газа начинают формироваться только после образования ловушек. Время образования ловушек определяется в зависимости от их генетического типа:

- 1) время образования ловушек сводового типа определяется временем появления пликативного тектонического экрана, то есть свода складки;
- 2) время образования дизъюнктивно экранированных ловушек определяется временем образования дизъюнктивных нарушений;
- 3) время образования ловушек литологического, стратиграфического и рифового типов определяется временем накопления флюидоупоров, перекрывающих породы-коллекторы.

Палеоструктурный способ считается наиболее надёжным, тем не менее, и он имеет погрешности. Формирование залежей в ловушках древнего заложения могло произойти в течение очень большого промежутка времени. Кроме того, сложным является вопрос определения времени формирования складчатых деформаций. Поэтому точность данного метода зависит от точности метода палеотектонического анализа. Например, большинство исследователей тектоники Терско-Каспийского прогиба считает, что его структурный план сформировался в плиоцен-антропогене. Однако существуют представления о конседиментационном развитии региона и заложении антиклинальных зон ещё в домеловое время (С.И. Афанасьев, 1990).

Таблица 15. Классификация методов определения времени формирования залежей нефти и газа (по И.М. Михайлову, 1984)

Метод	Способ	Применим для залежей		Определяется время		
		нефти	газа	стратиграфическое	абсолютное	относительное
	Глава 3 261			Таблица 3-7		
Время возможного начала формирования залежей						
Геологический	Палеогеологический	+	+	+		
	Историко-геолого-геохимический	+	+	+		
	Регионального наклона пород	+	+	+		
	Палеоструктурный	+	+	+		
	Палинологический					
Геолого-геохимический	Литологический	+				+
	Гелий-аргоновый	+	+		+	
	Геохимический	+	+		+	
Время возможного завершения формирования залежей						
Физический	Термобарический (объемный)	+	+	+		
	Давления насыщения	+				
	Диффузионно-хроматографический	+	+	+	+	
	Диффузионный	+	+		+	
	Аномальных давлений	+	+		+	
	Геотермический аномалий					
	Формирование залежей на современном этапе					
	Потенциометрический	+	+			
	Заполненности ловушек	+	+			
	Газонасыщенности пластовых вод	+	+			

В геолого-геохимическом методе выделяются литологический (минералогический) и геохимический способы.

Литологический (минералогический) способ основан на свойстве жидких УВ, сильно замедлять катагенез пород-коллекторов в пределах залежи по сравнению с породами, находящимися за контуром нефтеносности. Установлено также восстанавливающее воздействие УВ на соединения железа в глинах, находящихся на водонефтяных контактах (ВНК). Поэтому аутигенные минералы чётко фиксируют положение древних ВНК и позволяют определять стадии формирования и переформирования залежей нефти.

Таким образом, суть способа состоит в установлении последовательности постседиментационных преобразований пород-коллекторов в пределах контура нефтегазоносности и за его пределами. Большое значение в данном способе имеет выявление морфологических соотношений УВ с аутигенными минералами и включений нефти в пустотах, возникших при растворении карбонатного и сульфатного вещества на разных стадиях катагенеза.

Геохимический способ определения абсолютного возраста нефтей и газов предложен в 1967 году А.Н. Резниковым. Он основан на оценке степени превращённости нефтей и газов во время их нахождения в зоне катагенеза при температурах свыше 100 °С. Недостатком способа является то, что возраст залежи нефти (газа), определяется по продолжительности существования УВ в зоне катагенеза, вне зависимости от уровня их первоначальной превращённости, то есть без учета условий катагенеза органического вещества (ОВ). Учитывая недостатки геохимического способа, в 1986 и 2003 году А.Н. Резников модифицировал его на основе данных геохимической кинетики. По оценке автора кинетико-геохимический способ определения времени формирования нефтяных скоплений позволяет достаточно уверенно датировать начало аккумуляции нефти в ловушке.

В физическом методе наиболее простым является способ аномальных давлений. Однако он применим только для залежей нефти и газа с аномально высокими или аномально низкими пластовыми давлениями (Н.А. Еременко, 1968). Считается, что во время формирования в залежи существовало гидростатическое давление, а современное аномальное давление является условно гидростатическим давлением на уровне первоначального нахождения залежи, которое не успело восстановиться.

В случае повышенного давления величина аномального давления указывает на минимальную глубину нахождения залежи в момент её формирования относительно современного положения, а в случае пониженного давления - на максимальную глубину нахождения.

Формирование залежей на современном этапе. К физическому методу условно относится ряд способов, которые указывают на процесс продолжающегося формирования залежей. Среди трёх способов, приведенных И.М. Михайловым в таблице 15 выделяется способ заполненности ловушек и способ учёта газонасыщенности пластовых вод.

Способ учёта коэффициента заполнения ловушек. Считается, что если ловушки полностью заполнены нефтью или газом, то формирование залежей продолжается в настоящее время (И.М. Михайлов; 1984).

Однако следует учитывать, что неполнопластовые (водоплавающие или водонефтяные) и массивные залежи, которые не полностью заполняют ловушку, также могут находиться на стадии формирования, а не разрушения. Примером являются Николаевское и Убеженское водоплавающие месторождения Центрального Предкавказья, поскольку установлено, что они находятся в процессе формирования.

Способ учета газонасыщенности пластовых вод, или упругости растворенных газов в воде. В 1968 году В.И. Корценштейн, предположил, что

газовые залежи, которые окружены пластовыми водами с предельным газонасыщением, находятся в состоянии формирования.

Ряд способов выявления процессов продолжающегося формирования залежей нефти и газа приведен в работе: «Представления о продолжительности и скорости формирования залежей нефти и газа и критерии определения их продолжающегося формирования» (В.В. Доценко; 2006).

1. Резко пониженная минерализация подошвенных и законтурных вод, вплоть до пресных, под газовыми и нефтяными залежами.

Эти воды, получившие также название «конденсационных», являются прямым следствием восходящей миграции ^{глава 3}гомогенных газожидкостных смесей, а затем их фазовой дифференциации и конденсации водяных паров. Дифференциация и конденсация обусловлены резким снижением температуры и давления. ^{таблица 3-7}

Со временем минерализация контурных вод увеличивается до фоновой и аномалия исчезает, поэтому наличие ярко выраженной гидрогеохимической аномалии свидетельствует о её геологически недавнем образовании, а время формирования залежи совпадает с началом конденсации вод в свободную фазу.

2. Коэффициент нефтеизвлечения, превышающий 90 % или превышение объёма добываемых УВ в залежи, над объёмом их утвержденных запасов (залежи с так называемыми самовосполняющимися запасами).

3. Присутствие большого количества свободной остаточной воды в залежи нефти или газа. Нефть (газ) ещё не полностью вытеснили воду из ловушки.

4 .Остаточная нефтенасыщенность продуктивных пород в газовых залежах.

5. Вариации состава и свойств нефти и газа в залежах, или отсутствие гравитационной дифференциации флюидов, когда на одном гипсометрическом уровне находятся нефти разной плотности. Связано это с наличием нескольких очагов генерации УВ и пульсирующей во времени активной современной миграцией нефти и газа.

6. Наличие залежей лёгких нефтей в зоне гипергенеза. Нефть не успела деградировать.

Выводы:

1. Почти все существующие методы и отдельные способы определения времени формирования залежей имеют ограничения и значительные погрешности. Большинство ограничений связано с условием, что ловушка во время формирования залежи должна находиться в статическом состоянии, что при длительном формировании залежи маловероятно.

2. Залежи нефти и газа могут существовать только в состоянии динамического равновесия, то есть при различных соотношениях интенсивности процессов формирования и разрушения.

3. Большинство залежей нефти и газа является молодыми, так как сформировались или в разной степени переформировались в новейшее время. На новейшем этапе тектонического развития Земли произошла перестройка структурного плана, и значительно активизировались процессы нефтегазообразования, миграции и ремиграции УВ.

4. Отмечаемую многими способами большую продолжительность формирования залежей следует рассматривать как большую длительность их существования при постоянной или периодической подпитке УВ.

5. Факты продолжающегося процесса формирования залежей УВ при появлении устойчивого уровня добычи могут изменить представления о потенциальных ресурсах УВ и систему добычи нефти и газа.

2.7.8 Факторы разрушения залежей нефти и газа

Таблица 3-7

Разрушение залежей представляет собой непрерывно действующий процесс частичного или полного рассеяния и распада УВ, составляющих залежь нефти или газа, или процесс перехода УВ в другие вещества: вязкие и твердые битумы. Разрушение залежей противостоит процессу формирования залежей. Началом процесса сокращения залежи является естественное истощение источника генерации УВ. Однако прекращение поступления УВ в залежь может произойти и вследствие появления преград на пути миграционного потока, связанного с перестройкой структурно плана.

Непосредственными причинами разрушения и переформирования залежей являются различные нарушения условий их залегания.

Выделяется ряд факторов разрушения залежей нефти и газа.

1. Тектонический фактор, который обусловлен следующими процессами:

- 1.1) изменением наклона пластов и раскрытием замка структурных ловушек;
- 1.2) расчленением залежи разрывными нарушениями;
- 1.3) осложнением структурной залежи внедрением масс каменной соли, глины, сопочной грязевулканической брекчии, магматических пород;
- 1.4) эрозией покрывки и вскрытием залежи;
- 1.5) уплотнением коллекторов;
- 1.6) увеличением проницаемости покрывки залежи при тектонических напряжениях;

2. Гидродинамический фактор связан с активностью пластовых вод, которые вымывают УВ из малоамплитудных структурных ловушек с пологими крыльями. Происходит это по А.А. Карцеву (1972) в случае, когда наклон водонефтяного (газоводяного) контакта меньше угла падения крыла сводовой ловушки.

Условием сохранения залежи от механического выноса УВ водой является неравенство:

$$Q < \alpha,$$

где Q – угол наклона водонефтяного (газоводяного) контакта;

α – угол падения пласта на крыле ловушки (рис. 24).

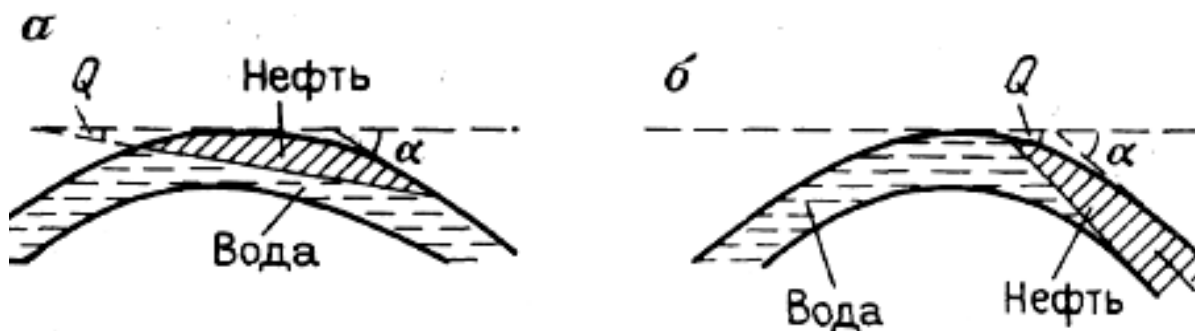


Рисунок 24. Схема условий сохранения (а) и разрушения (б) нефтяной залежи при гидродинамическом воздействии в ловушке сводового типа

3. Гидравлический фактор. Его действие связано с прорывом капиллярного давления избыточным давлением в залежи.

4. Физико-химический фактор. Метан и его гомологи обладают большой растворимостью в воде по сравнению с жидкими УВ. При нахождении газовых залежей в инфильтрационных водонапорных системах пластовые воды, омывающие залежи растворяют и выносят газы. Количество выносимых газов зависит от состава вод и термобарических условий. Действию этого фактора подвержены, главным образом, газовые залежи, которые погружаются.

Газы растворяются в пластовых водах, вплоть до исчезновения залежи и при тектоническом погружении, когда повышение пластового давления не компенсируется ростом газонасыщенности вод. Особо благоприятны для растворения залежей условия при температуре, превышающей 100-120 °С, когда растворимость метана в воде резко возрастает (А.А. Карцев и др., 2001).

5. Химический и биохимический факторы. Действие этих факторов тесно переплетается. Химическое разложение УВ нефтяных и газовых залежей происходит за счет кислорода, сульфатов, нитратов и различных окислов, растворенных в пластовых водах. В результате образуются: углекислый газ, вода, сероводород, аммоний и другие растворимые вещества, а также вязкие и твердые битумы.

Главными процессами распада УВ является их анаэробное окисление за счет сульфатов при участии сульфатредуцирующих бактерий и аэробное окисление кислородом воздуха и пластовых вод. Для окисления 1 г метана требуется 6 г сульфат-иона. Сероводород, получающийся при окислении УВ, образует над разрушенными залежами нефти и газа скопления свободной серы. Так, например, при образовании известных в Туркмении залежей серы было разрушено несколько триллионов кубических метров газа.

6. Термально-метаморфический фактор. Его действие связано с изменением состава нефтей и газов в залежах, вплоть до их полного разрушения в условиях жесткого катагенеза и метаморфизма. При деструкции лёгких нефтей образуется метан, а при деструкции тяжёлых высокосмолистых нефтей, кроме метана, образуются кериты и антраксолиты. При дальнейшем погружении газовых залежей и соответственном повышении температуры метан разлагается на углерод и водород, а антраксолиты превращаются в графит, рассеянный в коллекторе.

7. Диффузионный фактор. Концентрация УВ, находящихся в залежах в тысячи раз превышает концентрацию УВ в окружающих водонасыщенных породах. В результате возникает молекулярное диффузионное перемещение УВ в сторону меньших концентраций и над залежами нефти и газа образуется ореол рассеяния.

2.7.9. Контроль знаний модуля 1_7

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Глава 3

266

Таблица 3-7

1. Назовите этапы миграции нефти и газа?
2. Назовите принципиальные различия между первичной и вторичной миграцией нефти и газа?
3. К чему приводит вторичная миграция нефти и газа при благоприятных структурных условиях в природных резервуарах?
4. Чем отличается внутрирезервуарная миграция от внерезервуарной, и латеральная от вертикальной миграции УВ?
5. Назовите основные факторы вторичной миграции УВ.
6. Что означает основной принцип аккумуляции нефти и газа в ловушке: «снизу вверх – сверху вниз»?
7. На каких явлениях основан принцип дифференциального улавливания нефти и газа?
8. Что понимается под временем формирования залежей нефти и газа?
9. Что называется разрушением залежей УВ?
10. Назовите факторы разрушения залежей УВ.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

МИГРАЦИЯ НЕФТИ И ГАЗА

1. Выделяются следующие три этапа миграции нефти и газа:
 - 1) эмиграция
 - 2) латеральная (внутриформационная) миграция
 - 3) ремиграция
 - 4) собирательная миграция
 - 5) ступенчатая миграция
 - 6) восходящая (межформационная) миграция
2. Эмиграция жидких и газообразных УВ протекает в:
 - 1) нефтегазопроизводящих породах
 - 2) породах коллекторах
 - 2) природных резервуарах
 - 4) нефтегазоносных комплексах
3. Эмиграция жидких и газообразных УВ это:
 - 1) отрыв наиболее подвижных битумоидов то материнского ОВ и минеральной части пород, их перемещение в нефтепроизводящих породах и переход в породы-коллекторы
 - 2) передвижение нефти и газа в кровле пород-коллекторов по их восстанию
 - 3) межформационное передвижение нефти и газа по проницаемым зонам

- 4) уход УВ из залежи нефти или газа при нарушении условий их залегания в ловушке
4. Основное различие между эмиграцией и миграцией нефти и газа заключается в следующем:
- 1) эмиграция протекает в нефтегазопроизводящих породах, а миграция – в породах-коллекторах
 - 2) эмиграция протекает вертикально, а миграция латерально - в кровле пород
 - 3) эмиграция протекает только в зоне катагенеза, а миграция вплоть до земной поверхности.
5. В благоприятных структурно-литологических условиях вторичная миграция нефти и газа приводит к:
- а) формированию скоплений б) рассеянию УВ в) переходу УВ в коллектор
6. Внутривнезачерпываемая миграция УВ отличается от внезачерпываемой тем, что протекает:
- 1) в кровле коллекторов 2) в нефтематеринских породах
 - 3) по дизъюнктивным нарушениям
7. Латеральная миграция УВ отличается от вертикальной миграции тем, что протекает в:
- а) в кровле коллекторов б) массивных природных резервуарах
 - в) в нефтематеринских породах
8. Основной формой миграции УВ, ведущей к формированию залежей является:
- 1) струйная фазовообособленная 2) диффузионная 3) водорастворенная
9. Основными факторами вторичной миграции углеводородов являются следующие два:
- 1) гравитационный 2) гидравлический 3) геодинамический
 - 4) диффузионный 5) избыточное давление 6) упругие силы расширения флюидов
 - 7) разные коэффициенты теплового расширения пород и флюидов
 - 8) изменение объема пор породы, вызванное вторичными процессами
 - 9) действие капиллярных сил
10. Масштабы вторичной латеральной миграции углеводородов определяются:
- 1) десятками километров 2) сотнями километров
 - 3) расстояниями между смежными областями впадин и крупными положительными тектоническими элементами

Таблица 3-7

ФОРМИРОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА

1. Какой процесс характеризует принцип: «снизу вверх – сверху вниз»?
- 1) межрезервуарной (межформационной) вертикальной миграции нефти и газа
 - 2) аккумуляции нефти и газа в ловушке при формировании залежи
 - 3) ремиграции нефти (газа)
 - 4) эмиграции нефти
2. Принцип дифференциального улавливания нефти и газа основан на:

- а) способности газа при аккумуляции вытеснять нефть из ловушки
 - б) закономерном уменьшении температуры и давления вверх по разрезу
 - в) гидравлическом факторе формирования залежей
 - г) межформационной миграции нефти и газа
3. При одновременной миграции нефти и газа в струйной форме согласно принципу дифференциального улавливания образуется следующий последовательный ряд залежей УВ:
- 1) газовые; газонефтяные или нефтегазовые; нефтяные
 - 2) нефтяные; газонефтяные или нефтегазовые; нефтяные
 - 3) газовые; газонефтяные; нефтяные; газовые
4. Под временем формирования залежей нефти и газа понимается:
- 1) период с момента поступления первых порций УВ в ловушку до её заполнения
 - 2) отношение геологических запасов УВ залежи к продолжительности их формирования
 - 3) время, необходимое для заполнения ловушки нефтью (газом)
5. Под интенсивностью, или скоростью, формирования залежей нефти и газа понимается
- 1) период с момента поступления первых порций УВ в ловушку до её заполнения
 - 2) отношение геологических запасов УВ залежи к продолжительности их формирования
 - 3) время, необходимое для заполнения ловушки нефтью (газом)
6. Какой способ определяет время начала формирования залежей нефти и газа по времени образования ловушки?
- 1) палеогеологический
 - 2) историко-генетический
 - 3) способ регионального наклона пород
 - 4) палеотектонический (палеоструктурный)
7. Процесс разрушения залежей нефти и газа это:
- 1) частичное или полное рассеяние и распад УВ, составляющих залежь или их переход в другие вещества
 - 2) рассечение залежи разрывным нарушением
 - 3) биodeградация нефти в залежи
 - 4) метанизация нефти в залежи
 - 5) прорыв покрывки избыточным давлением в залежи
8. Существует пять следующих факторов разрушения залежей УВ:
- 1) химический и биохимический
 - 2) денудационный
 - 3) гидродинамический*
 - 4) диагенетический
 - 5) диффузионный
 - 6) физико-химический
 - 7) дегидратационный
 - 8) тектонический
 - 9) гравитационный
 - 10) термально-метаморфический
9. Термально-метаморфический фактор разрушения залежей нефти действует в условиях:
- а) диагенеза
 - б) протокатагенеза
 - в) нижних градаций мезокатагенеза и апокатагенеза

10. Биодеградация залежей нефти и газа протекает в условиях:

- а) всего разреза осадочного чехла НГБ
- б) диагенеза и протокатагенеза
- в) идио- и криптогенеза

Тема №17. Природный газ и газоконденсат, пластовые воды, состав и физико-химические свойства.

10. ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Цель изучения – получить знание об объекте разработки месторождения, в котором содержатся промышленные запасы нефти, газа и конденсата и группе скважин, при помощи которых он разрабатывается, о системе разработки месторождения, т.е. последовательности и темпе разбуривания, методах воздействия на пласты, числе, соотношении и расположении нагнетательных, добывающих и резервных скважин.

Задачи-изучить:

- -Методику выделения объектов разработки;
- -Классификацию и характеристику систем разработки

Уметь:

- Различать системы разработки нефтяных, газовых и газоконденсатных объектов;
- Определять возможности применения различных методов увеличения нефтеотдачи и конденсатотдачи.

10.1. ОБЪЕКТ И СИСТЕМА РАЗРАБОТКИ

Нефтяные и нефтегазовые месторождения - это промышленные скопления углеводородов в земной коре, приуроченные к одной или нескольким локализованным геологическим структурам, т.е. структурам, находящимся вблизи одного и того же географического пункта. Залежи углеводородов, входящие в месторождения, обычно находятся в пластах или

массивах горных пород, имеющих различное распространение под землей, часто - различные геолого-физические свойства. Во многих случаях отдельные нефтегазоносные пласты разделены значительными толщами непроницаемых пород или находятся только на отдельных участках месторождения.

Такие обособленные или отличающиеся по свойствам пласты разрабатывают различными группами скважин, иногда при этом используют разную технологию.

Введем понятие об объекте разработки месторождения. Объект разработки - это искусственно выделенное в пределах разрабатываемого месторождения геологическое образование (пласт, массив, структура, совокупность пластов), содержащее промышленные запасы углеводородов, извлечение которых из недр осуществляется при помощи группы скважин. Разработчики, пользуясь распространенной у нефтяников терминологией, обычно считают, что каждый объект разрабатывается "своей сеткой скважин". Необходимо подчеркнуть, что сама природа не создает объекты разработки - их выделяют люди, разрабатывающие месторождение. В объект разработки может быть включен один, несколько или все пласты месторождения.

Основные особенности объекта разработки - наличие в нем промышленных запасов нефти и определенная группа скважин, при помощи которых он разрабатывается. При этом нельзя утверждать обратное, поскольку одними и теми же скважинами можно разрабатывать различные объекты путем использования технических средств для одновременно-раздельной эксплуатации.

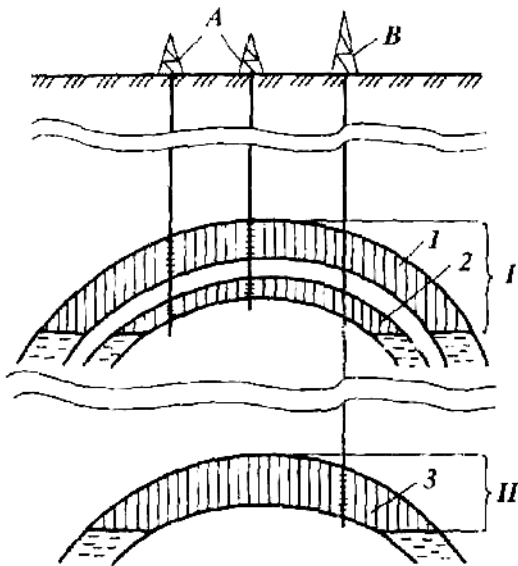


Рисунок .Разрез многопластового
нефтяного месторождения

Чтобы лучше усвоить понятие объекта разработки, рассмотрим пример. Пусть имеем месторождение, разрез которого показан на рисунке . Это месторождение содержит три пласта, отличающиеся толщиной, областями распространения насыщающих их углеводородов и физическими свойствами (табл. ...). При этом подошва пласта 1 находится на расстоянии 15 м от кровли пласта 2, а подошва пласта 2 отстоит по вертикали от кровли пласта 3 на 1000 м.

В таблице приведены основные свойства пластов 1, 2 и 3, залегающих в пределах месторождения.

Можно утверждать, что на рассматриваемом месторождении целесообразно выделить два объекта разработки, объединив пласты 1 и 2 в один объект разработки (объект I), а пласт 3 разрабатывать как отдельный объект (объект II).

Таблица 22.

Геолого-физические свойства	Пласт (см. рис ...)		
	1	2	3
Извлекаемые запасы нефти, млн. т	200,0	50,0	70,0
Толщина, м	10,0	5,0	15,0
Проницаемость, 10^{-3} мкм ²	100,0	150,0	500,0
Вязкость нефти, 10^{-3} Па • с	50	60	3

Включение пластов 1 и 2 в один объект обусловлено тем, что они имеют близкие значения проницаемости и вязкости нефти и находятся на небольшом расстоянии друг от друга по вертикали. К тому же извлекаемые запасы нефти в пласте 2 сравнительно невелики. Пласт 3 хотя и имеет меньшие по сравнению с пластом 1 извлекаемые запасы нефти, но содержит маловязкую нефть и высокопроницаемый. Следовательно, скважины, вскрывшие этот пласт, будут высокопродуктивными. Кроме того, если пласт 3, содержащий маловязкую нефть, можно разработать с применением обычного заводнения, то при разработке пластов 1 и 2, характеризующихся высоковязкой нефтью, придется с начала разработки применять иную технологию, например вытеснение нефти горячей водой, растворами полиакриламида (загустителя воды) или при помощи внутрипластового горения.

Вместе с тем следует учитывать, что, несмотря на существенное различие параметров пластов 1, 2 и 3, окончательное решение о выделении объектов разработки принимают на основе анализа технологических и технико-экономических показателей различных вариантов объединения пластов в объекты разработки.

Объекты разработки иногда подразделяют на следующие виды: самостоятельный, т.е. разрабатываемый в данное время, и возвратный, т.е. тот, который будет разрабатываться скважинами, эксплуатирующими в этот период другой объект.

Системой разработки нефтяного месторождения следует называть совокупность взаимосвязанных инженерных решений, определяющих объекты разработки; последовательность и темп их разбурирования и обустройства; методы воздействия на пласты с целью извлечения из них нефти и газа; число, соотношение и расположение нагнетательных и добывающих скважин; Число резервных скважин, управление разработкой месторождения, охрану недр и окружающей среды. Построить систему разработки месторождения означает найти и осуществить указанную выше совокупность инженерных решений. Важная составная часть создания такой системы выделение объектов разработки. Поэтому рассмотрим этот вопрос более подробно. Заранее можно сказать, что объединение в один объект как можно большего числа пластов на первый взгляд всегда представляется выгодным, поскольку при таком

объединении потребуется меньше скважин для разработки месторождения в целом. Однако чрезмерное объединение пластов в один объект может привести к существенным потерям в нефтеотдаче и в конечном счете к ухудшению технико-экономических показателей.

На выделение объектов разработки влияют следующие факторы.

1. Геолого-физические свойства пород-коллекторов нефти и газа. Резко отличающиеся по проницаемости, общей и эффективной толщине, а также неоднородности пласты во многих случаях нецелесообразно разрабатывать как один объект, поскольку они могут существенно отличаться по продуктивности, пластовому давлению в процессе их разработки и, следовательно, по способам эксплуатации скважин, скорости выработки запасов нефти и изменению обводненности продукции.

Для различных по площадной неоднородности пластов могут быть эффективными различные сетки скважин, так что объединять такие пласты в один объект разработки может оказаться нецелесообразным. В сильно неоднородных по вертикали пластах, имеющих отдельные низкопроницаемые пропластки, не сообщаемые с высокопроницаемыми, бывает трудно обеспечить приемлемый охват объекта воздействием по вертикали вследствие того, что в активную разработку включаются только высокопроницаемые пропластки, а низкопроницаемые прослои не подвергнутся воздействию закачиваемым в пласт агентом (водой, газом). С целью повышения охвата таких пластов разработкой их стремятся разделить на несколько объектов.

2. Физико-химические свойства нефти и газа. Важное значение при выделении объектов разработки имеют свойства нефтей. Пласты с существенно различной вязкостью нефти бывает нецелесообразно объединять в один объект, так как их можно разрабатывать с применением различной технологии извлечения нефти из недр, с различными схемами расположения и плотностью сетки скважин. Резко различное содержание парафина, сероводорода, ценных углеводородных компонентов, промышленное содержание других полезных ископаемых также может стать причиной невозможности совместной разработки пластов как одного объекта вследствие необходимости использования существенно различной технологии извлечения нефти и других полезных ископаемых из пластов.

3. Фазовое состояние углеводородов и режим пластов. Различные пласты, залегающие сравнительно недалеко друг от друга по вертикали и имеющие сходные геолого-физические свойства, в ряде случаев бывает нецелесообразно объединять в один объект в результате различного фазового состояния пластовых углеводородов и режима пластов. Так, если в одном пласте имеется значительная газовая шапка, а другой разрабатывается при естественном упруговодонапорном режиме, то объединение их в один объект может оказаться нецелесообразным, так как для их разработки потребуются различные схемы расположения и числа скважин, а также разная технология извлечения нефти и газа.

4. Условия управления процессом разработки нефтяных месторождений. Чем больше пластов и пропластков включено в один объект, тем технически и технологически труднее осуществлять контроль за перемещением разделов

нефти и вытесняющего ее агента (водонефтяных и газонефтяных "контактов") в отдельных пластах и пропластках, труднее осуществлять раздельное воздействие на пропластки и извлечение из них нефти и газа, труднее изменять скорости выработки пластов и пропластков. Ухудшение условий управления разработкой месторождения ведет к уменьшению нефтеотдачи.

5. Техника и технология эксплуатации скважин. Могут быть многочисленные технические и технологические причины, приводящие к целесообразности или нецелесообразности применения отдельных вариантов выделения объектов. Например, если из скважин, эксплуатирующих какой-то пласт или группы пластов, выделенные в один объект разработки, предполагается отбирать настолько значительные дебиты жидкости, что они будут предельными для современных средств эксплуатации скважин, то дальнейшее укрупнение объектов окажется невозможным по технической причине.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что влияние каждого из перечисленных факторов на выбор объектов разработки должно быть сначала подвергнуто технологическому и технико-экономическому анализу и только после него можно принимать решение о выделении объектов разработки.

10.2. КЛАССИФИКАЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА СИСТЕМ РАЗРАБОТКИ

Данное ранее определение системы разработки нефтяного месторождения - общее, охватывающее весь комплекс инженерных решений, обеспечивающих ее построение для эффективного извлечения полезных ископаемых из недр. Для характеристики различных систем разработки месторождений в соответствии с этим определением системы необходимо использовать большое число параметров. Однако на практике системы разработки нефтяных месторождений различают по двум наиболее характерным признакам:

наличию или отсутствию воздействия на пласт с целью извлечения нефти из недр;

расположению скважин на месторождении.

По этим признакам классифицируют системы разработки нефтяных месторождений.

Можно указать четыре основных параметра, которыми характеризуют ту или иную систему разработки.

1. Параметр плотности сетки скважин S_c , равный площади нефтеносности, приходящейся на одну скважину, независимо от того, является скважина добывающей или нагнетательной. Если площадь нефтеносности месторождения равна S , а число скважин на месторождении n , то

$$S_c = S / n. \quad (10.1)$$

Размерность $[S_c] = \text{м}^2/\text{скв.}$ В ряде случаев используют параметр $S_{сд}$, равный площади нефтеносности, приходящейся на одну добывающую скважину.

2. Параметр А.П. Крылова $N_{кр}$, равный отношению извлекаемых запасов нефти N к общему числу скважин на месторождении:

$$N_{кр} = N / n \quad (10.2)$$

Размерность параметра $[N_{кр}] = \text{тонн} / \text{скв.}$

3. Параметр ω , равный отношению числа нагнетательных скважин n_n к числу добывающих скважин n_d :

$$\omega = n_n / n_d \quad (10.3)$$

Параметр ω безразмерный.

4. Параметр ω_p , равный отношению числа резервных скважин, бурящихся дополнительно к основному фонду скважин на месторождении, к общему числу скважин. Резервные скважины бурят с целью вовлечения в разработку частей пласта, не охваченных разработкой в результате выявившихся в процессе эксплуатационного его разбуривания не известных ранее особенностей геологического строения этого пласта, а также физических свойств нефти и содержащих ее пород (литологической неоднородности, - тектонических нарушений, неньютоновских свойств нефти и т.д.). Если число скважин основного фонда на месторождении составляет n , а число резервных скважин n_p , то

$$\omega_p = n_p / n \quad (10.4)$$

Параметр ω_p безразмерный.

Имеется еще ряд параметров, характеризующих системы разработки нефтяных месторождений с точки зрения геометрии расположения скважин, таких, как расстояния между рядами

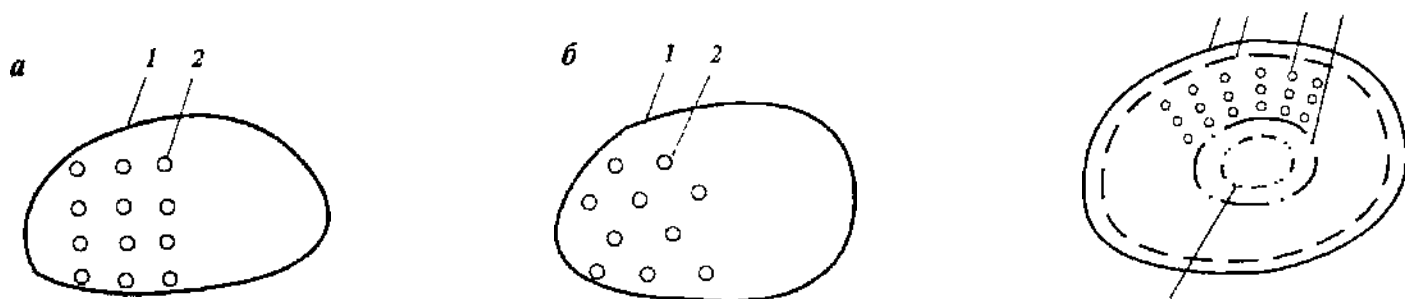


Рис. 36 Расположение скважин по четырех- (а) и трехточечной (б) сеткам:

1. - условный контур нефтеносности; 2 - добывающие скважины

Рис. 37 Расположение скважин с учетом водо- и газонефтяного разделов:

1 - внешний контур нефтеносности; 2 - внутренний контур нефтеносности; 3 - добывающие скважины; 4 - внешний контур газоносности; 5 - внутренний контур газоносности*

скважин, между скважинами в рядах и т.д. Об этих параметрах будет сказано ниже.

Применяют следующую классификацию систем разработки нефтяных месторождений по двум указанным выше признакам.

1. Системы разработки при отсутствии воздействия на пласты. Если предполагается, что нефтяное месторождение будет разрабатываться в основной период при режиме растворенного газа, для которого характерно незначительное перемещение водонефтяного раздела, т.е. при слабой активности законтурных вод, то применяют равномерное, геометрически

правильное расположение скважин по четырех- (рис. 36, а) или трехточечной (рис. 36, б), сетке. В тех же случаях, когда предполагается определенное перемещение водонефтяного и газонефтяного разделов, скважины располагают с учетом положения этих разделов (рис. 37).

Параметр плотности сетки скважин S_c , может изменяться в очень широких пределах для систем разработки без воздействия на пласт. Так, при разработке месторождений высоковязких нефтей (вязкостью в несколько тысяч 10^{-3} Па · с) он может составлять $1-2 \cdot 10^4$ м² / скв. Нефтяные месторождения с низкопроницаемыми коллекторами (сотые доли мкм²) разрабатывают при $S_c = 10 \div 20 \cdot 10^4$ м²/скв. Конечно, разработка как месторождений высоковязких нефтей, так и месторождений с низкопроницаемыми коллекторами при указанных значениях S_c может быть экономически целесообразной при значительных толщинах пластов, т.е. при высоких значениях параметра А.П. Крылова или при небольших глубинах залегания разрабатываемых пластов, т.е. при небольшой стоимости скважин. Для разработки обычных коллекторов $S_c = 25 \div 64 \cdot 10^4$ м² / скв.

При разработке месторождений с высокопродуктивными трещиноватыми коллекторами S_c может быть равен $70-100 \cdot 10^4$ м² / скв. и более.

Параметр $N_{кр}$ также изменяется в довольно широких пределах. В некоторых случаях он может быть равен одному или нескольким десяткам тысяч тонн нефти на скважину, в других - доходить до миллиона тонн нефти на скважину. Для равномерной сетки скважин средние расстояния l между скважинами (см. рис. 36) вычисляют по следующей формуле:

$$l = S_c^{1/2}, \text{ где } l - \text{ в м, а } S_c - \text{ в м}^2 / \text{скв.} \quad (10.5)$$

Формулу (8.5) можно использовать для вычисления средних условных расстояний между скважинами при любых схемах их расположения.

Для систем разработки нефтяных месторождений без воздействия на пласт параметр ω , естественно, равен нулю, а параметр ω может составлять 0,1 - 0,2, хотя резервные скважины в основном предусматривают для систем с воздействием на нефтяные пласты.

Системы разработки нефтяных месторождений без воздействия на пласты применяют редко, в основном в случае длительно эксплуатируемых сильноистощенных месторождений, разработка которых началась задолго до широкого развития методов заводнения (до 50-х гг.); при разработке сравнительно небольших по размерам месторождений с активной законтурной водой, месторождений, содержащих сверхвязкие неглубоко залегающие нефти, или месторождений, сложенных низкопроницаемыми глинистыми коллекторами. В США разработка месторождений без воздействия на нефтяные пласты продолжает осуществляться в больших, чем в России, масштабах, особенно в случаях пластов с трещинными коллекторами при высоком напоре законтурных вод.

2. Системы разработки с воздействием на пласты.

2.1. Системы с законтурным воздействием (заводнением).

На рис. 38 в плане и в разрезе показано расположение добывающих скважин и расположение

добывающих и нагнетательных скважин при разработке нефтяного месторождения с применением законтурного заводнения. Здесь два ряда добывающих скважин пробурены вдоль внутреннего контура нефтеносности. Кроме того, имеется один центральный ряд добывающих скважин. Помимо параметра S_c для характеристики систем с законтурным заводнением можно использовать дополнительные параметры, такие, как расстояние между контуром нефтеносности и первым рядом добывающих скважин l_{01} , первым и вторым рядом добывающих скважин l_{12} и т.д., а также расстояния между добывающими скважинами $2\sigma_c$

Таблица 3-7

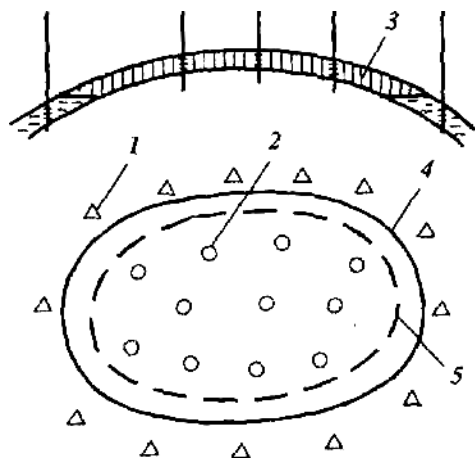


Рис.38 Расположение скважин при законтурном заводнении:

1 - нагнетательные скважины; 2 - добывающие скважины; 3 ~ нефтяной пласт; 4 ~ внешний контур нефтеносности; 5 - внутренний контур нефтеносности

Помимо параметра S_c для характеристики систем с законтурным заводнением можно использовать дополнительные параметры, такие, как расстояние между контуром нефтеносности и первым рядом добывающих скважин l_{01} , первым и вторым рядом добывающих скважин l_{12} и т.д., а также расстояния между добывающими скважинами $2\sigma_c$. Нагнетательные скважины расположены за внешним контуром нефтеносности. Размещение трех рядов добывающих скважин (см. рис. 38) характерно для сравнительно небольших по ширине месторождений. Так, при расстояниях между рядами, а также между ближайшим к контуру нефтеносности рядом и самим контуром нефтеносности, равных 500--600 м, ширина месторождения b составляет 2-2,5 км. При большей ширине месторождения на его нефтеносной площади можно расположить пять рядов добывающих скважин. Однако дальнейшее увеличение числа рядов скважин, как показали теория и опыт разработки нефтяных месторождений, нецелесообразно. При числе рядов добывающих скважин больше пяти центральная часть месторождения слабо подвергается воздействию законтурным заводнением, пластовое давление здесь падает, и эта часть разрабатывается при режиме растворенного газа, а затем после образования ранее не существовавшей (вторичной) газовой шапки - при газонапорном. Естественно, законтурное заводнение в данном случае окажется малоэффективным воздействием на пласт.

Системы разработки нефтяного месторождения с применением законтурного заводнения, как и все системы с воздействием на пласт, отличаются от систем без воздействия на пласт, как правило, большими значениями параметров S_c и $N_{кр}$, т.е. более редкими сетками скважин. Эта особенность при воздействии на пласт связана, во-первых, с получением болящих дебитов скважин, чем при разработке без воздействия на пласт, что позволяет обеспечить высокий уровень добычи нефти из месторождения в целом меньшим числом скважин. Во-вторых, она объясняется возможностью достижения при воздействии на пласт большей нефтеотдачи и, следовательно, возможностью установления больших значений извлекаемых запасов нефти, приходящихся на одну скважину.

Параметр ω для систем с законтурным заводнением колеблется в широких пределах от 1 до 1/5 и менее.

Параметр ω для всех систем разработки нефтяных месторождений с воздействием на пласт колеблется примерно в пределах 0,1- 0,3.

2.2. Системы с внутриконтурным воздействием, получившие в нашей стране наибольшее развитие при разработке нефтяных месторождений, используют не только при воздействии на пласт путем заводнения, но и при других технологиях разработки, применяемых с целью повышения нефтеотдачи пластов.

Подразделяются эти системы на рядные и площадные системы.

2.2.1. Рядные системы разработки. Разновидность их - блочные системы. При этих системах на месторождениях, обычно в направлении, поперечном их простиранию, располагают ряды добывающих и нагнетательных скважин. Практически применяют одно-, трех- и пятирядную схемы расположения скважин, представляющие собой соответственно чередование одного ряда добывающих скважин и ряда нагнетательных скважин, трех рядов добывающих и одного ряда нагнетательных скважин, пяти рядов добывающих и одного ряда нагнетательных скважин. Более пяти рядов добывающих скважин обычно не применяют по той же причине, что и при законтурном заводнении, так как в этом случае в центральной части полосы нефтеносной площади, заключенной между рядами нагнетательных скважин, воздействие на пласт заводнением ощущаться практически не будет, в результате чего произойдет падение пластового давления с соответствующими последствиями.

Рис 39 Схема расположения скважин при однорядной системе разработки:

1 - контур нефтеносности; 2 - нагнетательная скважина; 5 - добывающая скважина; 4 ~ элемент однорядной системы разработки

Число рядов в рядных системах нечетное вследствие необходимости проводки центрального ряда скважин, к которому предполагается стягивать водонефтяной раздел при его перемещении в процессе разработки пласта. Поэтому центральный ряд скважин в этих системах часто называют стягивающим рядом. Однорядная система разработки. Расположение скважин при такой системе показано на рис. 39. Рядные системы разработки необходимо характеризовать уже некоторыми иными параметрами (помимо указанных четырех основных). Так, помимо расстояния между нагнетательными

скважинами $2\sigma_n$ и расстояния между добывающими скважинами $2\sigma_c$ следует учитывать ширину блока или полосы L_n (см. рис. 8.5).

Параметр плотности сетки скважин S_c и параметр $N_{кр}$ для одно-, трех- и пятирядной систем могут принимать примерно такие же или большие значения, что и для систем с законтурным заводнением. О значении параметра ω_r уже было сказано. Параметр ω для рядных систем более четко выражен, чем для системы с законтурным заводнением. Однако он может колебаться в некоторых пределах. Так, например, для рассматриваемой однорядной системы $\omega \approx 1$. Это значит, что число нагнетательных скважин примерно (но не точно!) равно числу добывающих, поскольку число этих скважин в рядах и расстояния $2\sigma_n$ и $2\sigma_c$ могут быть различными. Ширина полосы при использовании заводнения может составлять 1-1,5 км, а при использовании методов повышения нефтеотдачи - меньшие значения.

Поскольку в однорядной системе число добывающих скважин примерно равно числу нагнетательных, то эта система очень интенсивная. При жестком водонапорном режиме дебиты жидкости добывающих скважин равны расходам закачиваемого агента в нагнетательные скважины. Эту систему используют при разработке низкопроницаемых, сильнонеоднородных пластов с целью обеспечения более высокого темпа разройботки и охвата пластов воздействием, а также при проведении опытных работ на месторождениях по испытанию технологии методов повышения нефтеотдачи пластов, поскольку она обеспечивает возможность быстрого получения тех или иных результатов. Вследствие того, что по однорядной системе, как и по всем рядным системам, допускается различное число нагнетательных и добывающих скважин в рядах, можно нагнетательные скважины использовать для воздействия на различные пропластки с целью повышения охвата неоднородного пласта разработкой.

Во всех системах с геометрически упорядоченным расположением скважин можно выделить элементарную часть (элемент), характерную для данной системы в целом. Складывая элементы, получают всю систему разработки месторождения.

В неоднородных пластах свойства пород-коллекторов и запасы нефти в элементах могут быть различными, что необходимо учитывать при проектировании разработки пластов. В рядных системах число скважин в нагнетательных и добывающих рядах также может быть различным. Поэтому расположение скважин в таких системах будет только условно геометрически упорядоченным. Тем не менее, хотя бы условно, можно выделять и элементы.

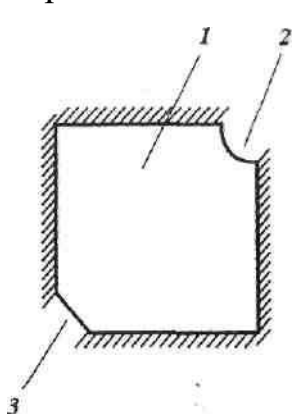


Рис. 40. Элемент однорядной системы разработки:
1 - элемент; 2 - "четверть" добывающей скважины ;
3 - "четверть" нагнетательной скважины

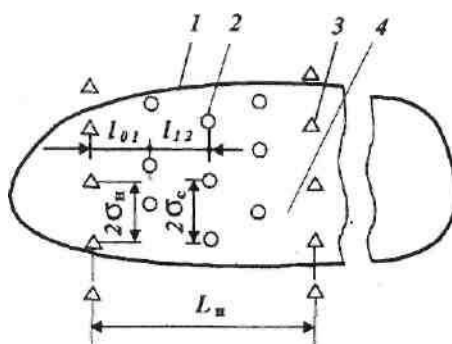


Рис. 41.
Расположение скважин при трехрядной системе

разработки:

1-условный контур нефтеносности; 2-добывающие скважины;

3-нагнетательные скважины; 4-элемент трехрядной системы

Элемент однорядной системы разработки показан на рис. 42. При этом шахматному расположению скважин (см. рис. 43) соответствуют нагнетательная скважина 2 и добывающая скважина 3.

Не только в однорядной, но и в многорядных системах разработки может применяться как шахматное, так и линейное расположение скважин.

Трех- и пятирядная системы.

Для трех- и пятирядной систем разработки имеет значение не только ширина полосы L_n , но и расстояния между нагнетательными и первым рядом добывающих скважин l_{01} , между первым и вторым рядом добывающих скважин 1, 2 (рис. 43), между вторым и третьим рядом добывающих скважин для пятирядной системы l_{23} (рис.44).

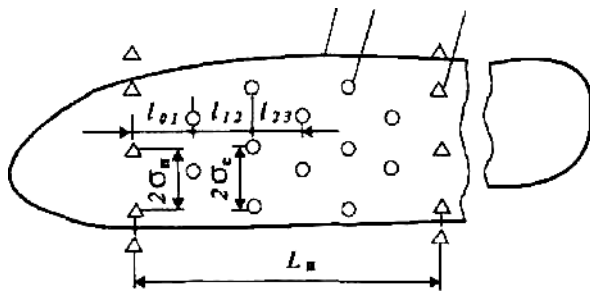


Рис. 44

Расположение скважин при трехрядной системе разработки:

Ширина полосы L_n зависит от числа рядов добывающих скважин и

расстояния между ними. Если, например, для пятирядной системы $l_{01} = l_{12} = l_{23} = 700$ м, то $L_n = 4,2$ км.

Для трехрядной системы $\omega \approx 1/3$, а для пятирядной $\omega = 1/5$. При значительной приемистости нагнетательных скважин по трех- и пятирядной системам число их вполне обеспечивает высокие дебиты жидкости добывающих скважин и высокий темп разработки месторождения в целом. Конечно, трехрядная система более интенсивная, нежели пятирядная, и обеспечивает определенную возможность повышения охвата пласта воздействием через нагнетательные скважины путем раздельной закачки воды или других веществ в отдельные пропластки.

В то же время при пятирядной системе имеются большие, по сравнению с трехрядной, возможности для регулирования процесса разработки пласта путем перераспределения отборов жидкости из отдельных добывающих скважин.

2.2.2. Системы с площадным расположением скважин. Рассмотрим наиболее часто используемые на практике системы разработки нефтяных месторождений с площадным расположением скважин: пяти-, семи- и девятиточечную. 8*

Пятиточечная система (рис.8.10). Элемент системы представляет собой квадрат, в углах которого находятся добывающие скважины, а в центре - нагнетательная. Для этой системы отношение нагнетательных и добывающих скважин составляет 1 : 1, $\omega = 1$.

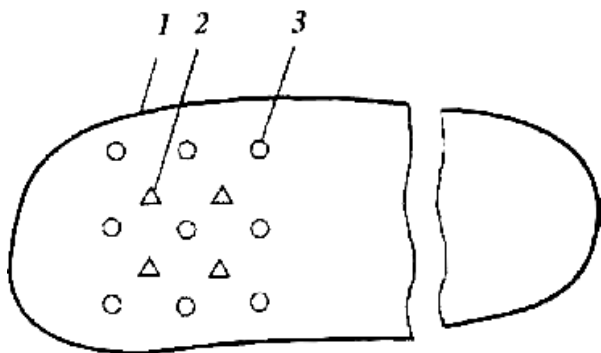


Рис. 45 Расположение скважин при пятиточечной системе разработки;

1 - условный контур нефтеносности; 2, 3 - скважины соответственно нагнетательные и добывающие

Рис. 46. Расположение скважин при семиточечной системе разработки: девятиточечной системе разработки:

1-3 - см. рис. 10 1-3 - см. рис. 10

Семиточечная система (рис.46). Элемент системы представляет собой шестиугольник с добывающими скважинами в вершине и нагнетательной в центре. Добывающие скважины расположены в углах шестиугольника, а нагнетательная - в центре. Параметр $\omega = 1/2$, т.е. на одну нагнетательную скважину приходится две добывающие.

Девятиточечная система (рис. 47). Соотношение нагнетательных и добывающих скважин составляет 1 : 3, так что $\omega = 1/3$.

Самая интенсивная из рассмотренных систем с площадным расположением скважин пятиточечная, наименее интенсивная девятиточечная. Считается, что все площадные системы "жесткие", поскольку при этом не допускается без нарушения геометрической упорядоченности расположения скважин и потоков движущихся в пласте веществ использование других нагнетательных скважин для вытеснения нефти из данного элемента, если нагнетательную скважину, принадлежащую данному элементу, нельзя эксплуатировать по тем или иным причинам. В самом деле, если, например, в блочных системах разработки (особенно в трех- и пятирядной) не может эксплуатироваться какая-либо нагнетательная скважина, то ее может заменить соседняя в ряду. Если же вышла из строя или не принимает закачиваемый в пласт агент нагнетательная скважина одного из элементов системы с площадным расположением скважин, то необходимо либо бурить в некоторой точке элемента другую такую скважину (очаг), либо осуществлять процесс вытеснения нефти из пласта за счет более интенсивной закачки рабочего агента в нагнетательные скважины соседних элементов. В этом случае упорядоченность потоков в элементах сильно нарушается.

В то же время при использовании системы с площадным расположением скважин по сравнению с рядной получают важное преимущество, состоящее в возможности более рассредоточенного воздействия на пласт. Это особенно существенно в процессе разработки сильнонеоднородных по площади пластов. При использовании рядных систем для разработки сильнонеоднородных пластов нагнетание воды или других агентов в пласт сосредоточено в отдельных рядах. В случае же систем с площадным расположением скважин

нагнетательные скважины более рассредоточены по площади, что дает возможность подвергнуть отдельные участки пласта большему воздействию. В то же время, как уже отмечалось, рядные системы вследствие их большей гибкости по сравнению с системами с площадным расположением скважин имеют преимущество в повышении охвата пласта воздействием по вертикали. Таким образом, рядные системы предпочтительны при разработке сильнонеоднородных по вертикальному разрезу пластов.

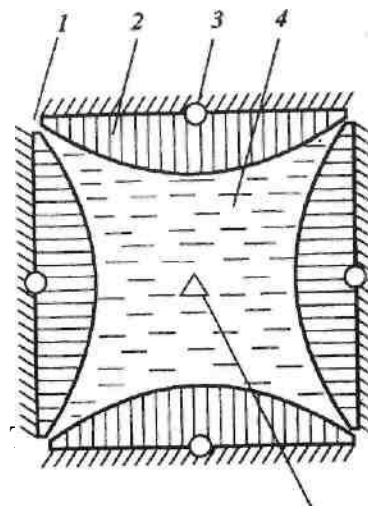


Рис 48. Элемент шпиточечной системы, превращаемый в элемент девятиточечной системы разработки:

1 - "четверти" основных добывающих скважин пятиточечного элемента; 2 - целики нефти; 3 - дополнительно пробуренные добывающие скважины; 4 - обводнение области элемента; 5 -нагнетательная скважина

Рис.49 Схема расположения скважин для разработки пласта с изменением направления вытеснения нефти:

1 - нагнетательные скважины; 2 -добывающие скважины

В поздней стадии разработки пласт оказывается в значительной своей части занятым вытесняющим нефть веществом (например, водой). Однако вода, продвигаясь от нагнетательных скважин к добывающим, оставляет в пласте некоторые зоны с высокой нефтенасыщенностью, близкой к первоначальной нефтенасыщенности пласта, т.е. так называемые целики нефти. На рис. 48 показаны целики нефти в элементе пятиточечной системы разработки. Для извлечения из них нефти в принципе можно пробурить скважины из числа резервных, в результате чего получают девятиточечную систему.

Для регулирования разработки нефтяных месторождений используют очаговое и избирательное заводнения с частичным изменением ранее-существовавшей системы разработки.

В особых случаях для разработки пластов, например, с заранее запланированным изменением направления вытеснения, могут использоваться специальные схемы расположения скважин. Одна из таких схем показана на рис. 49, где направление вытеснения можно менять на 90° , включая и включая, соответственно, ряды нагнетательных скважин.

При использовании наклонно направленных скважин, особенно при разработке месторождений морского шельфа, наклонные стволы должны, по возможности, вскрывать всю разрабатываемую толщу пласта. Скважины бурят с одной или нескольких морских платформ. Для того чтобы "покрыть" всю площадь месторождения скважинами, их стволы делают сильно искривленными (рис.50). Схему расположения наклонных скважин, пробуренных с морской платформы (рис.50, а), можно считать "рядной". Элемент такой схемы представлен на рис. 50, б.

3. Скважинно-трещинные системы разработки. Использование скважин с горизонтальными стволами при разработке сильнослоистых пластов, особенно

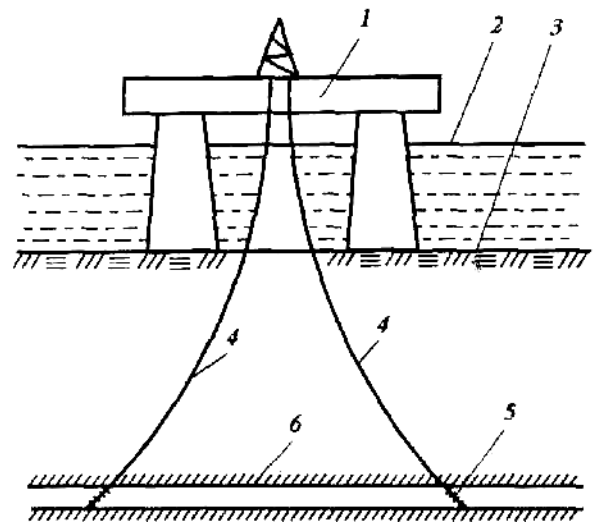
таких, где отдельные проницаемые прослои отделены друг от друга непроницаемыми перемычками, может привести к значительному снижению нефтеотдачи ввиду того, что горизонтальными слоями вскрываются в лучшем случае лишь отдельные прослои пласта, а из остальных нефтенасыщенных слоев нефть не извлекается.

Одним из выходов из этой трудности является применение таких наклонно направленных скважин, стволы которых, будучи не вполне горизонтальными, вскрывают все прослои пласта. Однако эффективность таких скважин по сравнению с обычными вертикальными скважинами невелика, так как площади дренирования ими отдельных прослоев останутся небольшими.

Преодолеть описанную выше трудность позволяет массовое проведение на месторождении гидравлического разрыва пласта

Рис 51. Схема расположения скважин, буримых и эксплуатируемых с морской платформы:

1 - морская платформа; 2 - уровень моря; 3 - морское дно; 4 - стволы скважин; 5 - перфорированные части стволов скважин, вскрывших пласт; 6 - пласт



(ГРП) как в вертикальных, так и в наклонно направленных скважинах. В этом случае на месторождении будет создана особая система разработки, которую можно назвать скважинно-трещинной системой разработки.

ГРП - это специальная технологическая операция по воздействию, в первую очередь, на прилегающую к стволу скважины зону пласта ("призабойную зону"), при осуществлении которой в скважине, в пределах продуктивного пласта, создается высокое давление путем закачки в пласт загущенной жидкости. Под действием высокого давления в породах пласта образуются трещины. В большинстве случаев при этом создаются - Трещины, рассекающие пласт в вертикальном направлении ("вертикальные трещины"), имеющие значительную протяженность (порядка 100 м и более) в горизонтальной плоскости. В процессе гидравлического разрыва пласта обычно получает наибольшее распространение одна вертикальная трещина, развивающаяся в две стороны от скважины.

Ориентация такой трещины в горизонтальной плоскости зависит от направления главных компонент естественного напряжения в горных породах пласта. Эти направления обычно сохраняются (остаются неизменными во времени) на значительных площадях в пределах месторождений.

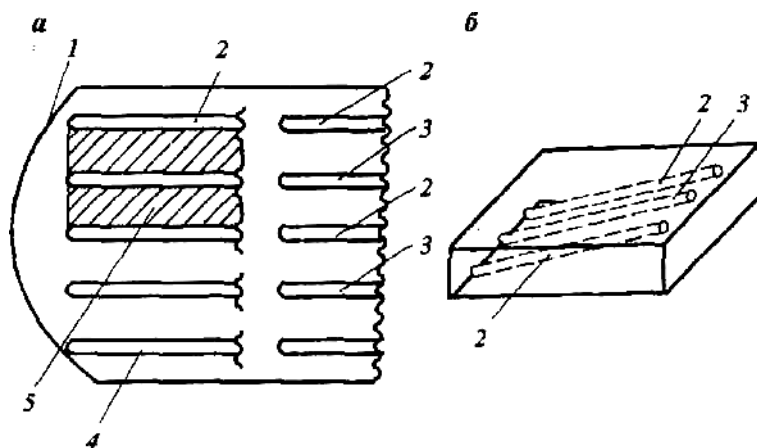


Таблица 3-7

Рис 52. Схема расположения наклонных стволов скважин, вскрывающих разрабатываемый пласт:

а - вид в плане; б - элемент пласта в пространстве; 1 - контур нефтеносности; 2, 4 - наклонные стволы добывающих скважин; 3 - наклонные стволы нагнетательных скважин; 5 - элемент однорядной системы разработки пласта

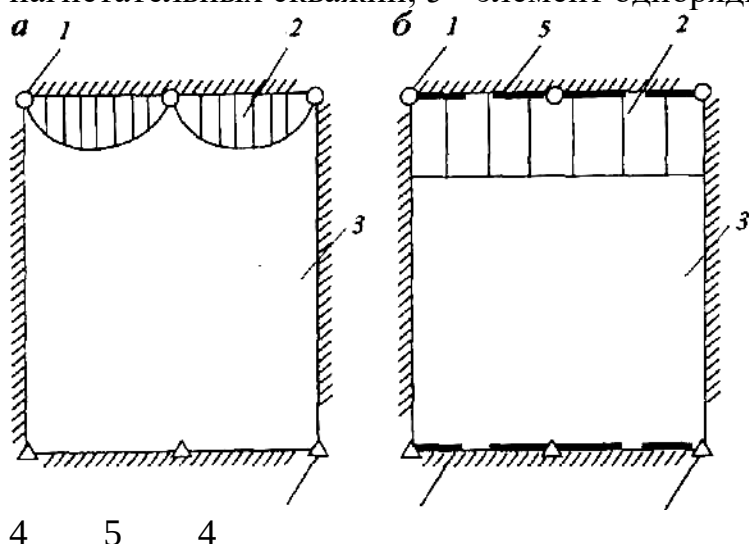


Рис 53. Схемы обычной однорядной (а) и скважинно-трещиной (б) систем расположения скважин:

1 - добывающие скважины; 2 - оставшаяся в пласте нефть; 3 - обводненная область пласта; 4 - нагнетательные скважины; 5 - вертикальные трещины

Состав природных газов и газоконденсатов

Все углеводородные газы по их происхождению можно разделить на две большие группы: природные газы и газы нефтеперерабатывающих заводов.

Природные газы – это газы, добываемые непосредственно из земных недр, в зависимости от условий залегания они имеют различный состав. Углеводородные природные газы могут быть извлечены из месторождений трех типов: чисто газовых, нефтяных и газоконденсатных.

Газы чисто газовых месторождений (к ним чаще всего применимо название природный или сухой газ), в основном состоят из метана,

содержание которого достигает 98%. Для ряда месторождений содержание парафинов C_2-C_4 составляет 1,5-7,0%

Попутные газы – газообразные углеводороды, сопровождающие сырую нефть, в условиях пластового давления растворенные в нефти и выделяющиеся в процессе ее добычи. Эти газы содержат 30-80% метана, 10-26% этана, 7-22% пропана, 4-7% бутана и изобутана, 1-3% н-пентана и высших н-алканов. В этих газах содержатся также сероводород, диоксид углерода, инертные газы.

Газы газоконденсатных месторождений по составу близки к попутным газам, но выносятся на поверхность в сконденсированном виде в небольших количествах (50-500 г/н.куб.м. газа) более тяжелые углеводороды (конденсаты), кипящие до 200-300° С.

Газы нефтеперерабатывающих заводов – это легкие углеводороды, образовавшиеся при переработке нефти в результате деструктивных процессов (пиролиз, термический и каталитический крекинг, коксование, каталитический риформинг). Эти газы содержат насыщенные и, в отличие от природных газов, ненасыщенные углеводороды C_1-C_5 , а также водород и сероводород.

Природные газы

В данном курсе лекций в соответствии с программой мы рассматриваем вопросы переработки только природных газов.

Крупнейшие отечественные месторождения природного газа в настоящее время находятся в северных районах Западной Сибири – Уренгойское, Медвежье, в Заполярье (полуостров Ямал), в Оренбургской области и Прикаспии (Астраханское, Карачаганакское, последнее находится на территории Казахстана). К наиболее крупным газовым месторождениям в странах СНГ относятся: Шебелиновское (Украина), Газлинское (Узбекистан), Шатлыкское (Туркменистан).

В табл. 4 приведен состав природных газов основных газовых и газоконденсатных месторождений. Общее, что характеризует газы чисто газовых месторождений – высокое содержание метана от 75 до 98% и соответственно высокая теплота сгорания. Содержание тяжелых углеводородов (C_5 и выше) невелико /0,02 – 0,20% (об)/. Большинство газов содержит 1-5% (об) неуглеводородных примесей: инертные газы (азот и диоксид углерода) и сероводород. Кроме этих примесей, природные газы газовых и газоконденсатных месторождений содержат в небольших количествах гелий, аргон, сероуглеродные (COS и CS_2), а также сероорганические – меркаптаны (RSH) – соединения. Природные газы, как правило, или не содержат сероводород или содержат его в незначительных количествах - на уровне долей процента. Однако газы трех крупных газоконденсатных месторождений – Оренбургского, Карачаганакского и особенно Астраханского - содержат его в значительных количествах /от 1,7 до почти 25% (об)/. Это серьезно осложняет переработку этих газов, но дает возможность получить ценный продукт – серу. Производство серы из газов Астраханского газоконденсатного месторождения достигает 5% от мирового

производства этого продукта. Соотношение отдельных компонентов природных газов может меняться в широких пределах, что оказывает влияние на выбор поточной схемы газоперерабатывающего завода.

Глава 3 7

Таблица 3-7

Таблица 4

Состав природных газов некоторых газовых и газоконденсатных месторождений

Месторождения	Содержание компонентов								Плотность, кг/м ³	Выход конденсата, г/м ³	Содер. в газе C ₃ H ₈ + г/м ³
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	ΣC ₄ P ₁₀	ΣC ₅ H ₁₂	N ₂	H ₂ S	CO ₂			
Уренгойское, Зап. Сибирь	97,88	0,82				1,09		0,21	0,724		—
Уренгойское	85,31	5,81	5,31	2,05	0,18	0,90	—	0,44	0,870	200–250	168
Медвежье	98,56	0,17	0,01	0,02	0,02	1,00		0,22	0,724	5–10	1
Мессояхское	99,00	0,06	0,04	—	—	0,40	—	0,50	0,738	—	—
Оренбургское, Оренбургская область	85,10	3,80	1,70	0,80	1,50	4,80	1,7	0,60	0,862	75–100	91
Покровское, Оренбургская область	66,99	5,20	1,97	2,60	—	22,94	0,2	0,10	0,952	—	106
Вуктыльское, Республика Коми	84,10	7,40	2,00	0,60	0,30	5,10		0,10	0,838	350–400	74
Астраханское, Астраханская обл. *	47,48	1,92	0,93	1,06	2,58	1,98	22,50	21,55	—	260–270	159
Карачаганакское, Казахстан	82,05	5,33	2,13	0,81	0,27	0,79	3,62	5,00	—	—	—
Газлинское, Узбекистан	94,60	2,06	0,27	0,32	0,22	2,30	0,07	0,16	0,755	15–20	18
Шатлыкское, Туркменистан	95,05	1,63	0,20	0,07	0,10	1,75	—	1,20	0,759	20–25	7
Шебелиновское, Украина	92,95	3,90	1,15	0,20	0,21	1,50	—	0,09	0,782	10–15	30

*Газ содержит также (в мг/м³): COS — 1000, CS₂ — 10, меркаптанов — 2000

Состав попутных газов сложнее – большинство из них содержит углеводороды C_6 и выше, содержание метана может колебаться в очень широких пределах – от 5 до 83%. В состав попутных нефтяных газов входят, кроме метана, углеводороды: этан, пропан, н- и изобутаны, н- и изопентаны, гексан и т.д., а также сероводород, меркаптаны, углекислый газ, азот, гелий. Попутные нефтяные газы содержат наибольшее количество тяжелых углеводородов. Эти газы содержат значительные количества этана, пропана, бутанов, являющихся ценным сырьем для газохимии. Их ресурсы весьма велики, так как средний газовый фактор нефтяных месторождений России 95-112 куб.м/т. Газовым фактором называется количество попутных газов в куб м, приходящееся на 1 т добытой нефти. В табл. 5 приведен состав нефтяных (попутных) газов некоторых нефтяных месторождений РФ и стран СНГ, а в табл. 6 - месторождений Башкортостана.

Углеводороды попутных нефтяных газов служат для получения топливного сухого газа (главным образом, метан и этан), сырья для получения этилена (этановая фракция), сжиженных газов (пропан, изобутан и н-бутан), стабильного газового бензина (более тяжелые углеводороды – так называемый конденсат).

По содержанию тяжелых углеводородов (C_3 и выше) попутные нефтяные газы делятся на "тощие" — менее 50 г/м³, "жирные" — более 150 г/м³ и промежуточные 50-150 г/м³. По теплотворной способности газы классифицируются следующим образом: имеющие теплотворную способность менее 2500 ккал/м³ считаются низкокалорийными, от 2500 до 5000 ккал/м³ — среднекалорийными и более 5000 ккал/м³ — высококалорийными.

Таблица 5

Состав нефтяных (попутных) газов некоторых месторождений

Месторождение	Содержание компонентов, %(об.)									C ₃ H ₈ +, г/м ³	Плотность, кг/м ³
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	ΣC ₄ H ₁₀	ΣC ₅ H ₁₂	ΣC ₆ H ₁₄ +	N ₂	H ₂ S	CO ₂		
Самотлорское, Зап. Сибирь	82,88	4,23	6,48	3,54	1,05	0,32	1,17	–	0,32	266	0,936
Варьганское, то же	77,25	6,95	9,42	4,25	0,90	0,12	0,93	–	0,18	328	0,988
Правдинское, “	58,40	11,65	14,53	9,20	3,62	0,57	0,66	–	1,37	662	1,271
Южно-Балыкское, “	68,16	9,43	15,98	4,50	0,51	0,66	0,64	–	0,12	472	1,096
Ромашкинское, Татарстан	43,41	20,38	16,23	6,39	1,64	0,43	11,23	–	0,29	554	1,285
Туймазинское, Башкортостан	33,01	25,54	21,93	8,48	2,98	1,07	6,99	–	–	662	1,322
Кулешовское, Самарск. обл.	39,91	23,32	17,72	5,78	1,01	0,09	11,36	0,35	0,46	506	1,217
Коробковское, Волг. обл.	76,25	8,13	8,96	3,54	1,04	–	1,25	–	0,83	254	0,958
Яринское, Пермская обл.	23,90	24,90	23,10	13,90	7,80	–	6,40	–	–	1079	1,664
Каменноложское, то же	28,90	25,90	20,30	9,30	3,10	–	11,1	1,4	–	702	1,475
Гнединцевское, Украина	5,5	27,39	38,35	12,82	3,14	0,43	–	–	12,37	1203	1,846
Узень, Казахстан	83,53	8,73	3,98	1,92	0,70	0,36	–	–	0,78	164	0,893
Жстыбай, “	78,06	8,49	6,32	3,46	1,01	–	2,66	–	–	247	0,951
Речицкое, Беларусь	51,6	15,74	16,11	9,15	3,47	0,65	3,28	–	–	688	1,310

*АрУ, НфУ и ПрУ - соответственно ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды

Таблица 6
Состав нефтяных (попутных) газов месторождений Башкортостана

Показатели	Месторождения						
	Тумайзинское	Алексадровское	Шпаковское д-1	Шпаковское д-3	Серафимовское	Арланское	Ново-Хазинское
Состав газа:							
сероводород	—	0,5	—	—	—	—	—
азот	11,5	23,3	17,4	25,4	—	39,0	32,15
углекислый газ	—	0,5	—	—	0,6	2,3	—
метан	21,6	13,4	21,9	31,6	29,6	7,2	11,55
этан	19,3	13,4	10,6	13,0	17,6	8,2	6,09
пропан	27,3	25,1	27,5	20,5	31,7	21,9	17,85
и-бутан	3,7	5,0	3,4	1,8	4,0	4,0	5,74
н-бутан	9,1	9,7	10,4	4,8	5,5	9,0	9,47
и-пентан	2,4	2,0	3,1	1,1	3,1	2,4	5,70
н-пентан	2,6	3,5	3,4	0,9	3,4	3,4	—
гексан и выше	2,4	3,6	2,3	0,7	2,6	3,6	—
газовый фактор, м ³ /т	52,5	18,2	40,8	124,5	53,0	21,9	20,6

Газоконденсаты

отличие от природных газов газосодержащие конденсаты наряду с парафиновыми углеводородами в тех или иных количествах содержат нафтеновые и ароматические углеводороды.

Газоконденсаты являются существенным ресурсом углеводородного сырья. Их суммарная добыча сейчас достигает 25-28 млн т/год, что в среднем по стране составляет около 40 г на 1 куб.м добываемого газа. Однако на эксплуатируемых в России и странах СНГ месторождениях извлечение конденсата от потенциала не превышает 50-60%. В то же время в развитых капиталистических странах, обладающих крупными газоконденсатными месторождениями (США, Канада) отбор конденсата от потенциального содержания в газе значительно выше и может составить 95%.

1.3. Поточные схемы газоперерабатывающих заводов, основные продукты первичной переработки природных газов

Основное назначение газоперерабатывающих заводов – разделение газовых и газожидкостных смесей, поступающих на завод с промыслов, их осушка и очистка от нежелательных компонентов.

С газоконденсатных месторождений газ и конденсат могут транспортироваться по магистральным трубопроводам одним или отдельными потоками. Например, на Астраханский ГПЗ газ и конденсат поступают объединенным потоком, и жидкая фаза отделяется сепарацией уже непосредственно на заводе. На Оренбургский ГПЗ по отдельным трубопроводам поступают газ и нестабильный конденсат, а на заводе осуществляются механическая сепарация газа с последующей его очисткой, разделением и стабилизацией конденсата.

На Оренбургском ГПЗ - три очереди. Они, в основном, аналогичны друг другу. Отличаются, главным образом, тем, что на первых двух очередях отсутствует установка низкотемпературной масляной абсорбции, но на второй очереди присутствуют установки адсорбционной осушки и очистки газа от меркаптанов на цеолитах, а на первой очереди – установка получения одоранта. В целом каждая очередь завода – это завершённый технологический цикл, в котором осуществляется переработка газа - сепарация, очистка от нежелательных компонентов, осушка, вплоть до получения товарных продуктов.

Примерно тот же набор процессов характерен для наиболее старого ГПЗ – Сосногорского, а также Туймазинского. На последнем - перерабатываются

попутные нефтяные газы. Переработка нефтяных газов на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) сводится к выделению из газа стабильного газового бензина, сжиженных газов и технических индивидуальных углеводородов, а также гелия. Переработка попутных нефтяных газов включает следующие процессы: осушку газов от воды, очистку от сероводорода, углекислого газа и механических примесей, отбензинивание, разделение нестабильного бензина, вырабатываемого на заводе и полученного извне, с получением стабильного газового бензина, сжиженных и индивидуальных углеводородов и т.д.

14

Таблица 3-7

Таблица 7
Показатели качества газовых конденсатов некоторых месторождений

Месторождение	Плотность при 20°С, кг/м ³	Содержание серы, % (мас.)	Фракционный состав, °С					Групповой химический состав*, % (мас.)		
			н.к.	10% (об.)	50% (об.)	90% (об.)	к.к.	АрУ	НфУ	ПрУ
Уренгойское (БУ ₁₄), Зап. Сибирь	746	0,001	30	75	141	290	360	1-10	20-60	25-60
Оренбургское	715	1,18	25	43	95	190	197	46	25	59
Вуктыльское (Республика Коми)	750	0,04	47	68	141	303	344	15	25	60
Астраханское	806	1,37	58	98	183	320	360	34	-	-
Карачаганакское	772	0,08	40	97	195	345	>360	18	21	61
Газлинское, Узбекистан	773	0,03	56	94	132	202	234	22	28	50
Шатлыкское, Туркменистан	780	0,02	103	131	207	290	322	-	-	-
Шебелиновское, Украина	-	-	44	81	128	245	289	15	34	51
Соленинское, Зап. Сибирь	758	0,01	60	85	120	206	285	-	-	-
Медвежье, тоже	-	-	210	233	254	296	360	-	-	-
*АрУ, НфУи ПрУ – соответственно ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды										

Поточные схемы различных ГПЗ отличаются перечнем используемых процессов, ассортиментом выпускаемой товарной продукции, но во всех случаях представляют самостоятельные комплексы, обеспечивающие не только переработку сырья до товарных продуктов, но и предусматривающие получение на месте всех основных реагентов - абсорбентов, хладагентов, теплоносителей и т.д. Принципиальное отличие Оренбургского и Астраханского ГПЗ от остальных заводов – наличие производства газовой серы из выделенного в процессе очистки природного газа сероводорода по методу Клауса, а на Оренбургском заводе - получение одоранта из смеси природных меркаптанов, полученных в процессе щелочной очистки газовых конденсатов от меркаптанов. Таблица 3-7

Далее приводятся сведения о каждом из наиболее важных газоперерабатывающих заводов – истории его создания, структуре, ассортименте вырабатываемой продукции и перспективах развития.

Астраханский газоперерабатывающий завод
(Астраханская обл., пос. Аксарайский)

Астраханское газоконденсатное месторождение, расположенное в юго-западной зоне Прикаспийской впадины и имеющее запасы порядка 3 трлн м³ газа и 1 млрд. т конденсата, служит источником сырья для Астраханского ГПЗ. Пластовый газ Астраханского ГКМ характеризуется высоким содержанием сероводорода (25% об.), углекислоты (16 % об.), сероорганических соединений, меркаптанов и значительным содержанием углеводородного конденсата.

Астраханский ГПЗ – один из немногих заводов в мире, перерабатывающий высокосернистый природный газ. Содержание в газе сероводорода и углекислого газа после сепарации составляет почти 50%.

Проектная мощность по газу – 12 млрд.м³/год, по конденсату – 3 млн.т/год. На завод с Астраханского газоконденсатного месторождения поступает пластовая смесь. Темпы добычи газа определяются экологическими ограничениями заводской переработки, ограниченностью рынка серы. Запасов сырья достаточно для эксплуатации АГПЗ в проектном режиме в течение не менее 100 лет.

По технологическим принципам Астраханский газовый комплекс разделен на следующие объекты:

- промысел, трубопроводы для транспортировки пластовой смеси от установки промысловой подготовки газа (УППГ) до завода;
- газоперерабатывающий завод;
- магистральные трубопроводы и продуктопроводы.

Завод состоит из двух очередей производительностью 6 млрд. м³ отсепарированного газа каждая с давлением на входе 6,7 МПа и температурой 30 °С. Блок-схема Астраханского ГПЗ представлена на рис.1.

Газоконденсатная смесь поступает в коллектор перед ГПЗ, откуда распределяется на восемь технологических линий завода.

Газоперерабатывающий завод состоит из двух идентичных технологических очередей по 6 млрд.м³/год каждая.

В состав каждой очереди завода входят следующие основные структурные установки: сепарации пластового газа, очистки от H_2S газа высокого давления, осушки и отбензинивания газа, очистки и компримирования газа среднего давления, получения серы, стабилизации конденсата и очистки сточных вод.

Стабильный конденсат и ШФЛУ с двух очередей завода поступают на производство по переработке конденсата (производство №3).

Производство №3 АГПЗ практически является аналогом НПЗ и состоит из следующих основных установок:

-комбинированная установка, включающая блок атмосферной перегонки мощностью 3 млн.т/год, блок вторичной перегонки гидрогенизата и установку очистки и получения сжиженных газов;

-установка гидроочистки фракции н.к.-350°C мощностью 2 млн.т/год;

-установка каталитического риформинга бензина мощностью 1 млн.т/год.

Товарная продукция завода:

-Товарный газ, направляемый в магистральный газопровод,

- Сера газовая (жидкая, комовая, гранулированная),

- Бензин автомобильный марок А-76, А-92, АИ-95,

- Дизельное топливо Л 02-40,

- Котельное топливо (мазут) М40 и М100,

- Пропан-бутан технический (ПБТ),

- Бутан технический (БТ).

В настоящее время продукция завода не полностью удовлетворяет современным требованиям к качеству выпускаемых моторных топлив и глубине переработки сырья. Требования рынка обуславливают необходимость увеличения доли производства высокооктановых бензинов АИ-92 и выше.

Кроме того, на заводе имеется ряд «узких» мест, связанных с четкостью ректификации на установках атмосферной и вторичной перегонки, а также обеспечением производительности установок гидроочистки и вторичной перегонки. С этой точки зрения требуется реконструкция соответствующих установок завода и строительство новых.

В связи с этим в настоящее время на АГПЗ проводятся следующие работы:

- реконструкция блока атмосферной перегонки для повышения четкости ректификации с целью увеличения выработки дизельного топлива и снижения выхода котельного топлива;

- сооружение установки гидроочистки с целью увеличения общего объема перерабатываемого сырья и возможности раздельного гидрообессеривания бензиновой и дизельной фракций;

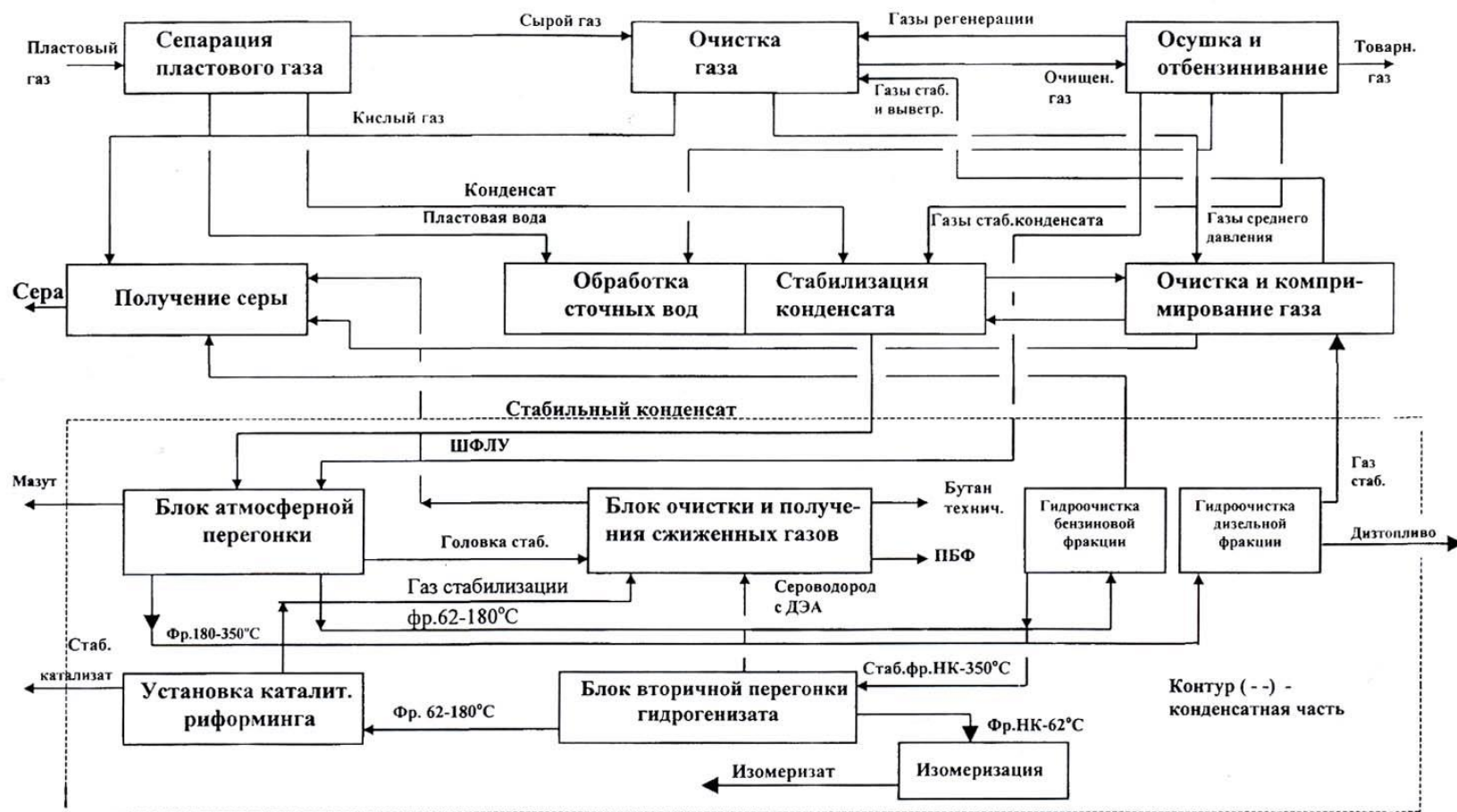


Рис. 1. Блок-схема Астраханского ГПЗ

- реконструкция блока вторичной перегонки для повышения четкости ректификации бензиновых фракций;
- сооружение установок изомеризации фракции НК-70°C и изомеризации бутанов для производства высокооктановых бензинов и снижения содержания ароматики в них.

Перспективы развития:

Развитие Астраханского газо-химического комплекса предусматривает создание на базе товарного газа, содержащего более 4 % этана и около 30 % ароматических соединений, выпуск химической продукции.

Одним из возможных вариантов развития АГХК является строительство завода по выпуску полистирола или полиэтилена.

Для снижения убытков от производства серы целесообразно развивать выпуск продукции на основе серы: сероасфальта и серобетона, изделий для строительной и дорожной индустрии и т.д.

Серобетон способен заменить, в определенной степени, обычный строительный бетон на портландцементе. В отличие от обычного бетона, в серобетоне в качестве вяжущего вместо цемента используется сера.

Серобетон, благодаря высокой плотности серы, успешно противодействует агрессивным средам (кислотным и щелочным), обладает повышенной морозоустойчивостью, водонепроницаемостью и прочностью, что особенно важно для использования его в подземных и гидротехнических сооружениях.

Сероасфальт представляет собой серобитумную смесь, предназначенную для использования в качестве дорожного покрытия. Добавление серы в состав асфальтобетона позволяет:

- повысить качество покрытия за счет повышения термостойкости;
- улучшить укладываемость смеси за счет низкой вязкости серы по сравнению с битумом (при 150°C);
- повысить срок службы покрытия и снизить его себестоимость.

Таким образом из анализа работы АГПЗ можно сделать следующие выводы:

- Высокая обеспеченность сырьем и выгодное географическое положение позволяют рассматривать Астраханский ГПЗ в качестве крупного производителя газа и нефтепродуктов для юга РФ на длительную перспективу.
- Выработка газовой серы на АГПЗ достаточна для удовлетворения потребности всей РФ в этом продукте.
- Принятые на заводе технологии переработки газа и конденсата в целом проявили себя как достаточно надежные. За время эксплуатации выявлены основные недостатки существующих технологий: недостаточное извлечение из газа ценных компонентов (этана), устаревшая технология переработки конденсата, ориентированная на выпуск низкооктанового бензина. Разрабатываются мероприятия по устранению указанных недостатков.

В 2001г. завод вышел на проектную производительность 12,0 млрд.м³/год.

Оренбургский газоперерабатывающий завод
(г. Оренбург. пос. Холодные Ключи)

Сырьевой базой Оренбургского ГПЗ является сероводородсодержащий газ Оренбургского (ОГКМ) и Карачаганакского газоконденсатных месторождений (КНГКМ). Содержание кислых компонентов в газе ОГКМ составляют (% мол.): сероводорода 1,6-2 и диоксида углерода 0,4-0,6, в газе КНГКМ - суммарно до 9, в том числе сероводорода до 4. Содержание меркаптанов в обоих газах составляет 400-600 мг/м³ (в пересчете на серу), серооксида углерода в газе ОГКМ - 20-30 мг/м³, в газе КНГКМ - до 100 мг/м³.
Глава 3
Таблица 3-7

На заводе в настоящее время перерабатывается около 30 млрд. м³ природного газа, 4 млн. т. газового конденсата и 0,38 млн. т. нефти. Оренбургский газоперерабатывающий завод вводился в эксплуатацию тремя очередями - в 1974, 1976 и 1978 г, проектной мощностью 15 млрд. м³ каждая. Это первый Российский завод большой мощности, перерабатывающий газ с высоким содержанием сероводорода и осуществляющий стабилизацию газового конденсата. Цель создания завода – очистка газа от сернистых соединений (H₂S и RSH) и подготовка его к магистральному транспорту, производство серы и жидких углеводородов.

Схемы первой и второй очередей завода аналогичны по технологии переработки газа и включают по проекту следующие стадии (рис.2):

- очистку газа с отделением механической сепарации, сероочистку газа раствором ДЭА и низкотемпературную осушку газа с использованием пропанового холодильного цикла;

- очистку и стабилизацию углеводородного конденсата;

- производство серы по методу Клауса с доочисткой по методу Сульфрен;

- получение ШФЛУ из газа стабилизации конденсата;

- очистку газа от меркаптанов на цеолитах.

Третья очередь отличается от первых двух наличием установки низкотемпературной масляной абсорбции, на которой осуществляются одновременно отбензинивание и получение сжиженного газа, очистка природного газа от меркаптанов. Одна линия установки аминовой сероочистки и установки масляной абсорбции используется для очистки от сернистых соединений газов регенерации цеолитов при давлении 4 МПа.

Оренбургское газоконденсатное месторождение (ОГКМ) в настоящее время характеризуется падающей добычей, которая составляет около 1 млрд.м³ в год.

Планируемые объемы поставки сырья до 2010г. на ОГПЗ обеспечивают загрузку технологических установок по переработке газа на 85-95 % от проектной мощности, а по переработке жидких углеводородов – близкой к 100 %.

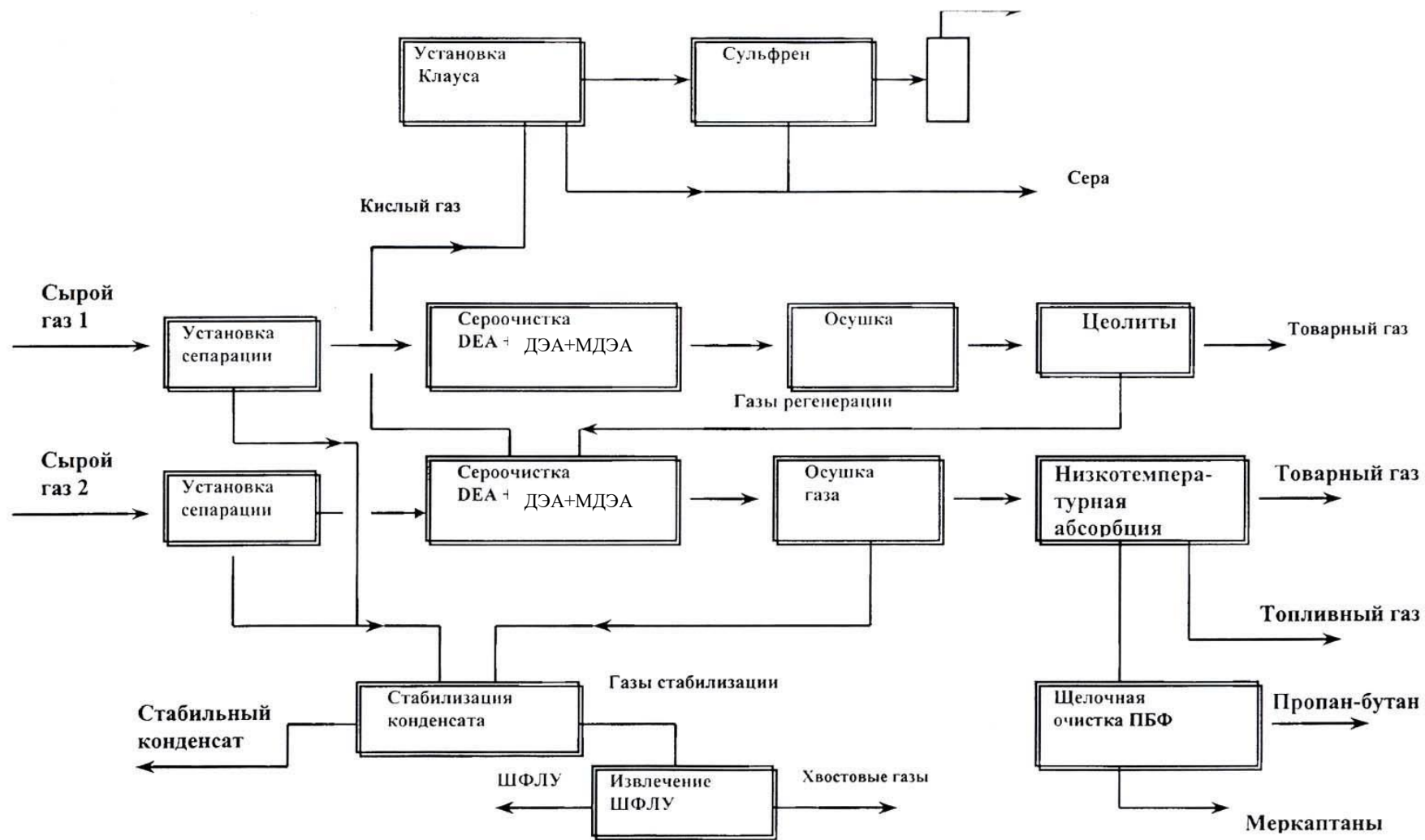


Рис. 2. Блок-схема Оренбургского ГПЗ

Основные технологические процессы ОГПЗ включают очистку газа от кислых компонентов растворами аминов, очистку газа от RSH на цеолитах, производство ШФЛУ, пропан-бутановой фракции (ПБФ) методом масляной абсорбции и стабилизации конденсата.

ОГПЗ был рассчитан по проекту на переработку 45 млрд.м³ газа. В настоящее время проектная производительность уменьшена на 7,5 млрд. и составляет 37,5 млрд.м³.

Общая суммарная проектная мощность установок стабилизации конденсата составляет 5 млн.тонн. В настоящее время она превышает 6 млн.тонн.

Установки производства серы (Клаус и Сульфрен) работают с несколько сниженной эффективностью извлечения серы по сравнению с проектом (по проекту - 99,6 %). Основной причиной сниженной степени извлечения серы является недостаточная точность регулирования процесса (соотношения воздух: кислый газ), из-за низкой надежности измерительных и регулирующих приборов. На установках требуется модернизация теплоэнергетического оборудования.

Из анализа работы ОГПЗ видно, что:

- технологические процессы ГПЗ способны обеспечить переработку планируемых видов собственного и давальческого сырья;
- для переработки всего планируемого объема давальческого конденсата и нефти потребуются сооружение новых установок стабилизации.

Товарная продукция завода

- товарный газ,
- сера (жидкая, комовая, молотая),
- ШФЛУ, на заводе её выпускают под названием ФУМ (фракция углеводородов многокомпонентная),
- стабильный конденсат,
- сжиженный газ,
- одорант (смесь природных меркаптанов)

Перспективы развития

Развитие новых производств по переработке газа и конденсата на заводе предусматривает строительство установок:

- грануляции серы мощностью 350 тыс т/год,
- очистки газоконденсата от сернистых соединений,
- компримирования газов стабилизации,
- производства нефтепродуктов,
- производства индивидуальных меркаптанов.

В связи с предполагаемым увеличением переработки конденсата и нефти потребуется реконструкция 2-х установок стабилизации для обеспечения показателя «доля сероводорода не более 0,03 % масс».

Газ и конденсат Оренбургского ГKM являются уникальным сырьем для производства одоранта. Производимый там одорант «СПМ» представляет собой смесь природных меркаптанов C₂-C₅. Выпуск одоранта в настоящее

время ограничен величиной 3600 тыс.тонн/год, хотя мощность установки позволяет получать до 5000 тыс.тонн/год, а потенциальное содержание меркаптанов в сырье оценивается в 8-10 тыс.тонн/год.

Планируется сокращение производства продукции, которая имеет ограниченный спрос: неочищенной от сернистых соединений ШФЛУ. Основное количество очищенной от сернистых соединений ШФЛУ будет вырабатываться на гелиевом заводе, с дальнейшей переработкой некоторой ее части в индивидуальные углеводороды C_3-C_5 .

В перспективе предполагается сокращение производства комовой серы. Вся сера будет выпускаться только в гранулированном и в жидком виде.

Перспективы развития ОГПЗ связаны со снижением объемов переработки собственного сырья и необходимостью обеспечения загрузки мощностей завода давальческим сырьем. Для повышения эффективности производства, качества выпускаемой продукции, а также переработки дополнительных объемов давальческого сырья потребуются дополнительные объемы капитальных вложений для реконструкции технологий очистки и переработки газа.

Оренбургский гелиевый завод (ОГЗ)

Оренбургский гелиевый завод расположен рядом с Оренбургским ГПЗ и введен в эксплуатацию в 1978г.

Основная цель создания завода – организация производства гелия в СССР. Сырьем является очищенный газ с ОГПЗ, так как он содержит значительные количества гелия. Проектная мощность ОГЗ по сырью составляла 18 млрд.м³/год, в настоящее время она составляет 15 млрд.м³/год.

На ОГЗ поступает природный газ с ОГПЗ, очищенный от сероводорода и диоксида углерода и осушенный до температуры точки росы минус 10°C (Рис.3).

Перед криогенным разделением газ очищают от меркаптанов и доосушают до точки росы минус 70°C на адсорбционных установках. Далее газ поступает на криогенные гелиевые блоки, где из него извлекают этановую фракцию, ШФЛУ и гелиевый концентрат, из которого после каталитической и адсорбционной очистки от водорода, азота и неона получают товарный газообразный гелий.

Процесс разделения осуществляется путём конденсации всех углеводородных компонентов газовой смеси и низкотемпературной ректификации. Для получения холода используется собственная энергия газа (при его расширении в турбодетандерах и дросселировании сжиженных фракций) и внешние холодильные циклы (пропановые и азотные).

Из гелиевых блоков выходят:

- товарный газообразный гелий при давлении 170 кгс/см², который направляется для заполнения баллонов и транспортных емкостей, или на установку его сжижения фирмы "Криор" для последующего заполнения криогенных транспортных емкостей;

- этановая фракция, которая после адсорбционной очистки от

сероводорода и диоксида углерода и сжатия в компрессорах до давления 75 кгс/см² направляется по трубопроводу в ПО "Казаньнефтеоргсинтез";

- ШФЛУ после адсорбционной очистки от меркаптанов подается на установку получения сжиженных газов, где в ректификационных колоннах их выделяют (марки СПБТ, ПТ, БТ), пентан-гексановую фракцию и пропан для холодильного цикла;

- товарный газ, после сжатия в дожимных компрессорах подают в магистральный газопровод;

- метановая фракция низкого давления (2 кгс/см²), направляется на ТЭЦ.

Газы регенерации из адсорбционных установок очистки сырьевого газа этановой фракции и ШФЛУ подаются для очистки от сернистых примесей на установку низкотемпературной масляной абсорбции III очереди ОГПЗ, после которой направляются как товарный газ, в газопровод на г. Заинск.

ОГЗ является основным производителем гелия и этана в стране. На нем также извлекают ШФЛУ, из которой получают сжиженные газы и пентан-гексановую фракцию.

Устаревшая технология криогенных установок ОГЗ была ориентирована на высокое извлечение гелия (который в настоящее время и в ближайшей перспективе имеет малый спрос) и низкое извлечение этана (фактически не выше 40% от потенциала) и ШФЛУ (75-80%).

Потребность в этане и сжиженных газах в России увеличивается с каждым годом, и цены на них растут.

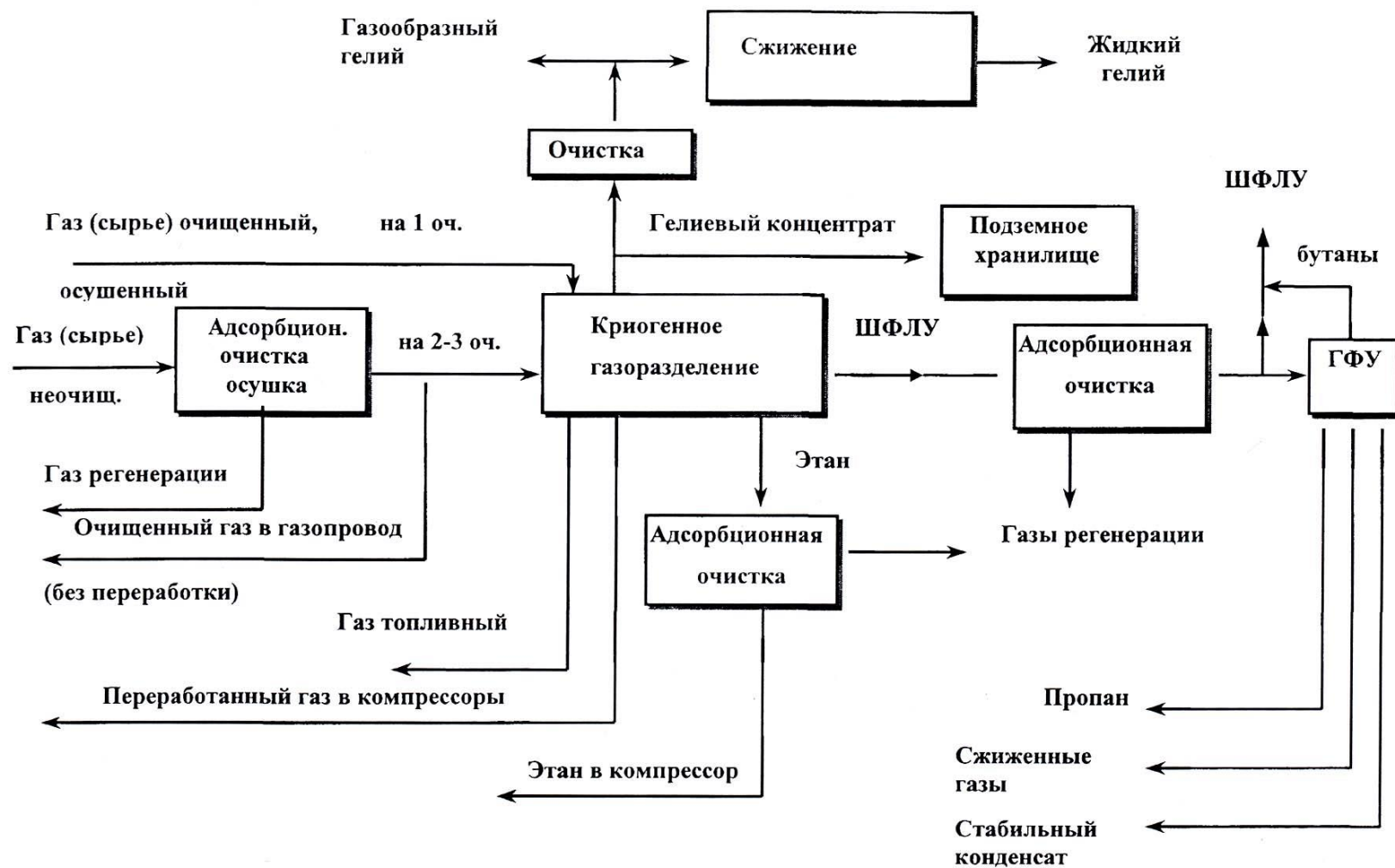


Рис. 3. Блок-схема Оренбургского гелиевого завода

При сложившихся рыночных ценах доля этана в доходе от реализации товарной продукции ОГЗ возросла до 40% и более, ШФЛУ и сжиженных газов до 50%, а гелия снизилась до 5%.

На зарубежных газоперерабатывающих заводах экономически оптимальным считается извлечение 80-90% этана и 90-100% ШФЛУ от их потенциала в сырьевом газе. Принятая 25 лет назад неэффективная криогенная технология совместного выделения из газа гелия, этана и ШФЛУ основывалась на отсталом отечественном машиностроении (в части детандеров) и по проекту должна была обеспечить извлечение только 55-60% этана и 80% ШФЛУ.

Таблица 3-7

Установка очистки ШФЛУ от меркаптанов и выделения из нее сжиженных газов имеет традиционную технологию газоразделения. На ней производится пропан технический, бутан технический, пентан-гексановая фракция. На установке выделяют также чистый пропан для собственных нужд ОГЗ в пропановых холодильных циклах.

Наиболее радикальным способом повышения экономической эффективности ОГЗ является реконструкция двух криогенных гелиевых установок, на которых гелий не извлекают. При этом выработка этана увеличится примерно в 2 раза, ШФЛУ – на 24%, а энергозатраты снизятся на 23%.

Товарная продукция завода:

- этановая фракция марки А;
- гелий газообразный марок А и Б;
- широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) марки А;
- смесь пропана и бутана технических (СПБТ), пропан технический (ПТ), бутан технический (БТ);
- пентан-гексановая фракция;
- товарный природный газ, подаваемый в магистральный газопровод;
- метановая фракция низкого давления с пониженной теплотой сгорания (содержание азота 20-23%), поставляемая на Каргалинскую ТЭЦ.

Перспективы развития

Наиболее радикальным способом повышения экономической эффективности ОГЗ является реконструкция двух криогенных гелиевых установок, в которых выработка этана увеличится примерно в 2 раза, ШФЛУ – на 24% при снижении энергозатрат на 23%.

При реконструкции 2-х гелиевых установок в 2005 г. и вовлечении в переработку, кроме газа ОГКМ, более "жирных" газов можно на ОГЗ значительно увеличить ежегодное производство этана. Производство гелия на ОГЗ при этом несколько снизится. При данном варианте развития стоимость товарной продукции ОГЗ возрастет почти в 2 раза, а эксплуатационные затраты несколько снизятся.

Дополнительная эффективность производства связана с получением более дорогостоящих индивидуальных углеводородов для газохимии.

Для обоснования строительства указанных производств необходимы маркетинговые исследования, обоснование сырьевой базы на дальнюю перспективу и разработка соответствующих ТЭО.

Сосногорский газоперерабатывающий завод
(Республика Коми. г. Ухта.)

Сосногорский ГПЗ – старейшее газоперерабатывающее предприятие России, введенное в эксплуатацию в 1946г.

Цель создания завода – получение товарного газа, пропан-бутановой фракции и стабильного конденсата.

Сырьевой базой Сосногорского ГПЗ в настоящее время являются четыре газоконденсатных месторождения Вуктыльской группы: Вуктыльское, Западно-Соплесское, Печоро-Кожвинское, Югидское. Газы этих месторождений характеризуются высоким содержанием этана, компонентов сжиженных газов (пропана и бутана), а также углеводородов C_{5+} , что и обуславливает целесообразность переработки данного углеводородного сырья. К перспективным месторождениям, поэтапное освоение которых возможно в будущем, относятся месторождения Тимано-Печорской провинции.

Вуктыльское НГКМ вступило в период падающей добычи. От первоначальных запасов выработано ~80%, при этом пластовое давление газа понизилось с 36.3 до 3.7 МПа. С 1998г. эксплуатация Вуктыльского НГКМ ведется в режиме хранилища-регулятора с закачкой в пласт сухого тюменского газа, что должно поддерживать пластовое давление, повысить эффективность извлечения компонентов C_{2+} и продлить период работы промышленной инфраструктуры, созданной на базе месторождений. В настоящее время закачка газа в пласт проводится на двух из восьми существующих установок комплексной подготовки газа (УКПГ). Закачка сухого газа через все УКПГ позволит в течение 10-15 лет ежегодно снабжать СГПЗ природным газом и нестабильным конденсатом, соответственно в количествах до 3.0 млрд.м³ и ~ 300 тыс.т/год. Конденсаты Западно-Соплесского, Печоро-Кожвинского, Югидского ГКМ поступают на головные сооружения Вуктыла и вместе с конденсатом этого месторождения транспортируются на Сосногорский ГПЗ, где осуществляется их стабилизация. Часть газов деэтанализации конденсата и отбензиненного газа подается на производство технического углерода, часть - на собственные нужды и местное потребление. Установка получения пропана производит пропановую фракцию для холодильной установки Вуктыльского ГПУ. Технический углерод Сосногорского ГПЗ находит широкое применение в качестве наполнителя резины и пластмассы для модифицирования их механических, электрических и оптических свойств в лакокрасочной, полиграфической и шинной промышленности. Производство технического углерода (сажи) является основным отличием этого завода от остальных газоперерабатывающих предприятий.

Схема существующего производства Сосногорского ГПЗ включает следующие структурные единицы (рис.4):

установку стабилизации газового конденсата,

газоотбензинивающую установку с блоком абсорбции газа стабильным конденсатом, и установку регенерации насыщенного абсорбента, установку производства автобензина А-76, цеха производства углерода К354, П701, Т900.

В последние годы появилась тенденция к утяжелению нестабильного конденсата, поступающего на переработку на СГПЗ, что связано с увеличением доли нефти в сырьевом потоке. Если в настоящее время доля нефти составляет 6 % масс., то к 2015г. доля нефти может увеличиться до 15-35 % масс. Увеличение доли нефти в конденсате приводит к снижению содержания компонентов C_3-C_4 , а особенно пропана, в исходном сырье. Кроме того, в нефти присутствуют высококипящие парафины, смолы и асфальтены, снижающие качество получаемого стабильного конденсата.

СГПЗ, введенный в эксплуатацию в конце 40-х годов, изначально предназначался для стабилизации газового конденсата, подготовки природного газа к транспортированию, а также производства технического углерода различных марок из природного газа. В настоящее время, кроме указанных продуктов, на заводе вырабатывается смесь пропан-бутана (СПБТ) и небольшое количество автобензина А-76.

Установки стабилизации конденсата УСК-1 и УСК-2 введены в эксплуатацию на заводе в 70-е годы. Основными продуктами стабилизации газового конденсата являются СПБТ и стабильный конденсат. Проектная мощность установки по сырью 1.25 млн.т/год.

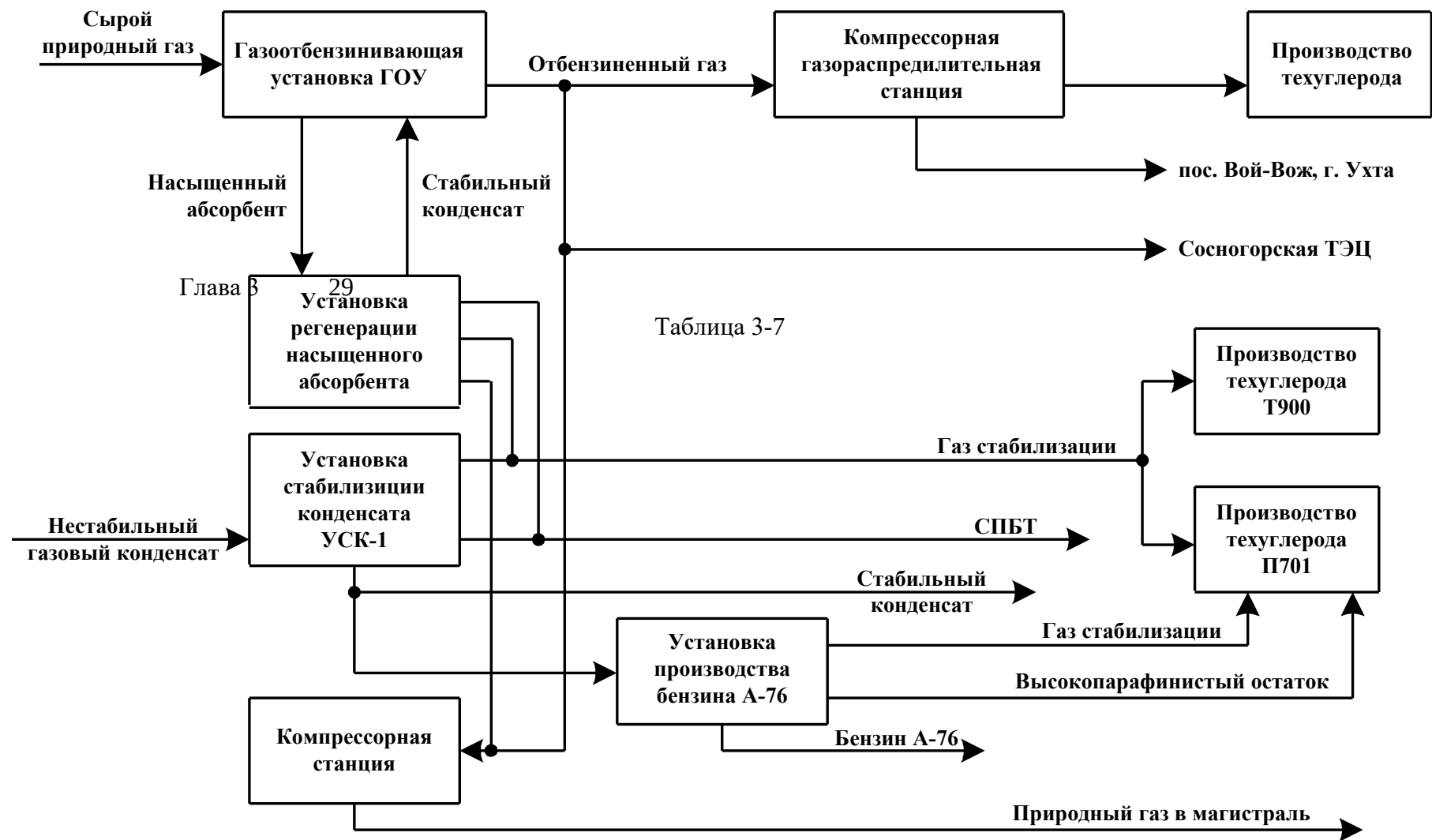


Рис.

4.

Блок-схема

Сосногорского

ГПЗ

Газоотбензинивающая установка (ГОУ) предназначена для подготовки природного газа, подаваемого потребителям Сосногорского и Ухтинского промышленных узлов, а также для извлечения дополнительного количества СПБТ. Установка пущена в 1986г. Природный газ с головных сооружений Вуктыла по трубопроводу “Сияние Севера” поступает на ГОУ. В качестве абсорбента жидких углеводородов из газа применяется стабильный конденсат. Проектная мощность установки по сырому природному газу составляет 1,5 млрд. м³/год. Отбензиненный газ дожигается на компрессорной станции и подается в магистральный трубопровод. Степень извлечения СПБТ всего около 40%, что определяется малой эффективностью применяемого абсорбента, использованием физически и морально устаревшего оборудования, а также падением давления газа, поступающего на ГОУ.

Заметно повысить степень извлечения углеводородов C₃₊ из природного газа с помощью данной технологии невозможно. Требуется строительство низкотемпературной установки газоразделения.

В ноябре 1997 г. на СГПЗ пущена в эксплуатацию установка производства бензина А-76 из стабильного конденсата по процессу “Цеоформинг”. Проектная производительность установки составляет, соответственно по сырью и бензину ~40 и ~30 тыс. т/год. Процесс позволяет перерабатывать низкооктановые фракции газового конденсата в бензин на цеолитсодержащих катализаторах. К преимуществам процесса “Цеоформинг” в сравнении с классическим процессом риформинга относятся следующие:

- не требуется установки гидроочистки сырья;

- нет необходимости в установке производства водорода.

СГПЗ является единственным предприятием, входящим в систему ОАО «Газпром», где производят технический углерод. Производство его осуществляют тремя способами: термическим, печным и канальным, в результате которых производят соответственно техуглерод Т900, П701 и К354.

Образование техуглерода Т900 осуществляют путём пиролиза природного газа без доступа воздуха в реакторах периодического действия. В настоящее время спрос на Т900 в России небольшой, вследствие чего объем производства Т900 на заводе не превышает 5 тыс. т/год, что составляет 30% от проектной мощности. Данный процесс находит свое применение только в странах, где имеется дешевый природный газ.

Техуглерод П701 образуется в результате непрерывного термоокислительного разложения природного газа в печах-реакторах. Сейчас на заводе производится около 20 тыс. т/год П701, что близко к проектной мощности установок. Техуглерод П701 (его близкий западный аналог N772) пользуется спросом, как в России, так и за рубежом.

Сложившаяся на заводе технологическая схема переработки углеводородного сырья имеет ряд недостатков, в частности, узкий ассортимент товарных продуктов, невысокий их отбор, следствием чего

является низкая эффективность всего производства и большой объем выработки низкорентабельной продукции.

Вовлечение в переработку газового конденсата, содержащего высококипящие парафины, обосновывает необходимость реконструкции установки стабилизации конденсата УСК-1 с одновременным получением дизельного топлива и внедрением схемы утилизации высокопарафинистого остатка.

Технология отбензинивания природного газа, основанная на процессе абсорбции стабильным конденсатом, не позволяет эффективно извлекать компоненты C_3 - C_4 из газа. Только внедрение технологии низкотемпературного газоразделения сможет обеспечить высокую степень извлечения компонентов C_3 - C_4 из газа.

Товарная продукция завода:

- сжиженный газ,
- стабильный газовый конденсат,
- бензин автомобильный А-76,
- сухой газ,
- техуглерод, в том числе: печной - П-701, термический Т-900, канальный К-354,
- резинотехнические изделия.

Перспективы развития

Основные задачи: увеличение объемов переработки газового конденсата и производства сжиженных газов с повышенным содержанием пропана, расширение номенклатуры производимого техуглерода.

Перспективное развитие СГПЗ связано с углублением переработки природного газа и газового конденсата с ориентацией на производство высокорентабельной продукции, а именно: дизельного топлива летней и зимней марок, автомобильного бензина различных марок, СПБТ, техуглерода различных марок.

Планируется реконструкция установки стабилизации конденсата УСК, перерабатывающей нестабильный конденсат, содержащий до 35 % масс. нефти. Реконструкция позволит решить следующие задачи:

- получить дизельное топливо (~ 20 тыс.т в год), что удовлетворит ежегодную потребность предприятий Севергазпрома в дизельном топливе;
- получить прямогонную бензиновую фракцию в количестве ~ 150 тыс. т/год., цена реализации которой выше, чем у стабильного конденсата;
- улучшить подготовку сырья для производства бензина А-76 по процессу "Цеоформинг";
- отделить тяжелый высокопарафинистый остаток переработки стабильного конденсата (температура начала кипения 300°C), который целесообразно использовать в качестве сырья для производства техуглерода П701, пользующегося экспортным спросом. Рассматривается также возможность применения остатка в качестве компонента котельного топлива.

На основе действующего производства техуглерода Т900 целесообразно

организовать производство ~5 тыс. т. высокочистого пироуглерода для нужд металлургии, прежде всего качественной стали для кордов. Для получения товарного продукта необходимых размеров (диаметр частиц ≤ 1 мм) рассматривается вопрос строительства установки мокрой грануляции техуглерода Т900.

Западно-Сибирский перерабатывающий комплекс
(Новый Уренгой – Сургут)

В состав перерабатывающего комплекса ОАО «Газпром» в Западно-Сибирском регионе входят Управление подготовки газового конденсата в г. Новом Уренгое и Сургутский завод стабилизации конденсата, которые должны рассматриваться как звенья единой технологической цепочки. Кроме того, ведется строительство Уренгойского газохимического комплекса. Сырьевой базой этих комплексов являются газоконденсатные месторождения Надым-Пур-Тазовского региона.

Нестабильный конденсат поступает для переработки на Уренгойский завод с четырех УКПГ Уренгойского и одного УКПГ Ямбургского месторождений.

Уренгойское управление подготовки газового конденсата
(Тюменская обл. г. Новый Уренгой.)

Предприятие введено в эксплуатацию в 1985 г. В его состав входят установки деэтанализации конденсата и стабилизации, получения дизельного топлива и пропана.

На установке деэтанализации конденсата мощностью ≈ 6 млн.т/год получают газ деэтанализации и деэтанализованный конденсат. Газ деэтанализации смешивается с газом стабилизации конденсата и через дожимную компрессорную станцию направляется в газовый коллектор. Деэтанализованный конденсат на головной насосной станции смешивается с ШФЛУ установки стабилизации конденсата и направляется в конденсатопровод Уренгой-Сургут на Сургутский ЗСК.

На установке стабилизации конденсата получают газ деэтанализации, стабильный конденсат и ШФЛУ. Газ деэтанализации смешивается с газом деэтанализации с установки деэтанализации конденсата. Часть ШФЛУ поступает в качестве сырья на установку получения пропана, другая часть, смешиваясь с деэтанализованным конденсатом, подается в конденсатопровод Уренгой-Сургут на Сургутский ЗСК. Часть стабильного конденсата направляется на установку получения дизельного топлива.

На установке получения дизельного топлива для региональных нужд производят дизельное топливо, бензиновую фракцию и кубовый остаток.

Товарная продукция:

- стабильный газовый конденсат;
- деэтанализованный конденсат;
- бензин автомобильный А-76;
- дизельное топливо;
- пропан технический;

- газ деэтанализации;
- пропан-бутановая фракция.

Основная продукция УПКТ - деэтанализированный конденсат, является сырьем для Сургутского ЗСК. Количество вырабатываемого конденсата достигает в настоящее время 5.0 млн. тонн в год. Газ деэтанализации, получаемый при этом, направляется на дожимную компрессорную станцию и направляется в систему магистральных газопроводов.

Дизельное топливо и бензин используются для обеспечения собственных нужд объединения предприятий ОАО «Газпром».

Пропан технический используется в основном в качестве хладагента на станциях охлаждения газа ПО «Уренгойгазпром» и ДП «Тюменьтрансгаз».

Перспективы развития

Для пропана технического характерно повышенное содержание метанола; реализация процесса очистки ПФ от метанола позволит повысить его качество.

Выпускаемый бензин АГ-76, обладает низкими эксплуатационными свойствами. В связи с этим предполагается строительство установки получения высокооктановых бензинов (20-25 тыс.тонн) из бензиновой фракции по технологии типа «Цеоформинг». Этот процесс выгодно отличается от существующих процессов каталитического риформирования бензиновых фракций малотоннажностью, отсутствием рециркуляции водородсодержащего газа и возможностью получения товарных автобензинов непосредственно на установке, без последующего компаундирования, что подтверждено эксплуатацией такой установки на Сосногорском ГПЗ.

В ближайшее время ожидается изменение сырьевой базы УПКТ. Для приема дополнительных объемов высокопарафинистого конденсата требуется проведение реконструкции технологического оборудования и товарного парка УПКТ.

Сургутский завод стабилизации конденсата (Ханты-Мансийский АО, г. Сургут)

Сургутский завод стабилизация конденсата - крупнейшее в России предприятие по переработке деэтанализированного газового конденсата в смеси с нефтью - введен в эксплуатацию в 1985 г , расположен в 26 км от г.Сургута.

Цель завода – стабилизация и переработка нефтеконденсатной смеси.

Мощность установок стабилизации – 8 млн.т/год по сырью и 4 млн.т/год по первичной переработке. Имеются мощности по вторичной переработке бензиновой фракции и мощности по переработке ШФЛУ.

Основным сырьем Сургутского ЗСК является деэтанализированный газовый конденсат, поступающий с Уренгойского завода переработки газового конденсата по конденсатопроводу Уренгой-Сургут протяженностью около 700 км.

В состав завода входят (рис. 5):

- установки по стабилизации деэтанализированной

нефтегазоконденсатной смеси (УСК) с проектной производительностью > 12 млн.тонн в год по сырью; в настоящее время на ЗСК введены в эксплуатацию 7 технологических линий с общей проектной мощностью 8 млн.тонн в год;

- установка первичной переработки нефтеконденсатной смеси (установка моторных топлив - УМТ) производительностью 4 млн. тонн в год;

- установка каталитического риформинга (Петрофак) производительностью 100 тыс.тонн в год;

- комплекс по переработке ШФЛУ производительностью 1440 тыс. тонн в год, в составе которого имеется блок извлечения изопентана и узел получения пропана с выработкой изопентановой фракции (компонента автобензина), пропана и бутанов.

Таким образом, на крупнотоннажных установках завода используется только процесс ректификации, вторичные процессы (очистка от серы и каталитический риформинг) применяются только на установке “Петрофак” сравнительно небольшой мощности.

Результатом этого является большая доля низкорентабельной товарной продукции (бутаны и бензиновая фракция), а также низкие коэффициенты отбора целевых продуктов от потенциала.

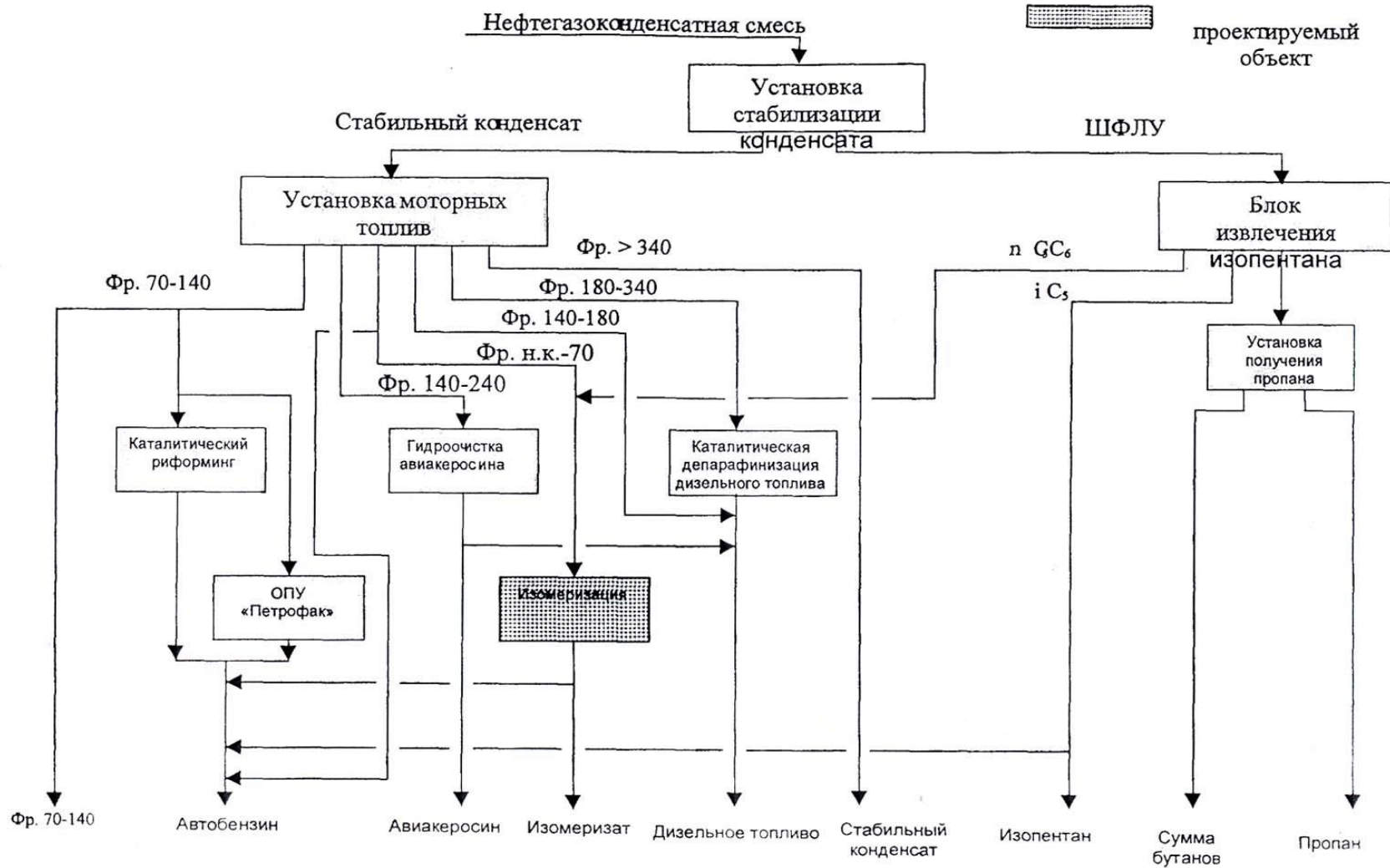


Рис. 5. Блок-схема Сургутского завода стабилизации конденсата

Товарная продукция завода:

- ШФЛУ,
- бензин автомобильный,
- дизельное топливо,
- пропан-бутан технический,
- бутан технический,
- изопентан

Перспективы развития

Для углубления переработки сырья и расширения номенклатуры вырабатываемой продукции на заводе завершается строительство установки каталитического риформинга с получением автобензинов А-76 и АИ-92, 93; строятся блоки гидроочистки и каталитической депарафинизации дизельной фракции для получения дизельного топлива зимней и арктической марок, блок гидроочистки реактивного топлива, а также блок предварительной очистки сырья каталитического риформинга. На заводе остро стоит проблема рационального использования тяжелого остатка.

Для решения поставленных задач необходимо внедрение новых процессов, таких как изомеризация, получение сырья для химической переработки, переработка тяжелых остатков и др. Внедрение новых технологических процессов, главным образом вторичных, позволит увеличить глубину переработки конденсата, сохранить конкурентоспособность выпускаемой продукции и повысить рентабельность работы завода. Рассматривается также вопрос о создании производств по выпуску полимерной продукции и присадки к бензинам МТБЭ.

Эксплуатация газоперерабатывающих заводов имеет ряд особенностей:

- изменяются объемы переработки сырья в зависимости от периода разработки месторождения, а зачастую и от времени года,
- постоянно изменяется состав сырья, поступающего на переработку,
- изменяются давление и температура сырья,
- изменяются количество и состав примесей, поступающих с сырьем в процессе разработки месторождений.

Все эти особенности создают трудности в выборе методов переработки природных газов и получения товарной продукции. Непрерывное изменение состава сырья в результате снижения пластового давления при длительной эксплуатации скважин неизбежно приводит к необходимости реконструкции как промысловых установок комплексной подготовки газа (УКПГ), так и основных процессов газоперерабатывающих заводов. Выбор этих методов определяется:

- сроком разработки месторождений (запасами газа),
- составом природного газа,
- потребностью народного хозяйства в различных компонентах продукции скважин,
- требованиями к товарным продуктам,

-требованиями к охране окружающей среды.

Глава 3 37

Таблица 3-7

10.3.Контроль знаний модуля 1_10

Контрольные вопросы

1. Дайте определение объекта и системы разработки нефтяного месторождения.
2. Укажите главные параметры, которыми характеризуется система разработки месторождения.
3. Изложите классификацию систем разработки месторождений.
4. Получите формулу, характеризующую взаимосвязь между темпами разработки от начальных извлекаемых запасов и остаточных извлекаемых запасов.
5. Дайте определение элемента разработки месторождения. Объясните схему элементов разработки для одно-, трех- и пятирядной, а также для пяти- и семиточечной схем расположения скважин

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Почему при разработке залежей необходимо максимально использовать естественную пластовую энергию?
2. Назовите источники пластовой энергии в залежах
3. Какие режимы используются при разработке нефтяных залежей?
4. Какие режимы используются при разработке газовых залежей?
5. Какие системы размещения эксплуатационных скважин применяют при разработке газовых залежей?
6. Какие вещества используют в качестве энергоносителя для искусственного поддержания пластовой энергии?
7. На какие стадии разделяют процесс разработки залежи?
8. Назовите характерные особенности стадий разработки залежи.
9. Какие используются методы обработки призабойных зон для повышения производительности эксплуатационных скважин?

Тема №18. Природные коллекторы нефти и газа (резервуарлары, коллекторы).
Понятие резервуары. Образование коллекторов нефтегазовых месторождений.
Ловушки нефти и газа

Ловушка – это часть природного резервуара, в которой, благодаря уравниваемости гидравлических сил, может происходить аккумуляция нефти и газа и образоваться их залежь.

Наиболее простой ловушкой является антиклинальный изгиб пластового резервуара. Основными параметрами такой ловушки являются: толщина коллектора, площадь (в контуре самой нижней замкнутой изогипсы) и высота,

измеряемая от кровли коллектора в своде складки до гидравлического замка ловушки.

Замок ловушки, или точка высачивания УВ – это гипсометрически наиболее глубокая часть экрана (покрышки), определяющая предельное заполнение ловушки нефтью.

Имеется множество классификаций ловушек, составленных с использованием разных принципов. Выделяются морфологические и генетические классификации, а также морфогенетические или генетико-морфологические классификации ловушек нефти и газа.

Генетические классификации широко используются³⁹ на начальных стадиях геологоразведочных работ (ГРР), то есть при прогнозировании ловушек в перспективных нефтегазоносных комплексах слабоизученных территорий.

Морфологические и морфогенетические классификации ловушек наибольшее значение имеют на стадии выявления ловушек и на стадии их подготовки к поисковому бурению. Знание морфологии ловушек здесь необходимо для определения рациональной сетки сейсморазведочных профилей, оптимального числа поисково-оценочных скважин и выбора рациональной системы их размещения.

Залежи нефти и газа, которые являются основными объектами поисково-разведочных и эксплуатационных работ, классифицируются по разным показателям. Важными из них являются генезис и форма элемента земной коры, в которых они находятся, то есть генезис и форма ловушки нефти и газа.

В природных резервуарах выделяется пять следующих генетических типов ловушек: структурный, литологический, стратиграфический, рифовый и гидродинамический. Первые четыре типа ловушек лежат в основе широко известной генетической классификации залежей нефти и газа А.А. Бакирова, в которой они представляют классы залежей.

Ловушки структурного типа (рис. 16) образуются в результате пликативных и дизъюнктивных тектонических деформаций горных пород, и разделяются на сводовые, или антиклинальные (рис. 16, а) и тектонически экранированные ловушки (рис. 16, б). Тектонически экранированные ловушки образуются как на антиклинальных структурах, так и на моноклиналях при наличии тектонических разрывов. Более правильно их следует называть дизъюнктивно экранированными, так как своды или антиклинали тоже представляют собой тектонические пликативные экраны на пути движения нефти и газа.

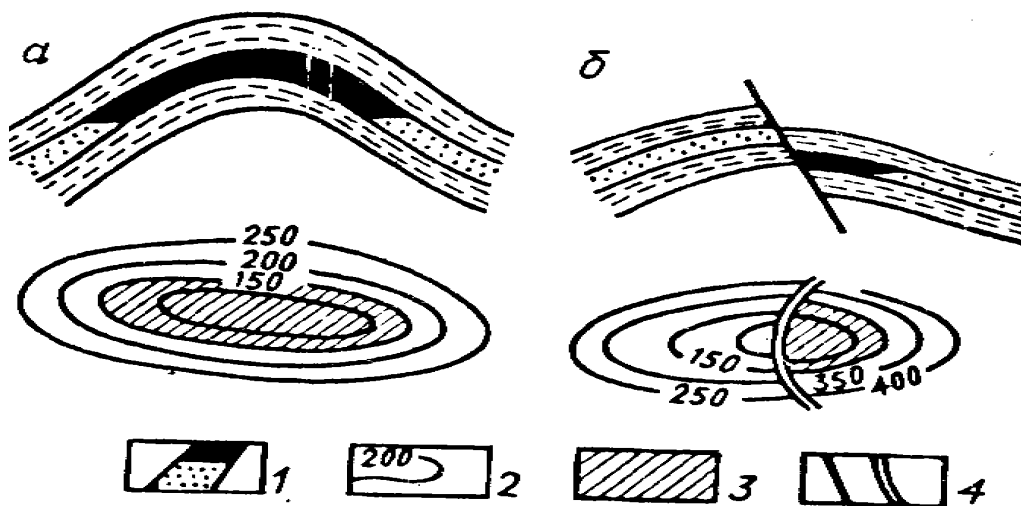


Рисунок 16 - Разрез и план сводовой (а) ловушки и дизъюнктивно (тектонически) экранированной (б) ловушки в пластовом резервуаре:

1 –пласт-коллектор с залежью; 2 – изогипсы кровли пласта-коллектора, м; 3 – залежь в плане; 4 – тектоническое разрывное нарушение

Ловушки литологического типа также разделяются на два типа - литологически ограниченный тип и литологически экранированный тип. Литологически ограниченные ловушки образуются в результате литологической изменчивости пород-коллекторов, когда порода-коллектор изолирована со всех сторон, например песчаная (алевролитовая) линза в глинах, или при появлении повышенной локальной трещиноватости горных пород. Поэтому в данном случае понятия «ловушка» и «ПР» совпадают (см. [рис. 15, г](#)).

Литологически экранированные ловушки образуются в результате выклинивания пород-коллекторов по восстанию слоев ([рис. 17](#)) или их фациального замещения одновозрастными слабопроницаемыми породами.

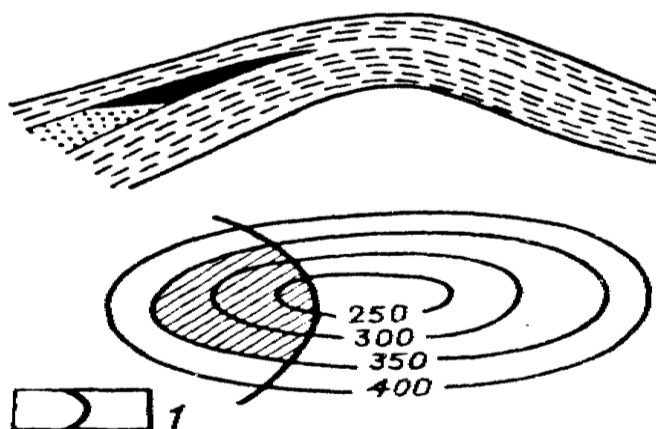


Рисунок 17 - Литологически экранированная ловушка:

1 – линия выклинивания пласта-коллектора

Следовательно, здесь породы-коллекторы экранируются слабопроницаемыми породами только по их восстанию. Ловушки этого типа являются полузамкнутыми и имеют гидродинамическую связь с пластовыми ПР.

Ловушки стратиграфического типа образуются в результате денудационного срезания пород-коллекторов во время восходящих тектонических движений и их несогласного перекрытия флюидоупорами во время нисходящих движений (рис. 18).

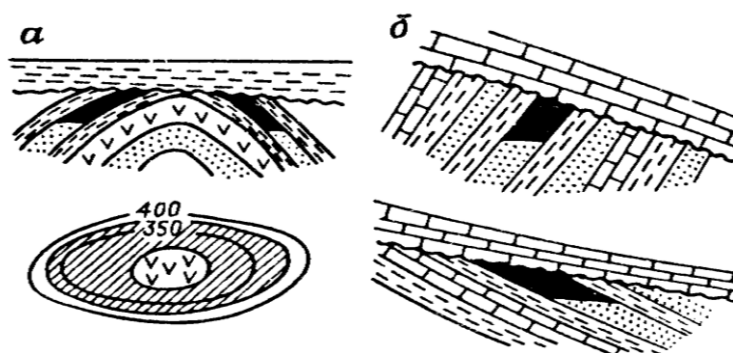


Рисунок 18 - Стратиграфически экранированные ловушки: а – в прицеводовой части антиклинальной структуры, б – на моноклинали (непроницаемые породы представлены известняками)

Ловушки рифового типа. Ловушки этого типа связаны с карбонатными породами и имеют большое значение в практике нефтегазопромысловых работ. З.А. Табасаранский в 1982 году относит их к литологическому типу ловушек, а в 1993 году к стратиграфическому типу. Учитывая особенности формирования рифовых ловушек, их следует выделять в самостоятельный тип, как это в общем и принято.

Рифовые ловушки связаны с различными рифовыми массивами и биогермными телами, которые образуются в результате отмирания организмов-рифостроителей: известковых водорослей, кораллов, мшанок, губок и других и последующего их перекрытия непроницаемыми породами. Если органогенная постройка не выходила на уровень морского волнения, то она называется биогермом (от греческого *bíos* - жизнь и *hérma* – подводная скала). Биогермы могут создавать ассоциации, или биогермные массивы, которые представляют собой группы сближенных биогермов.

При достижении биогермами уровня моря, они представляют собой подводные или надводные скалы. Активно разрушаясь под действием волн, биогермы превращаются в рифы. Это сложные геологические объекты, включающие в себя органогенную постройку вместе с продуктами её разрушения, а иногда - хемотропные и биохемотропные отложения. Морфологические типы рифовых ловушек показаны на рисунке 19.

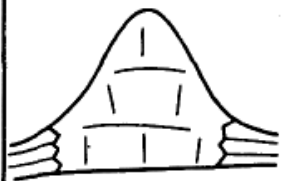
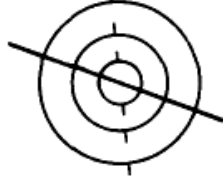
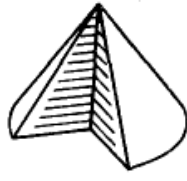
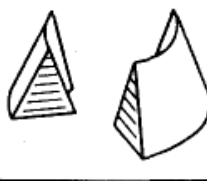
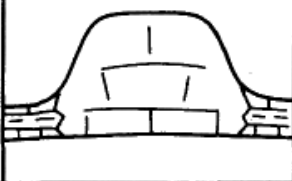
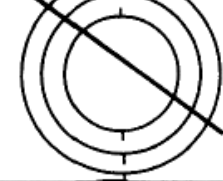
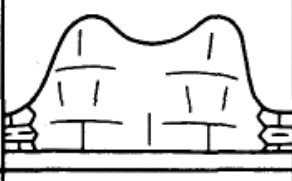
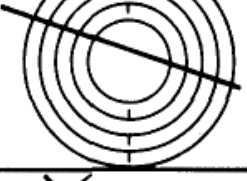
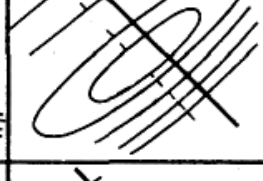
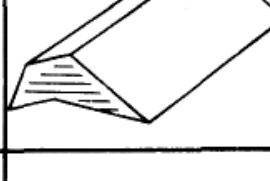
Группа	Симметричные					Система разведки
	Асимметричные		Собственные			
Тип	Симметричные					Многоствольная
Класс	Симметричные					
Профиль	План	Геометрическая аппроксимация	конусовидные			
			подковообразные			
			плосковершинные			
			атолловидные			
			плосковершинные удлиненные			
			рифовые, сложенные из складкообразных складок			
Профиль	План	Геометрическая аппроксимация	рифовый комплекс, изогнутый в антиклинальную складку			
			рифовый комплекс, изогнутый в синклинальную складку			

Рисунок 19 - Морфологическая классификация, строение и геометрическая аппроксимация рифогенных ловушек (по Г.А. Габриэлянцу, В.Г. Кузнецову и М.Б. Павлову)

Гидравлические (гидродинамические) ловушки образуются в результате гидродинамического напора встречного потока вод, оказывающего

противодавление на мигрирующие УВ. Большое значение в этом типе имеют капиллярное давление, гидрофобность и гидрофильность пород.

Фактически гидравлические ловушки и залежи нефти образуются в том случае, когда гидравлический напор, обычно совместно с капиллярным давлением, превышает гравитационную силу. Величина гравитационной силы p_g зависит от разницы плотности воды и нефти $\rho_v - \rho_n$, а также от высоты залежи H и синуса угла наклона пласта-коллектора $\sin \alpha$, по которому идёт миграция нефти:

$$p_g = gH(\rho_v - \rho_n) \sin \alpha$$

43

В генетической классификации ловушек Н.А. Еременко (1968) выделено пять типов ловушек:

- 1) ловушки складчатых областей;
- 2) ловушки разрывных дислокаций;
- 3) ловушки стратиграфических несогласий;
- 4) ловушки литологические;
- 5) различные комбинации перечисленных типов.

Ловушки рифового, литологического, стратиграфического и гидродинамического типа обычно называют неструктурными, а совместно с тектонически экранированными ловушками на моноклиналях - неантиклинальными ловушками (НАЛ) или ловушками сложного экранирования.

В генетической классификации неантиклинальных ловушек Г.А. Габриэлянца выделяются две группы ловушек - литологические и стратиграфические. Литологическая группа делится на седиментационные и постседиментационные ловушки. В пределах седиментационных ловушек выделяются: структурно-седиментационные, аккумулятивные и эрозионно-аккумулятивные. При этом рифовые ловушки относятся к подгруппе седиментационных аккумулятивных ловушек в ранге типа.

В пределах постседиментационных ловушек выделяются: диагенетические, эпигенетические, химического выветривания, эрозионные и структурно-денудационные подгруппы ловушек.

Н.Б. Вассоевич предложил различать три основных морфологических типа ловушек: замкнутые, полужамкнутые и незамкнутые.

Под замкнутыми ловушками понимаются литологически ограниченные ловушки, под полужамкнутыми - литологически экранированные, то есть ловушки, связанные с выклиниванием или замещением пород-коллекторов непроницаемыми породами, а незамкнутые ловушки связаны со сводами антиклиналей.

В генетико-морфологической классификации В.Б. Оленина (табл. 14) ловушки разделены сначала по форме, а затем по генезису, поскольку форму он считал наиболее важным признаком.

Таблица 14. Классификация ловушек нефти и (или) газа (по В.Б.

Группа (по форме ловушки)	Подгруппа (по форме ловушки)	Вид (по генезису ловушки)
Изгибы	Сводовые изгибы	Изгибы бокового (продольного) сжатия Изгибы, образованные над ядром диапира Изгибы, образованные над разрывом
	Синклиналь- ные изгибы	Отраженные изгибы (изгибы поперечного сжатия)
Выступы		Биогенные выступы Эрозионные выступы Выступы, поднятые по ограничивающим разрывам
Ловушки экранированн я		Экранирования по разрыву Экранирования по поверхности несогласия Выклинивания Экранирования ядром диапира Экранирования жерлом грязевого вулкана Запечатывания асфальтом
Линзы и линзовидные ловушки		Седиментационные линзы Линзы тектонической трещиноватости Линзы выветривания

В этой классификации, например, биогенные выступы, то есть рифовые ловушки выступают в ранге вида в составе группы выступовых ловушек.

Анализ различных классификационных схем показывает, что структурные, литологические, рифовые и стратиграфические ловушки, так или иначе, находят отражение во всех схемах и являются основными и наиболее широко распространенными генетическими типами ловушек.

2.6.5 Нефтегазоносные комплексы

Нефтегазоносные комплексы (НГК) представляют собой комплексы пород осадочного чехла и верхней части фундамента нефтегазоносных провинций, имеющие относительно единые условия формирования и преобразования пород, ОВ и месторождений нефти и газа, а также единые гидродинамические условия.

НГК характеризуются следующими показателями:

- 1) литологическим составом и возрастом пород;
- 2) толщиной и площадью распространения (объемом);
- 3) соотношением коллекторов и флюидоупоров, нефтегазопроизводящих

и продуктивных пород;

4) гидрогеологическими условиями;

5) генетическими и морфологическими типами ловушек;

6) условиями залегания и закономерностями размещения залежей нефти и газа.

По литолого-стратиграфическому объёму НГК охватывают одну-две или три смежные формации или являются их частью.

Классификации нефтегазоносных комплексов. В 1969 году Э.А. Бакиров классифицировал НГК по генетическому и геотектоническому признакам. В основе генетического признака лежит характер⁴⁵ соотношения нефтепроизводящих и нефтесодержащих пород, а в основе геотектонического признака - характер пространственного распространения НГК.

По характеру соотношения нефтепроизводящих и нефтесодержащих пород или признаку первичной и вторичной нефтегазоносности НГК разделяются на первично-нефтегазоносные, вторично-нефтегазоносные и смешанные.

Первично-нефтегазоносные, или сингенетичные, НГК состоят из нефтегазопроизводящих пород, пород-коллекторов и перекрывающих их региональных флюидоупоров. Снизу такие комплексы изолированы покрывкой нижележащего регионального нефтегазоносного комплекса или породами фундамента.

Во вторично-нефтегазоносных, или эпигенетичных, НГК нефтегазопроизводящие породы отсутствуют, обладают малой продуктивностью или ещё не достигли главной зоны нефтеобразования. УВ поступают в них из сингенетичных комплексов в результате вертикальной миграции по проницаемым зонам. Масштаб нефтегазоносности эпигенетичных НГК находится в прямой зависимости от производящего потенциала нижележащего сингенетичного комплекса и экранирующих свойств его покрывки.

В смешанных, или эписингенетичных, НГК залежи содержат как сингенетичные УВ, так и УВ мигрировавшие из других комплексов.

По масштабам распространения НГК разделяются на региональные, субрегиональные, зональные и локальные. Региональные НГК принимаются в этой классификации в трактовке А.А. Бакирова, впервые выделившего их в 1959 году, как литолого-стратиграфические подразделения, содержащие скопления нефти и газа в пределах обширных территорий, соответствующих НГП или большим их частям. К субрегиональным НГК относятся комплексы пород, содержащие скопления нефти и газа только в пределах одной нефтегазоносной области какой-либо провинции. Комплекс пород, продуктивный в пределах зоны нефтегазонакопления, выделяется как зональный НГК. Локальные НГК продуктивны в пределах одного или нескольких месторождений, не связанных общими признаками.

Строение проницаемой части НГК. Проницаемая или внутренняя часть НГК по объёму соответствует водоносному комплексу ГГБ - проницаемой толще пород, заключённой между двумя региональными водоупорами

(покрышками). По внутреннему строению проницаемой части НГК можно разделить на четыре типа.

К первому типу относятся НГК, в которых основную часть разреза составляют гидродинамически связанные проницаемые породы. Внутри таких комплексов могут быть лишь локальные, бессистемно расположенные флюидоупоры. В комплексах этого типа крупные залежи нефти и газа, как правило, приурочены к кровле пород-коллекторов и связаны с массивными и массивно-пластовыми природными резервуарами.

Ко второму типу относятся НГК, в которых относительно выдержанные породы-коллекторы и флюидоупоры чередуются между собой.⁴⁶ Поэтому залежи нефти и газа здесь могут формироваться по всему разрезу комплекса в природных резервуарах пластового и пластово-массивного типа. Многопластовые месторождения относятся к сводовому и дизъюнктивно экранированному типам структурного класса, а также к литологически экранированному типу литологического класса. Количество продуктивных пластов в месторождении может достигать сорока и более.

К третьему типу относятся НГК, в составе которых преобладают непроницаемые породы. Здесь развиты литологически ограниченные природные резервуары и ловушки, которые приурочены к отдельным линзовидным телам проницаемых пород. Природные резервуары пластового типа имеют подчиненное положение. Залежи нефти и газа в таких комплексах могут быть встречены по всему разрезу НГК. Этот тип НГК широко распространён в дельтовых комплексах и отложениях материковых подножий (турбидитах).

К четвертому типу НГК относится особый тип сингенетичных комплексов, связанный с глинистыми породами типа баженитов и доманикитов, а также – с некоторыми карбонатными разностями пород. В этих НГК нефтегазопроизводящие породы одновременно являются и нефтегазосодержащими. Продуктивность НГК данного типа во многом связана с высоким содержанием ОВ и зонами новейшей тектонической активизации.

В пределах малоизученных территорий, а также в нижних частях разреза осадочного чехла старых НГП выделяют перспективно нефтегазоносные комплексы. Это части разреза, в которых скопления нефти и газа ещё не выявлены, но имеются фактические данные для их обнаружения – это наличие: пород-коллекторов; флюидоупоров; органического вещества в концентрациях, превышающих 0,1-0,2 % для карбонатных пород и 0,4-0,5 % для глинистых пород; пластовых температур, характерных для главной зоны нефтеобразования или главной зоны газообразования; тектонической дислоцированности комплекса; ловушек и других. Например, в Предкавказье, где большая часть осадочного чехла изучена относительно хорошо, таким перспективным НГК является палеозойский комплекс пород.

В настоящее время установлена региональная нефтегазоносность фундамента на всех континентах, исключая Антарктиду и в большинстве акваторий Земли. В связи с этим породы фундамента нефтегазоносных и перспективно нефтегазоносных провинций следует относить к перспективно

нефтегазоносным комплексам, независимо от представлений об образовании нефти и газа.

В разрезе нефтегазоносных провинций выделяется не менее двух региональных НГК. Их общая толщина, вместе с перекрывающим флюидоупором, обычно лежит в пределах от 2 до 4 км. Над верхним НГК, выше самого верхнего регионального флюидоупора, выделяется аконсервационная зона, в которой залежи нефти и газа уже не могут сформироваться из-за гидродинамической открытости разреза.

Многоэтажное распределение скоплений УВ в разрезе земной коры связано с периодичностью тектонического развития крупных геоструктурных элементов земной коры, их расслоенностью на породы-коллекторы, флюидоупоры и, соответственно, с периодичностью процессов накопления ОВ, нефтегазообразования и нефтегазонакопления.

Таким образом, для формирования и существования нефтегазоносных комплексов необходимы следующие важные условия:

- 1) относительное единство условий формирования и преобразования пород-коллекторов и флюидоупоров, ОВ, ловушек, нефтяных и газовых месторождений;
- 2) наличие единых главных источников УВ;
- 3) относительная гидродинамическая изолированность НГК и гидродинамическая взаимосвязь его проницаемой части;
- 4) определённая степень тектонической дислоцированности от которой зависит образование структурных ловушек и размещение залежей нефти и газа по разрезу и площади;
- 5) определённые палеотектонические и палеогеографические условия формирования, от которых зависит развитие ловушек литологического и стратиграфического типа.

Данные свойства позволяют использовать в пределах выявленных НГК единую методику поисково-разведочных работ и широко применять геологические аналогии.

2.6.6 Термобарические условия в природных резервуарах и нефтегазоносных комплексах

Давление является одним из основных источников энергии в природных резервуарах и нефтегазоносных комплексах и на этом основании является одним из основных факторов нефтегазообразования и нефтегазонакопления.

2.6.6.1 Горное и пластовое давление

Различают два основных вида давлений: горное и пластовое.

Горное давление - это давление, под которым находится горная порода в какой-либо точке литосферы Земли. Оно создается суммарным действием геостатического и геодинамического давления.

Геостатическое или литостатическое давление обусловлено весом горных

пород с насыщающими их флюидами в интервале от земной поверхности до точки измерения. В соответствии со средней плотностью осадочных пород, равной $2,31 \text{ г/см}^3$, градиент геостатического давления составляет $0,0231 \text{ МПа}$ на 1 м толщины пород.

Геодинамическое или геотектоническое давление связано с тектоническими процессами, вызывающими напряжения в горных породах, и имеет две составляющие: вертикальную и горизонтальную.

Пластовое давление - это давление, под которым находятся жидкости и газы, заполняющие поровое пространство пород-коллекторов. Пластовое давление определяет силу, движущую флюиды в природных резервуарах и является важным параметром, характеризующим энергетический потенциал залежей нефти и газа в недрах, а также определяет их фазовое состояние и состав.

Вода в пласте может находиться в статических и динамических условиях, то есть быть подвижной или неподвижной, но в обоих случаях наряду с понятием «пластовое давление», как синоним, используют и другое понятие: «гидростатическое давление».

Гидростатическое давление определяется весом столба неподвижной жидкости высотой от точки измерения до поверхности жидкости или пьезометрической поверхности.

Пьезометрическая (напорная или потенциометрическая) поверхность представляет собой поверхность равновесия, на которой устанавливаются уровни подземных вод в различных скважинах, вскрывших один и тот же водоносный горизонт. В статических условиях пьезометрическая поверхность имеет горизонтальное положение, а в динамических условиях – наклонное. Наклон указывает на направление движения вод от области питания к области разгрузки.

Для приблизительных расчетов, когда не известен характер изменения плотности флюидов по вертикали, используется величина условно гидростатического давления. Это - пластовое давление равно весу воображаемого столба пресной воды с плотностью 1 г/см^3 и высотой от точки залегания исследуемого пласта до земной поверхности (устья проектируемой скважины). Положение пьезометрической поверхности при этом не учитывается.

Вертикальный градиент условно гидростатического давления (при плотности воды 1 г/см^3) равен $0,01 \text{ МПа/м}$. Фактически значение градиента пластового давления может достигать $0,013 \text{ МПа/м}$.

В природе существуют инфильтрационные и элизионные гидродинамические системы. В инфильтрационных системах источником питания и создания напора являются воды земной поверхности, фильтрующиеся в недра под действием силы тяжести, то есть напор в них образуется под действием гидростатической нагрузки этих вод.

Инфильтрационные системы могут находиться в двух состояниях: статическом и динамическом. В статических инфильтрационных системах нет области разгрузки вод, поэтому их движение в пласте отсутствует и

пьезометрическая поверхность расположена горизонтально на уровне области питания (рис. 20, пласт I). Однако чаще подземные воды имеют область разгрузки и поэтому находятся в динамическом состоянии. Области разгрузки вод служат области связи ПР с дневной поверхностью: выходы пласта на земную поверхность или в акваторию (рис. 20, пласт II), пересечение пласта разрывным нарушением, работа эксплуатационных скважин. В таких случаях пьезометрическая поверхность наклонена в направлении движения пластовых вод. Её положение определяется линией, соединяющей точки выхода водоносного пласта на земную поверхность в областях питания и разгрузки вод (рис. 20, пласт II). Таким образом, при наличии движения вод, устанавливается гидродинамическое пластовое давление.



Рисунок 20 – Схема распределения приведенных давлений (Π) при горизонтальном и наклонном положении пьезометрической поверхности в инфильтрационных системах (по З.А. Табасаранскому; 1982)

Для определения величины напора подземных вод или определения наклона пьезометрической поверхности М.А. Жданов в 1933 году предложил использовать приведенные или пьезометрические давления, которые рассчитываются от какого-либо уровня приведения – уровня моря, водонефтяного контакта, или от какой-либо условной горизонтальной поверхности до пьезометрической поверхности данного пласта (см. рис. 20, условная поверхность). Приведенные давления в одних и тех же скважинах по разным поверхностям сравнения отличаются друг от друга, но перепады давлений, определяющие величину напора и направления движения жидкостей в пласте, остаются неизменными.

На рисунке (см. рис. 20) видно, что приведенные давления (напоры) для пласта I во всех скважинах равны, поскольку пьезометрическая поверхность горизонтальна, а для пласта II они уменьшаются от скважины 1 к скважине 3, то есть по направлению движения подземных вод.

Во флюидоупорах природных резервуарах выделяется поровое давление. Поровое давление ($P_{\text{пор}}$) это давление, действующее на флюиды в поровом

пространстве пород, не обладающих эффективной пористостью и имеющих весьма низкую проницаемость. Поровое давление может расти и в пределе достигать значений литостатического давления. В этом случае аномально высокое поровое давление (АВП_{оД}) приводит к гидроразрыву пород, разрушению стенок скважин и прихвату бурового инструмента.

Однако аномально высокое давление может возникать и в породах, обладающих эффективной пористостью, то есть в породах-коллекторах.

Таким образом, пластовое давление обусловлено давлением флюидов заполняющих пустотное пространство породы. Оно определяет силу упругого сжатия флюидов, которая оказывает давление на вмещающие породы или их скелет. Следовательно, пластовое давление препятствует процессу сжатия пород под действием горного давления. Разность между горным P_g и пластовым $P_{пл}$ давлением показывает величину эффективного давления сжатия скелета горной породы или уплотняющего давления P_y :

$$P_y = P_g - P_{пл}.$$

Уплотняющее давление растет в породах-коллекторах при разработке нефтяных и газовых залежей. Иногда за счет этого коллектора теряют свою эффективную проницаемость.

2.6.6.2 Причины образования аномальных пластовых давлений

Кроме инфильтрационных гидродинамических систем, в природе существуют элизионные системы с внутренними источниками создания напора в коллекторах за счет разных источников. При этом в ПР образуются аномально высокие пластовые давления (АВПД), превышающие расчетные гидростатические давления в 1,3-2,3 раза и более. Значительно реже отмечаются аномальные низкие пластовые давления (АНПД), не достигающие расчетного гидростатического давления.

Формальной причиной существования аномальных давлений в ПР является несоответствие объемов флюидов объему пустотного пространства горных пород.

Аномально высокие пластовые давления. АВПД образуются при превышении количества поступающих флюидов в ПР над количеством уходящих флюидов. По существующим представлениям причины АВПД в ПР делятся на внутренние и внешние.

Одной из главных внутренних причин многие исследователи считают элизионные процессы при неравновесном, или заторможенном уплотнении глин.

Неравновесное уплотнение происходит в следующих случаях:

- 1) при накоплении значительных толщ глинистых осадков;
- 2) при небольшой толщине и проницаемости коллекторов, расслаивающих толщи глин;
- 3) при высокой скорости осадконакопления.

В этих случаях при уменьшении объёма системы за счёт увеличения геостатической нагрузки и компрессии седиментационная поровая вода, не успевает отжаться в коллекторы и начинает испытывать литостатическое давление. В результате в толще глин возникают АВПД. При высокой скорости осадконакопления даже хорошо проницаемые коллекторы не успевают пропустить всю поступающую воду из глин, поэтому в инфильтрационной гидродинамической системе развивается элизионный водонапорный режим, и она становится эксфильтрационной или элизионной.

Возникновению АВПД способствуют также дополнительные внутренние источники питания. Они связаны:

51

- 1) с преобразованием глинистых минералов на стадии катагенеза и, прежде всего это – дегидратация монтмориллонита и его превращение в гидрослюда;

- 2) с процессами дегидратации гипса и его превращением в ангидрит в пластах, заключенных среди каменной соли;

- 3) деполимеризацией ОВ и образованием нефти и газа, которое интенсивно протекает в главных зонах нефте- и газообразования.

Возникновению АВПД в замкнутой системе способствуют также:

- различные коэффициенты объемного расширения горных пород и насыщающих их флюидов. В результате увеличения пластовой температуры объем флюидов может возрасти в 40 раз и более, по сравнению с объемом пустотного пространства породы.

- вторичная перекристаллизация и цементация пород-коллекторов в процессе катагенеза, способствующая ухудшению ФЕС.

Внешние причины образования АВПД связаны с активной новейшей геодинамикой и межформационными вертикальными перетоками флюидов. Активная новейшая тектоника при всестороннем сжатии горных пород приводит к уменьшению объема пустотного пространства и соответственно к образованию АВПД.

Интенсивные новейшие поднятия гидродинамически закрытых природных резервуаров (ПР), сопровождаются денудацией горных пород, сокращением их разреза, и снижением литостатического и гидростатического давления. В результате пластовое давление в изолированных блоках ПР, унаследованное от больших глубин, будет аномально высоким.

Повышение пластового давления в относительно закрытых ПР связано также с поступлением флюидов из более глубоких горизонтов под давлением. Каналами для их проникновения служат тектонические разрывы, зоны повышенной трещиноватости, жерла грязевых вулканов, стенки соляных куполов и другие.

Большинство исследователей главными причинами формирования АВПД считают внутренние причины, особенно возникновение элизионных процессов в природных резервуарах, а также различные катагенетические процессы, вызванные ростом пластовых температур. Однако существуют и другие представления.

К основным процессам, приводящим к образованию АВПД К.А.

Аникиев, В.И. Дюнин, А.В. Корзун, Т. Голд и С. Сотер относят:

1) геодинамические процессы, и в первую очередь, проявляющиеся мгновенно (землетрясения);

2) гидротермальную деятельность и поступление газо-водяной смеси из глубоких горизонтов;

3) мощные локальные тепловые потоки.

Следует отметить, что последние два типа процессов являются следствием геодинамических процессов, которые отличаются не только своей масштабностью, но и большой повторяемостью во времени. А это имеет большое значение для поддержания АВПД. Например, в Монголо-Байкальской сейсмической зоне происходит до 1000 подземных толчков в год (2-3 в сутки). В Восточном Предкавказье регистрируется до 1000-1500 землетрясений в год различной интенсивности (в среднем 3-5 в сутки).

Таким образом, наблюдаемое в настоящее время в упруго деформируемой среде поле пластовых давлений является следствием постоянно меняющихся напряжений под действием тектонических сил и процессов, скорости которых сопоставимы и часто превышают скорости релаксации пластовых давлений. Изменение пластового давления во многих случаях регистрируется различными наблюдениями.

Аномально низкие пластовые давления встречаются на относительно небольших глубинах по долинам крупных рек, в областях развития многолетнемерзлых пород и в аридных условиях, когда область питания лежит на склонах или даже у подножий возвышенностей, а не на их водоразделах. В таких системах зоны АНПД находятся выше областей питания. Например, зоны АНПД существуют на Ставропольской возвышенности (Ставропольском своде), а также распространены в пределах Терского и Сунженского антиклинальных хребтов Терско-Каспийского прогиба. Образуются они и при интенсивном разуплотнении горных пород в результате неотектонических процессов.

Для количественной оценки степени отклонения фактических пластовых давлений от гидростатических используются коэффициенты аномальности пластового давления K_a , представляющие собой отношение фактического пластового давления P_ϕ к нормальному P_n или условному гидростатическому $P_{y.g.}$ давлению, рассчитанному для той же глубины:

$$K_a = P_\phi / P_n (y.g.).$$

Обычно аномальными считаются давления с коэффициентами аномальности более 1,3 (АВПД) и менее 0,8 (АНПД). За верхний предел АВПД принимается геостатическое давление, превышающее нормальное или условное гидростатическое давление в 2,3-3 раза. Давления, отличающиеся от нормального менее чем на 30 % и 20 % соответственно считаются повышенными и пониженными.

2.6.6.3 Геотермические условия в природных резервуарах и нефтегазоносных комплексах

Температура играет ведущую роль в формировании фазово-генетической зональности нефтегазообразования и вертикальной зональности нефте- и газонакопления. Фазово-генетическая зональность определяется палеотемпературами, существовавшими на этапе генерации УВ, а размещение скоплений нефти и газа в основном связано с современными температурами. Знание температуры необходимо также для изучения свойств пластовой нефти, газа и воды и при решении технических вопросов, связанных с тампонажем скважин, их перфорацией и других.

Температурное поле земной коры разделяется нейтральным или изотермическим слоем, на две совершенно разные по толщине и тепловому режиму зоны: верхнюю – гелиотермозону и нижнюю – геотермозону.

Нейтральный слой – это слой, в пределах которого прекращаются годовые сезонные колебания температуры, обусловленные климатическими причинами. В умеренных широтах с континентальным климатом нейтральный слой в среднем лежит на глубине 20-25 м.

Гелиотермозона расположена между земной поверхностью и нейтральным слоем. Её тепловой режим определяется сезонными колебаниями температуры под влиянием годовых изменений солнечной радиации.

В геотермозоне температура возрастает с глубиной, а тепловой режим определяется следующими параметрами: плотностью теплового потока, теплофизическими свойствами пород, геотермическим градиентом или его обратной величиной – геотермической ступенью и температурой.

Температура – это параметр, доступный для непосредственного измерения в скважинах или горных выработках после установления в них температурного равновесия. Результаты замеров температур используются для определения геотермической ступени и геотермического градиента, которые затем используются для характеристики температурных условий недр.

Геотермическая ступень это – вертикальный интервал в разрезе земной коры в метрах ниже зоны постоянной температуры, на котором температура горных пород повышается на 1 °С.

Величина геотермической ступени в разных тектонических областях и на различных глубинах неодинакова и колеблется в пределах от 5 до 150 м. Среднее её значение равно 33 м.

Геотермическая ступень K определяется по формуле:

$$K = \frac{(H - h)}{(T - t)},$$

где H – глубина замера температуры, м;

h – глубина слоя постоянной температуры, м;

T – температура на глубине H , °С;

t – среднегодовая температура воздуха на поверхности, °С.

Для более точной характеристики геотермической ступени и определения геотермического градиента необходимо иметь замеры температуры по всему стволу скважины.

Геотермический градиент это – прирост температуры в °С при углублении на каждые 100 м от зоны постоянной температуры. Он показывает интенсивность нарастания температуры с глубиной. Величина геотермического градиента Γ равна:

$$\Gamma = \frac{(T - t)}{H - h} = \frac{\Delta T}{\Delta H}.$$

Словарь терминов

54

Следовательно, геотермический градиент является величиной, обратной геотермической ступени.

Геотермический градиент зависит от геологического строения района, величины плотности теплового потока, теплофизических свойств пород, которые определяются их литологическими и петрографическими особенностями. Повышение теплопроводности пород ведет к снижению геотермического градиента и наоборот. Поэтому в разрезах, где преобладают менее теплопроводные глинистые породы он выше, чем в плотных соленосных и карбонатных породах. Значение геотермического градиента в разных районах и на разных глубинах меняется от 0,5 до 20 °С и более, а его среднее значение равно 3,3 °С.

Главными факторами, определяющими температурные условия недр, являются тепловой поток, который генерируется в верхней мантии Земли и теплопроводность горных пород.

Тепловой поток представляет собой количество теплоты, проходящее в единицу времени через изотермическую поверхность и выражается в ваттах (Вт) или килокалориях в час (1 Вт = 0,86 ккал/ч). Тепловой поток, отнесенный к единице площади изотермической поверхности, называется поверхностной плотностью теплового потока и выражается в Вт/м² или ккал/м²·ч. Основная формула геотермии имеет следующий вид:

$$q = \lambda \cdot \Delta T / \Delta H = \lambda \tau,$$

где q – плотность теплового потока, Вт/м²;

λ – теплопроводность горных пород, Вт/м·°С;

$\Delta T / \Delta H$ – геотермический градиент (τ), °С/м.

В данном выражении теплопроводность можно заменить её обратной величиной, называемой удельным тепловым сопротивлением ξ , которое характеризует сопротивление пород передаче тепла, тогда основная формула геотермии примет вид: $q = \tau / \xi$.

Глубинный тепловой поток состоит из кондуктивного и конвективного тепломассопереноса. Кондуктивный тепломассоперенос осуществляется посредством теплопроводности горных пород, а конвективный тепломассопереносом - посредством магматизма, мантийного диапиризма,

дегазации недр и гидротерм. При том до 20 % тепла добавляется к глубинному тепловому потоку, которое образуется за счет естественной радиоактивности глинистых отложений. Большое количество тепла образуется при проявлении новейшего тектогенеза, современной геодинамики литосферы и при гравитационном уплотнении осадочных пород.

В верхних горизонтах осадочного чехла глубинный тепловой поток под действием целого ряда факторов искажается. Среди них выделяются следующие факторы.

1. Геотектонический фактор. Его роль проявляется в том, что с увеличением возраста тектонических структур земной коры плотность теплового потока уменьшается.

2. Структурный фактор. В пределах куполовидных поднятий и антиклиналей, особенно с большими углами наклона пород, плотность теплового потока на 5-20 % выше по сравнению со смежными синклиналями. Данный эффект объясняется лучшей теплопроводностью пород по напластованию слоев, чем перпендикулярно к земной поверхности.

3. Гидрогеологический фактор. Его роль проявляется за счет высокой миграционной способности и теплопроводности воды. В зонах активного водообмена за счет гидрогеологического фактора может происходить изменение величины теплового поля в среднем на 25 %. В условиях затрудненного водообмена, с которыми обычно связаны скопления нефти и газа, влияние этого фактора практически не ощутимо.

4. Седиментационный фактор. В седиментационных бассейнах часть тепла идет на нагревание осадков. Величина искажения теплового потока здесь зависит от скорости и времени осадконакопления и теплофизических свойств формирующихся пород. В областях интенсивного осадконакопления, в том числе в передовых прогибах альпийских подвижных поясов тепловой поток снижается от 15-20 до 30 %.

5. Денудационный фактор оказывает противоположное действие седиментационному фактору, то есть приводит к повышению теплового потока. Связан он с подъемом тектонических структур, который сопровождается денудацией горных пород.

6. Геоморфологический фактор. В пределах отрицательных форм рельефа тепловой поток выше, по сравнению с положительными смежными структурами. Однако искажение теплового поля за счет рельефа составляет от 3 до 8 % и ощутимо только на глубинах от 100 до 300 м от земной поверхности.

7. Теплофизический фактор, или теплопроводность пород. Теплопроводность является важнейшим показателем теплофизических свойств горных пород. Она определяет количество тепла, проходящее в единицу времени через единицу площади при падении температуры в 1 °С на единицу длины и обуславливает кондуктивную теплопередачу и распределение тепла в земной коре.

Теплофизические свойства осадочных пород определяются их вещественным составом, структурой, текстурой, плотностью, типом насыщающего флюида и количеством ОВ. Минимальной теплопроводностью

среди осадочных пород обладают угли и сланцы, а максимальной – плотные карбонатные породы и эвапориты. В порядке возрастания теплопроводности горные породы распределяются следующим образом: угли – глины – песчаники – известняки – доломиты – каменная соль – метаморфические породы – магматические породы.

2.6.7 Контроль знаний модуля 1_6

Словарь терминов

56

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите виды пустотного пространства?
2. Охарактеризуйте общую, открытую и эффективную пористость?
3. От чего зависит величина пористости?
4. Почему пористость неуплотненных песков и глин может быть одинакова или даже выше у глин?
5. Почему при высокой пористости глины имеют весьма низкую проницаемость?
6. Каков нижний предел пористости пород-коллекторов?
7. Каков нижний предел проницаемости пород-коллекторов?
8. Какая пористость принимается во внимание при промышленной оценке нефтегазонасыщенных коллекторов?
9. Какие поры считаются неэффективными?
10. Какое влияние оказывает трещиноватость на емкостно-фильтрационные свойства коллекторов?
11. Какую размерность имеет коэффициент проницаемости в Международной системе СИ, и что он отражает?
12. Назовите виды проницаемости?
13. По каким признакам классифицируются породы-коллекторы?
14. Назовите главные группы коллекторов нефти и газа по вещественному (литологическому) составу.
15. Почему карбонатные коллекторы часто называют трещинными?
16. Почему терригенные коллекторы называют гранулярными?
17. Как и почему изменяются фильтрационно-емкостные свойства пород с глубиной их залегания?
18. Какие породы считаются надёжными флюидоупорами?
19. Назовите факторы, определяющие экранирующие свойства флюидоупоров.
20. Дайте определение природного резервуара.
21. Назовите характерные особенности основных типов природных резервуаров.
22. Что называется ловушкой нефти (газа)?
23. Перечислите генетические типы ловушек.
24. Какие типы ловушек относятся к неструктурным?

25. Назовите показатели, характеризующие НГК
26. Назовите состав нефтегазоносных комплексов (НГК)?
27. Чем обеспечивается единство условий формирования и существования скоплений нефти и газа в НГК?
28. По каким признакам классифицируются НГК?
29. Чем отличаются сингенетичные НГК от эпигенетичных?
30. О чем говорит горизонтальное положение пьезометрической поверхности водоносного пласта?
31. В каких случаях устье скважины будет лежать на пьезометрической поверхности, выше неё, ниже её?
32. В каких случаях флюиды испытывают горное давление?
33. Какие пластовые давления называются аномально высокими (АВПД), аномально низкими (АНПД)?
34. Назовите причины образования АВПД, АНПД?
35. Что называется коэффициентом аномальности пластовых давлений?
36. Какими факторами определяются геотермические условия недр любого конкретного региона?
37. Какие параметры (показатели) используются для характеристики температурных условий недр?
38. Какие показатели используются для приблизительной оценки температурных условий недр?
39. Как влияет теплопроводность пород на величину геотермического градиента?

57

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

ПОРОДЫ-КОЛЛЕКТОРЫ И ФЛЮИДОУПОРЫ

- Пористость пород определяется в:
 - 1) дарси
 - 2) мкм^2
 - 3) процентах
- Эффективная пористость горной породы это:
 - 1) все пустоты горной породы
 - 2) совокупность сообщающихся между собой пустот
 - 3) совокупность пустот участвующие в процессе фильтрации
 - 4) совокупность пустот не сообщающихся между собой
- Величина пористости пород не зависит от:
 - 1) формы зерен
 - 2) степени окатанности зерен
 - 3) формы укладки зерен
 - 4) размера зерен
 - 5) наличия цемента
 - 6) степени отсортированности зерен
- Появление трещин оказывает следующее влияние на коллекторские свойства пород:
 - 1) резко увеличивает пустотность

- 2) резко увеличивает проницаемость
- 3) одновременно увеличивает емкость и фильтрацию
5. Какую размерность имеет коэффициент проницаемости в системе СИ?
 - 1) процент
 - 2) м^2
 - 3) мкм^3
 - 4) дарси
6. Коэффициент проницаемости отражает:
 - 1) общую площадь сечения пустот
 - 2) расход жидкости через общую площадь сечения пустот
 - 3) структуру пустотного пространства
7. Главными группами коллекторов, в которых сосредоточены основные запасы нефти и газа являются две следующие: 58
 - а) эффузивные
 - б) терригенные
 - в) вулканогенно-осадочные
 - г) глинистые
 - д) интрузивные и метаморфические
 - е) карбонатные
8. Как изменяются фильтрационно-ёмкостные свойства осадочных пород при погружении на большие глубины?
 - 1) постоянно ухудшаются за счет уплотнения пород
 - 2) зоны ухудшения (уплотнения) чередуются зонами улучшения (разуплотнения)
 - 3) ухудшаются, а затем после критической глубины гравитационного уплотнения улучшаются
9. Наиболее надежными флюидоупорами являются следующие два типа пород:
 - 1) глины
 - 2) известняки
 - 3) каменная соль
 - 4) ангидриты
 - 5) мергели
10. Основным объективным показателем флюидоупора является:
 - 1) литологический состав
 - 2) толщина
 - 3) величина проницаемость
 - 4) площадь распространения

ПРИРОДНЫЕ РЕЗЕРВУАРЫ И ЛОВУШКИ

1. Природный резервуар это:
 - 1) естественная емкость для нефти и газа, внутри которой возможна циркуляции флюидов
 - 2) естественная емкость, внутри которой происходит аккумуляция нефти и газа
 - 3) естественная емкость, содержащая группу залежей, контролируемых локальной структурой
2. Назовите три основных типа природных резервуаров:
 - 1) массивный
 - 2) пластовый
 - 3) литологически ограниченный
 - 4) рифовый
 - 5) баровый
 - 6) литологически экранированный
3. Назовите четыре характерные особенности природного резервуара массивного типа:
 - 1) проницаемые породы представлены большой толщей пород
 - 2) флюидоупор, ограничивающий коллектор резервуара снизу, может находиться на глубинах, не вскрытых бурением
 - 3) движение флюидов при формировании залежи происходит по

вертикали

- 4) движение флюидов при формировании залежи происходит по напластованию пород-коллекторов
- 5) при наличии залежи скважина может попасть во внутренний контур продуктивности и не вскрыть водонефтяной или газоводяной контакт
- 6) при наличии залежи водонефтяной- или газоводяной контакт может быть вскрыт любой скважиной, находящейся в контуре продуктивности
- 7) коллектор окружен непроницаемыми породами со всех сторон
- 8) является гидродинамически открытым

4. Назовите три характерные особенности природного резервуара пластового типа:

- 1) движение флюидов при формировании залежи происходит по напластованию пород-коллекторов
- 2) движение флюидов при формировании залежи происходит по вертикали
- 3) коллектор ограничен непроницаемыми породами в кровле и подошве
- 4) коллектор окружен непроницаемыми породами со всех сторон
- 5) толщина коллектора более или менее выдерживается на значительной площади
- 6) толщина и свойства коллектора резко изменчивы

5. В природных резервуарах литологически ограниченного типа существуют следующие гидродинамические условия:

- 1) гидродинамически открытые
- 2) гидродинамически полуоткрытые
- 3) гидродинамически закрытые

6. Ловушка нефти (газа) это:

- 1) естественная емкость для нефти и газа, внутри которой возможна циркуляции флюидов
- 2) часть природного резервуара, в которой, из-за уравновешенности гидравлических сил может происходить аккумуляция нефти и газа с образованием залежи
- 3) локальная структура, контролирующая залежь

7. Ловушки нефти и газа представлены следующими пятью генетическими типами:

1) структурным	2) литологическим	3) стратиграфическим
4) рифовыми	5) массивным	6) пластовым
7) гидродинамическим	8) приконтактным	9) висячим
10) сводовым	11) тектонически экранированным	

8. Структурный тип ловушек представлен следующими двумя видами:

1) сводовым (антиклинальным)	2) дизъюнктивно (тектонически) экранированным	
3) рифовым	4) пластовым	5) массивным

9. Ловушки литологического типа образуются в результате следующих трёх процессов:

- 1) выклинивания пород-коллекторов по восстановлению слоев
- 2) замещения пород-коллекторов вверх по восстановлению разновозрастными непроницаемыми породами
- 3) при образовании зон повышенной тектонической трещиноватости, седиментационных линз, линз выветривания с хорошими фильтрационно-ёмкостными свойствами внутри непроницаемых пород
- 4) в результате денудационного срезания пород-коллекторов и их несогласного перекрытия флюидоупорами
- 5) перекрытия рифовых тел флюидоупорами
- 6) тектонической деформации пород

60

10. Замок ловушки, это:

- 1) гипсометрически наиболее глубокая часть экрана (покрышки)
- 2) зона смыкания крыльев антиклинальной складки (свод складки)
- 3) наиболее приподнятая часть замка складки – гребень антиклинали

НЕФТЕГАЗОНОСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

1. Эпигенетические нефтегазоносные комплексы состоят из следующих двух составных элементов:

- 1) нефтегазопроизводящих пород
- 2) пород-коллекторов
- 3) флюидоупоров
- 4) природных резервуаров
- 5) ловушек
- 6) залежей нефти и газа

2. Единство условий формирования залежей нефти и газа в нефтегазоносных комплексах (НГК) обеспечивается следующим условием:

- а) относительной гидродинамической изолированностью НГК
- б) гидродинамической взаимосвязью всей проницаемой части НГК
- в) наличием регионального (субрегионального) флюидоупора
- г) наличием нефтегазопроизводящих пород

3. Нефтегазоносные комплексы классифицируются Э.А. Бакировым по следующим двум главным признакам:

- 1) первичной или вторичной нефтегазоносности
- 2) относительной гидродинамической изолированности НГК
- 3) характеру (площади) распространения и связи с разноранговыми тектоническими элементами
- 4) толщине перекрывающего флюидоупора
- 5) количеству продуктивных горизонтов

4. Сингенетические нефтегазоносные комплексы (НГК) отличаются от эпигенетических следующим главным условием:

- 1) наличием нефтегазопроизводящих пород
- 2) относительным единством условий формирования и преобразования пород, ОВ и залежей УВ
- 3) относительной гидродинамической изолированностью НГК
- 4) гидродинамической взаимосвязью всей проницаемой части НГК

5. Могут ли нефтегазоносные комплексы состоять только из нефтегазопроизводящих пород?

- 1) не могут
- 2) могут
- 3) могут при определенных условиях

ТЕРМОБАРИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ В ПРИРОДНЫХ РЕЗЕРВУАРАХ И НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ КОМПЛЕКСАХ

1. Величина пластового давления, соответствующего гидростатическому определяется:

- 1) весом столба неподвижной жидкости высотой от точки измерения до поверхности жидкости (пьезометрической поверхности)
- 3) разностью между горным давлением и пластовым давлением
- 2) весом столба воды плотностью 1 г/см^3 высотой от точки измерения до земной поверхности

61

2. Основными причинами образования аномально высоких пластовых давлений являются:

- 1) активные геодинамические процессы, в первую очередь проявляющиеся мгновенно
- 2) связь природных резервуаров с глубокими горизонтами
- 3) мощные локальные тепловые потоки
- 4) неравновесное, или быстрое, уплотнение больших толщ глин
- 5) дегидратация глинистых минералов на стадии катагенеза
- 6) катагенез ОВ
- 7) различные коэффициенты объемного расширения горных пород и насыщающих их флюидов
- 8) интенсивные новейшие поднятия

3. Главными факторами, определяющими температурные условия недр являются:

- 1) тепловой поток, генерируемый в верхней мантии Земли
- 2) динамокатагенез
- 3) теплопроводность горных пород
- 4) геотермический градиент
- 5) геотермическая ступень

4. Большое значение температурного фактора определяется его решающим влиянием на процессы:

- 1) катагенеза ОВ и генерации УВ
- 2) эмиграции УВ
- 3) миграции УВ и формирования залежей
- 4) метаморфизма нефтей
- 5) формирования состава УВ
- 6) формирования фазового состояния УВ
- 7) формирования физических свойств УВ

Практикум по геохимии природного газа

ПРАКТИКУМ ПО ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ НЕФТИ И ГАЗА

Изложены особенности состава множества природных нефтей и дано понятие о системе полнокомпонентной нефти. Разработан алгоритм классификации залежей нефти и газа по развернутой классификационной схеме. Показаны приемы графического построения залежей в простых ловушках различных генетических типов.

Практикум по геологии и геохимии нефти и газа разработан в соответствии с учебной программой для студентов Геологоразведочных факультетов нефтяных вузов.

Практикум включает методические разработки по четырем разделам (1. Свойства нефтей, 2. Углеводородный состав нефти, 3. Залежи нефти и газа, 4. Термобарические условия залежей) и упражнения.

ВВЕДЕНИЕ

Специалистам, ведущим поиски и разведку месторождений углеводородов, необходимы глубокие знания полезного ископаемого. Поэтому особое

внимание в учебном пособии уделяется сведениям о составе и свойствах природных нефтей и показателям, характеризующим нефть как сложную многокомпонентную систему.

Специальный раздел практикума посвящен особенностям строения залежей нефти и газа в простых ловушках различных генетических типов. Опыт преподавания показал необходимость разработки такой схемы классификации нефтегазовых залежей, в которой по определенному алгоритму учитывались бы и природный резервуар, и морфогенетический тип ловушек, и состав флюидов. Развивая идею применения морфогенетического признака для классификации ловушек и залежей, принадлежащую школе геологического факультета Московского университета, мы разработали и представили в учебном пособии развернутую классификационную табл. — таблицу, исключающую механическое запоминание названий залежей. Такая таблица дает возможность студентам самостоятельно и легко ориентироваться в строении не только простых, но и более сложных — комбинированных ловушек, часто встречающихся в природных условиях.

По каждому разделу практикума предложены упражнения и задания, выполнение которых поможет студентам ориентироваться в изучаемом материале и будет способствовать закреплению знаний. В упражнениях предусмотрены элементы самоконтроля.

Содержание учебного материала завершает словарь сокращений.

Автор выражает признательность А. Н. Гусевой, доценту кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых МГУ, и В. К. Шиманскому, заведующему лабораторией геохимии органического вещества ВНИГРИ, за полезные замечания при обсуждении рукописи, старшему преподавателю В. Б. Торговановой, совместно с которой написан второй параграф третьего раздела, а также В. В. Деньгиной и Г. В. Мерзляковой, сотрудникам кафедры геологии нефти и газа УИИ, за помощь в техническом оформлении рукописи.

1. ПОКАЗАТЕЛИ СОСТАВА И СВОЙСТВ НЕФТИ

1.1. Определение понятия «нефть»

Нефть по внешнему виду представляет собой бурую маслянистую жидкость с резким запахом. Нефти различных месторождений отличаются друг от друга по цвету, по консистенции и по другим признакам: они разнообразны по своему составу. Это природные многокомпонентные смеси жидких, твердых и газообразных углеводородов с неуглеводородными органическими соединениями. Каждая нефть, сущности, является уникальным неповторимым по составу веществом.

Нефть — система, состав и свойства которой взаимосвязаны. Система нефти нестабильна. В зависимости от геологической обстановки, в недрах и на поверхности, в ней изменяются структура и количественные соотношения компонентов. Изменения эти необратимы. В составе нефти отражена ее геологическая история.

1.2. Химический состав нефти

Исследование химического состава нефти начинается с ее разделения

на составные части (фракции и компоненты) Прежде всего из пластовой нефти извлекают попутные газы; стабилизированную нефть характеризуют по общим показателям; делят на фракции путем температурной разгонки и на компоненты — с помощью хроматографического метода. Затем изучают углеводородный состав каждой температурной и хроматографической фракции, используя комплекс разнообразных химических и физических методов анализа. Схема исследования нефти дана на рис. 1. Конечной

целью исследования было бы изучение индивидуального состава всех фракций и компонентов нефти на молекулярном уровне. Задача эта остается пока экспериментально недостижимой. Назвать все компоненты и указать содержание каждого из них хотя бы в одной разновидности нефти сегодня еще невозможно.

Для геохимической характеристики нефтей используют показатели, которые отражают главные свойства системы нефти и позволяют сопоставлять особенности различных нефтей. Такими показателями являются:

элементный состав — содержание в нефти элементов, образующих молекулы углеводородов и гетеросоединений;

фракционный состав — выход фракций, отбираемых при температурах кипения в процессе нагревания нефти;

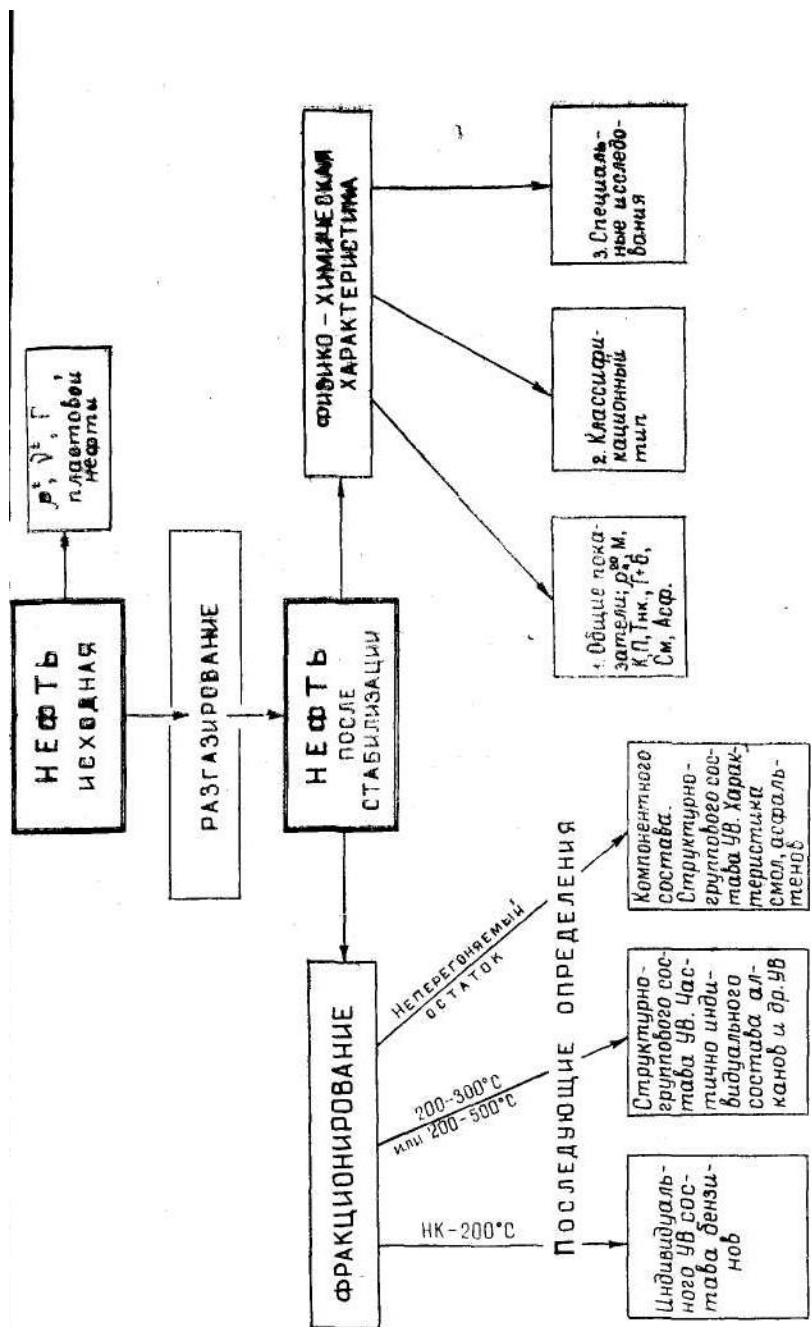


Рис. 1. Схема исследования нефти в геохимической лаборатории

-выделяемых по агрегатному состоянию и растворимости в органических растворителях;

Углеводородный состав — содержание индивидуальных углеводородов в нефти, а также углеводородных групп в отдельных ее фракциях, еще не изученных на молекулярном

Элементный состав. Все нефти состоят из пяти биогенных элементов: углерода (C), водорода (H), серы (S), азота (N) и кислорода (O). Содержание каждого элемента в различных нефтях изменяется незначительно: C — от 83 до 87%, H — от 11 до 14%, S, N, O; в сумме — от 1 до 3%, в сернистых нефтях содержание серы повышается иногда до 5-8%.

Данные элементного анализа показывают, что углеводороды составляют главную массу нефти, а неуглеводородные соединения играют подчиненную роль (за исключением высокосернистых нефтей). Углерод и водород образуют ряды углеводородов. Молекулы неуглеводородных соединений помимо углерода и водорода содержат единичные гетероатомы серы, азота, кислорода. Каждый весовой процент гетероэлементов связывает в молекулярных структурах, примерно, 10% углеводородных радикалов. Следовательно, 1% гетероатомов в элементном составе нефти означает наличие в ней около 10% неуглеводородных соединений. Так, например, нефть с 1% кислорода и 1% серы содержит до 20% неуглеводородных соединений.

Неуглеводородные соединения нефти делятся на две группы — простые и сложные. Простые гетероэлементные соединения содержат по одному гетероатому в молекуле и называются соответственно: сернистые, кислородные или азотистые. Сложные высокомолекулярные соединения с разными гетероатомами в одной молекуле (1—3 атома серы, 2 и более атомов кислорода) представляют собой смолы и асфальтены.

Нефть в условиях осадочного чехла теряет гетероэлементы. Они «уходят» в виде двуокиси углерода, воды, аммиака, серы и азота по мере преобразования нефти в систему с минимальным уровнем свободной энергии.

Фракционный состав. Температурное фракционирование (перегонка) — простейший способ разделения смеси на составные части. Температура кипения углеводородов одного гомологического ряда закономерно повышается с ростом молекулярной массы. При нагревании нефти фракции, выкипающие при разных температурах, могут быть легко отделены одна от другой. Выход фракций и температура начала кипения нефти ($T_{ик}$) характеризуют ее фракционный состав (табл. 1).

Перегонку от начала кипения до 300—350°C ведут при атмосферном давлении. В этом интервале выкипают светлые фракции, остальная часть нефти — остаток выше 300°C —

Таблица 1

Схема фракционного состава нефти

Температурные интервалы, °С	Группы фракций
$T_{\text{нк}} - 200$	Бензины
	Светлые фракции
200—300 (315)	Керосины
300—550	Масла
	Мазут
Неперегоняемый остаток	Гудрон

представляет собой мазут. Высокомолекулярные вещества мазута не выдерживают прямого нагрева выше 350°C . Во избежание их термического разложения (крекинга) мазут фракционируют в условиях вакуума при пониженной температуре. При этом получают технологические масла, температурные пределы которых, приведенные к атмосферным условиям, отвечают интервалу $300\text{—}550^{\circ}\text{C}$. Вакуумную разгонку ведут до прекращения кипения остатка, которое наступает около $475\text{—}550^{\circ}\text{C}$ (иногда выше). Неперегоняемый остаток составляет гудрон.

Температура начала кипения у разных нефтей колеблется в пределах $40\text{—}210^{\circ}\text{C}$. Содержание отдельных фракций также достаточно изменчиво (см. табл. 7).

Компонентный состав (или групповой состав нефти по терминологии ВНИГРИ) характеризует содержание компонентов, выделяемых из нефти по агрегатному состоянию и в процессе хроматографического разделения. Основные компоненты нефти: газы, бензины, масла, смолы и ас-фальтены. Дополнительно выделяют твердые парафины в составе масел.

Бензиновые фракции являются хорошим растворителем и обеспечивают устойчивое состояние в нефти всех ее компонентов. После удаления бензинов облегчается осаждение асфальтенов и последующее хроматографическое разделение мальтеновой фракции на масла и смолы.]Нейтральные молекулы углеводов (масла) почти не удерживаются пористым адсорбентом. Полярные гетероатомные молекулы смол прочно удерживаются силикагелем, вымываются позже углеводов и только более сильными растворителями.

Масла являются важнейшим неизменным компонентом каждой нефти и составляют от 25 до 75 % ее массы.

Масла компонентного состава — это углеводороды широкой хроматографической фракции, в которую входят углеводороды масляных дистиллатов и неперегоняемого остатка нефти. Из масел вымораживают твердые углеводороды — «парафины». Парафины в маслах составляют от 1 до 15—20%, но могут достигать и 40—50% в маслах высокопарафинистых нефтей.

В углеводородном составе масел заключена геохимическая информация о типе нефти и степени ее превращенности.

Смолы являются вторым после масел неперенным компонентом нефти. Содержание их в различных нефтях меняется значительно — от 1 до 30 % — но полного отсутствия смолистых веществ в нефти не бывает.

Асфальтены, в отличие от смол, в легких нефтях часто отсутствуют. Содержание асфальтенов в большинстве нефтей изменяется от 1 до 10 % и достигает 15—20 % в тяжелых нефтях (см. табл. 6).

В компонентном составе нефти сумма смол и асфальтенов не превышает 35%. Это принятый классификационный раздел. Более высокое их содержание характеризует мазуты [24].

Данные компонентного состава различных нефтей можно сопоставлять только при сохранении неизменной методики анализа. Цифровые значения округляют до целых процентов без десятых долей. В легких нефтях при практическом отсутствии асфальтенов их место при осаждении в процессе анализа занимают смолы. Поэтому содержание асфальтенов менее 0,5 % — признак отсутствия асфальтенов в данной нефти; величины более 0,5 округляют до 1,0%. Компонентные составы типичных разновидностей нефти приведены в табл. 6.

1.3. Полнокомпонентные и дериватные нефти

Данные компонентного и фракционного состава нефти позволяют ввести понятие о полнокомпонентной системе нефти (см. рис. 2).

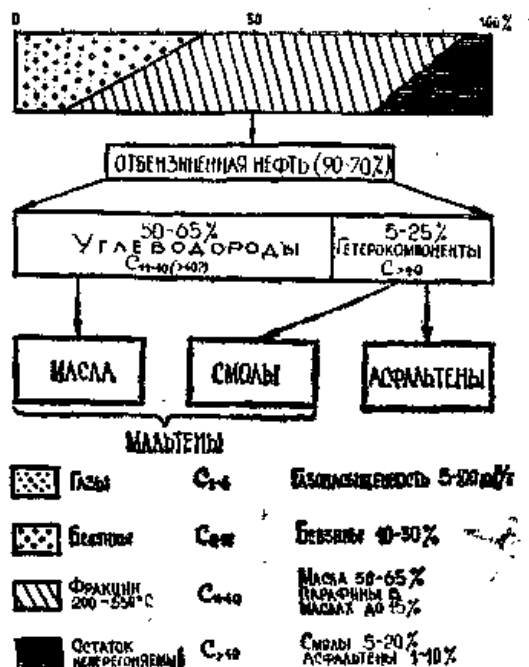


Рис. 2. Система полнокомпонентной нефти

Собственно нефтью следует называть только такую полнокомпонентную систему, в которой есть все фракции: бензины (до 200°C), дистилляты (200—550°C), неперегоняемый остаток и все компоненты: масла, парафины, смолы,

асфальтены. Полно-компонентность присуща только средним нефтям. Большое число природных нефтей — легкие и тяжелые — являются неполнокомпонентными дериватами. Отсутствие или очень низкая концентрация какой-либо составной части (например, бензина или попутных газов, твердых парафинов, смол и асфальтенов или гудрона) является признаком неполнокомпонентного дериватного флюида. Нефти: тяжелые безбензиновые, легкие без-асфальтеновые, высоко-ларафинистые с низким выходом бензина, фильтрованные и мальтено-вые — все это разновидности дериватных нефтей. Некоторые генетические связи полнокомпонентной системы и ее дериватов показаны на схеме рис. 3.

Понятие о полнокомпонентной или дериватной природе нефти имеет очень большое теоретическое и практическое значение. Оно раскрывает геологам и геохимикам геологическую историю нефти и промысловые ее особенности.

1.4. Показатели физических свойств нефти

Множество природных нефтей представляет собой непрерывные ряды, где каждый последующий член незначительно отличается по составу от предыдущего. В этом случае к показателям физических свойств нефти неприменимо понятие «физические константы», так как они не имеют постоянных значений. Все показатели, применяемые для характеристики нефтей, заключены в интервале «от—до». Например, плотность нефти от 0,80 до 0,97, вязкость от 0,2 до 2000 МПа • с, температура начала кипения нефти от 40 до 210°C и т. д.

Плотность нефти.

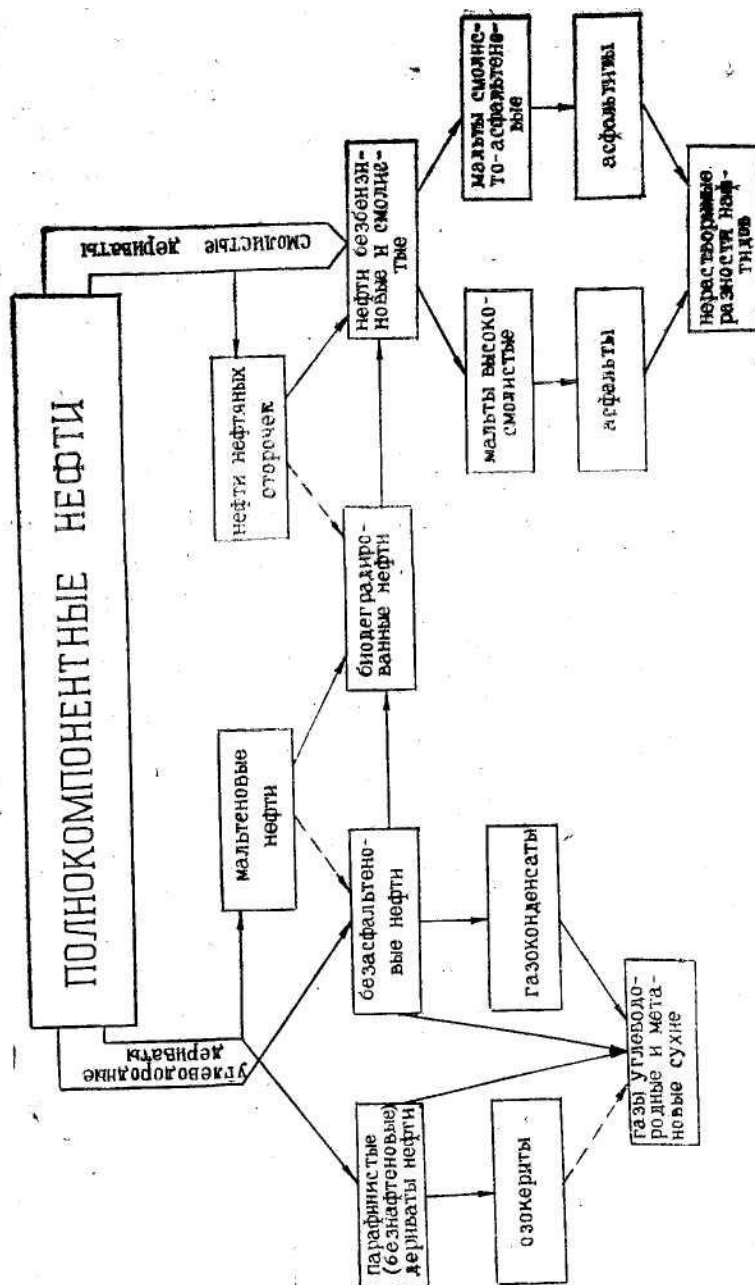


Рис. 3. Некоторые генетические связи полнокомпонентной нефти и ее дериватов

В геологии применяют безразмерные величины относительной плотности ρ_4^{20} (отношение массы вещества при 20°C к массе воды при 4°C). Верхний индекс показывает стандартную температуру $+20^\circ\text{C}$, принятую в нашей стране для проведения анализов нефти. В других странах стандартные анализы производят при $+15^\circ\text{C}$. Плотность нефти зависит от температуры, с увеличением ее значения плотность нефти уменьшается. В пластовых условиях нефть находится при температуре обычно более высокой, чем на поверхности. Привести нестандартное определение к значению плотности при 20°C позволяет формула $\rho_4^{20} = \rho_4^* - \alpha (20 - t)$. Поправочный коэффициент α составляет от 0,0005 до 0,0008 на каждый градус. Пример: при температуре $+15^\circ\text{C}$ получено $\rho_4^{15} = 0,8236$.

Находим $\rho_4^{20} = 0,8236 - 0,0008 (20 - 15) = 0,8196$.

Величины плотности нефти измеряют с точностью до десятитысячных долей (четыре значащие цифры после запятой). Для качественной характеристики нефти и при построении классификационных схем достаточно два — три дробных разряда. Третья цифра после запятой уже не рассматривается как точная граница, а служит скорее для округления второй значащей цифры.

Плотности большинства нефтей заключены в интервале от 0,80 до 0,97. Как правило, более низкие значения плотности характеризуют конденсаты, а более высокие — Мальты.

Плотность — самая распространенная характеристика нефти для суждения о ее составе и качестве в первом приближении. Практикуемое деление нефтей на легкие, средние и тяжелые соответствует условно принимаемым интервалам значения ρ_4^{20} .

Наши исследования показали, что средними нефтями можно считать только полно компонентные системы, а дериватные нефти — соответственно легкими и тяжелыми. Именно принципом полнокомпонентности обоснованы приведенные интервалы численных значений плотности:

легкие нефти	H_L	0,800—0,835
средние —»—	H_C	0,836—0,865
средние утяже-		
ленные —»—	H_{cy}	0,866—0,895
тяжелые —»—	H_T	выше 0,90 (или 0,896)

В большинстве своем разновидности легких, средних и тяжелых нефтей обладают плотностью согласно приведенным выше градациям. Однако подобие общих характеристик нефти еще не означает полного совпадения их составов, возможны исключения. Например, по величине плотности нефти 0,830 нельзя еще однозначно назвать ее легкой (плотность характеризует состав нефти лишь в первом (1) приближении). Следует рассмотреть и другие показатели: выход бензина, содержание асфальтенов, парафинов. При наличии асфальтенов более 1 % правильнее отнести нефть к средним полнокомпонентным. Отсутствие асфальтенов и низкое содержание серы подтвердят, что анализируемая проба представляет собой разновидность легкой нефти (см. рис. 14).

Вязкость нефти. Вязкость самых различных нефтей в пластовых условиях варьируется в небольших пределах (от 2 до 12 МПа • с) в отличие от вязкости дегазированных нефтей на поверхности земли. При извлечении нефти на поверхность вязкость повышается, особенно у тяжелых и высокопарафинистых нефтей. Парафинистые дериваты нефти на поверхности становятся настолько вязкими, что перестают течь.

Вязкость входит в число показателей, определяемых при изучении каждой пробы нефти. Знание вязкости необходимо для промысловой характеристики

нефти, для ее товарной оценки и при решении теоретических вопросов, связанных с миграцией нефти. В курсе основ геологии нефти и газа понятие вязкости используется мало. При геохимической характеристике нефти вязкость обычно не рассматривается.

Молекулярная масса. Молекулярная масса (M) многих нефтей заключена в пределах 250—300, что соответствует 10—15 атомам углерода в средней молекуле нефти. Показатель этот мало информативен в целом для нефти, т. е. для смеси разнообразных соединений с числом атомов углерода в молекуле от 1 до 100. Молекулярная масса нефтяных углеводородов изменяется от 16 до 500, у смол — от 500 до 1200, у асфальтенов — достигает нескольких тысяч.

На рис. 4 показано, как меняется молекулярная масса нефтяных фракций с различной температурой кипения. Для узких фракций это достаточно характерный показатель, который постоянно применяют и вводят в различные расчетные формулы для уточнения структурно-группового состава и идентификации индивидуальных углеводородов. При равной температуре кипения молекулярная масса у ароматических углеводородов меньше, чем у нафтеновых и метановых.

А. Ф. Добрянский [11] ввел своеобразный показатель — относительное число молекул в каждой фракции (зная ее выход и молекулярную массу) и предложил такую его интерпретацию: относительное число молекул в легких, средних и тяжелых фракциях является следствием геохимической превращенности нефти. Крупные молекулы дробятся на мелкие — на 2—3 части в малопревращенной нефти и на 4—5 — в глубокопревращенных нефтях. Так впервые было показано, что в процессе превращения нефти растет число мелких молекул и падает степень цикличности углеводородов.

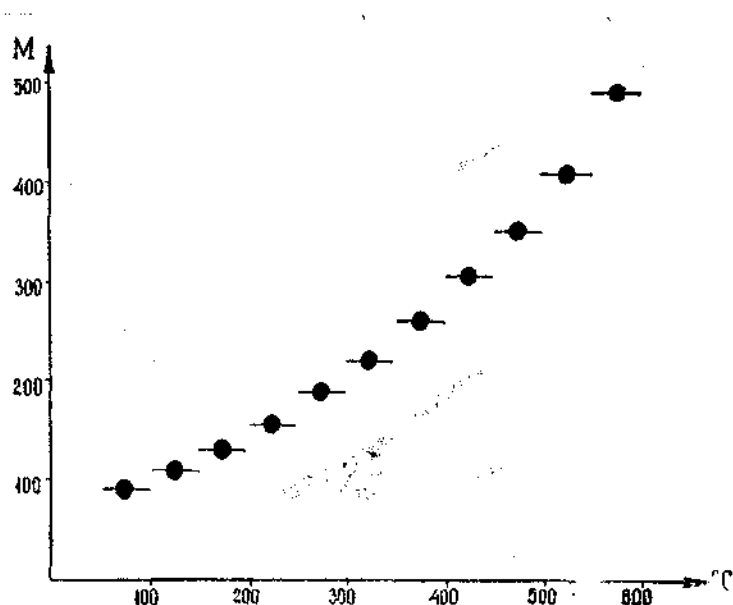


Рис. 4. Изменение молекулярной массы пятидесятиградусных фракций разгонки нефти (по А. Ф. Добрянскому)

Оптические свойства. Оптические свойства нефти широко используются при изучении химического состава нефти и для ее геохимической характеристики.

Современные физические методы позволяют исследовать различные оптические свойства нефти: цветность, светопоглощение, люминесценцию, оптическую активность, рефракцию и дисперсию и, наконец, спектры поглощения в ультрафиолетовой, видимой, и в инфракрасной частях спектра.

Цвет нефти. В составе нефти есть бесцветные, белые, светло- и темноокрашенные компоненты. Углеводороды в большинстве своем бесцветные (прозрачные) вещества, смолы — окрашены в желто-коричневые цвета, асфальтены — черные. Асфальтены и другие гетероатомные вещества придают нефти темный, бурый цвет. Легкие безасфальтеновые нефти остаются светлоокрашенными.

Оптическая плотность. Оптическую плотность характеризует коэффициент светопоглощения $K_{\text{сп}}$. Чем гуще окраска вещества, тем выше значения $K_{\text{сп}}$. Оптическая плотность нефти в видимой области спектра зависит в первую очередь от содержания асфальтенов, так как $K_{\text{сп}}$ асфальтенов, здесь очень высок, в сотни и тысячи раз больше, чем $K_{\text{сп}}$ смол и УВ. Коэффициент светопоглощения различных нефтей изменяется от 50 до 350 единиц (или несколько больше), а $K_{\text{сп}}$ асфальтенов измеряется тысячами единиц. Даже небольшие изменения концентрации асфальтенов в нефти вызывают значительные изменения величины светопоглощения. Благодаря этому $K_{\text{сп}}$ является самым чувствительным параметром к изменению состава нефти внутри залежи (более чувствительным, чем плотность) и используется как индикатор для контроля за разработкой залежи, например, за перемещением водонефтяного контакта, вблизи которого нефть обогащается асфальтенами, и для решения других промысловых задач.

Люминесценция. По цвету свечения судят о химическом составе вещества. Природа носителей люминесценции в отдельных нефтяных фракциях пока не вполне ясна, но само явление легко наблюдается и широко используется на практике. Характерная и интенсивная люминесценция свойственна полициклическим ароматическим углеводородам. Широкие фракции углеводородов (масла) обладают фиолетовым и голубым свечением, добавки смолистых веществ к углеводородам обуславливают желто-коричневые цвета люминесценции, добавки асфальтенов — коричнево-бурые цвета; асфальтены подавляют интенсивность свечения. Собственно асфальтены не обладают видимой люминесценцией и воспринимаются, как черные.

Способность нефти и битумоидов люминесцировать в растворах с очень большим разбавлением использована при создании массового поискового метода — люминесцентно-биту-минологического анализа. С его помощью обнаруживаются в горных породах даже следы нефти, оценивается содержание нефтепроявлений и их состав.

Оптическая активность. Нефти обладают оптической активностью. Они вращают плоскость поляризации светового луча на $1—7^\circ$ (обычно вправо). Из всех компонентов нефти это свойство присуще только полициклическим нафтенам, молекулы которых сохранили свою асимметричную структуру от биологических предшественников нефти — стероидов и холестерина.

Оптическая активность нефти рассматривается в связи с проблемой ее

происхождения. Известно, что неорганический синтез асимметричных структур дает рацемическую смесь — равное (строго одинаковое) количество право- и левовращающих форм (энантиоизомеров), так что в целом, в массе своей, вещество остается оптически нейтральным. Оптически активное соединение может быть получено либо из оптически активного исходного материала, либо при участии оптически активного вещества (растительные и животные организмы, бактерии). Поэтому оптическая активность нефтяных углеводов свидетельствует об их органической природе.

Оптическая активность нефти убывает по мере увеличения возраста вмещающих отложений и геохимической превращенности нефти.

Показатель преломления. Показатель преломления (коэффициент рефракции) играет роль надежной и легко измеряемой оптической константы индивидуальных органических соединений. Обозначается n_D° , где D — спектральная линия источника света (желтая линия в спектре натрия). Показатели преломления углеводов зависят от типа углеводов, их плотности и молекулярной массы. Различия заметны, по крайней мере, во втором знаке после запятой, при точности измерений 4-5 значащих цифр после запятой. Например, для молекулы из шести атомов углерода: у гекса^а на $n_D^\circ = 1,3749$, у циклогексана $n_D^\circ = 1,4262$, у бензола $n_D^\circ = 1,5011$.

Показатель преломления изменяется обратно пропорционально доле атомов водорода в структуре молекулы и пропорционально ее молекулярной массе, поэтому постоянно применяется при изучении группового состава углеводов в температурных и хроматографических фракциях. Накопленный экспериментальный материал позволил вывести ряд функциональных зависимостей, объединяющих свойства углеводов одного гомологического ряда (показатель преломления, плотность, молекулярная масса), на основании которых разработаны расчетные методы изучения структурно-группового состава нефтяных фракций, метод $n - d - M$ и др. Спектры поглощения. Важнейшую информацию о химической природе нефти и ее фракций дают спектры поглощения. Применение методов спектрального анализа основано на наличии у каждого органического соединения характерного спектра поглощения. Спектры поглощения в видимой области используются для качественного и количественного анализа металлоорганических комплексов — порфиринов. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области — для изучения индивидуального состава ароматических углеводов и степени конденсации бензольных колец. Поглощение в инфракрасной области спектра дает информацию о типе и количестве структурных групп, позволяет изучать структурно-групповой состав нефракционированной нефти, ее неуглеводородных компонентов — смол и асфальтенов, а также и широких углеводородных фракций.

Особое преимущество спектральных методов анализа состоит в том, что они применимы не только к нефтям, но и к органическому веществу пород.

1.5. Применение тригонограмм

Данные о составе трехкомпонентных смесей принято группировать на треугольной диаграмме — тригонограмме. График имеет форму равностороннего треугольника (рис. 5).

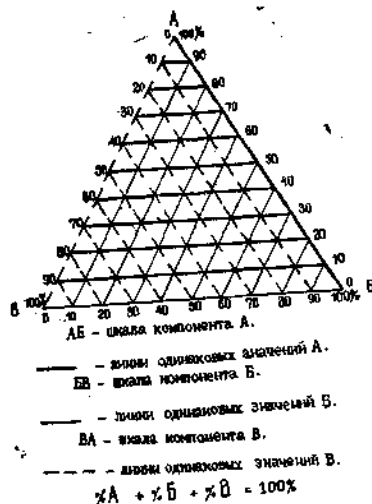


Рис. 5. Тригонограмма, координатная сетка

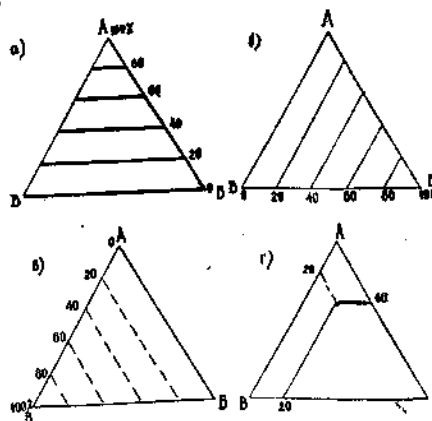


Рис. 6. Построение координатной сетки тригонограммы

Каждая его сторона представляет собой шкалу концентраций одного компонента от 100 % до 0 %. Положение любой точки на графике задано тремя координатами, сумма которых постоянна. А, Б, В — это условные наименования компонентов, фракций, элементов в составе анализируемых объектов.

Для применения на практике тригонограммы нужно отчетливо представлять себе и научиться отличать линии одинаковых концентраций каждого компонента смеси (рис. 6). Если в точке вершины А содержание компонента А равно 100%, то вдоль противоположной стороны треугольника расположены точки с нулевым его содержанием. Все линии равных концентраций компонента А (10, 20, 30% и т. д.) будут параллельны ВБ линии нулевой концентрации (или линии нулевых координат). Аналогично проведены координатные линии второго и третьего компонентов (рис. 6б, в). Для примера показано положение точки с координатами А = 60, Б = 20, В = 20 % (рис. 6г). Чтобы нанести на диаграмму эту точку по заданным координатам а, б, в, достаточно найти две ее координаты на шкале компонентов А и Б и провести координатные линии до их пересечения. Это и будет искомая точка. Третью координату не надо находить, ее значение составляет недостающая до 100 % разность.

При решении обратной задачи — определить координаты точки, заданной на графике, следует избегать ошибок, связанных с неправильным выбором отрезка координатной линии. Для определяемых координат точки на диаграмме (рис. 7) значением координаты компонента А будет величина а, но не б', значением координаты компонента Б будет б, но не в', значением координаты третьего компонента В будет величина в, но не а'. Обратная задача удобна для самопроверки: сумма правильно найденных координат всегда составляет 100%. Отклонение от ста покажет, что вместо

действительных значений (а, б, в) взяты другие величины

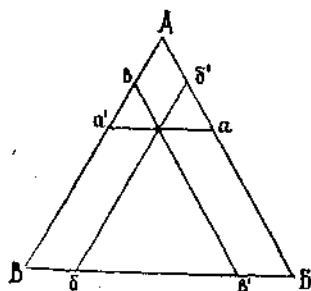


Рис. 7. Определение координат

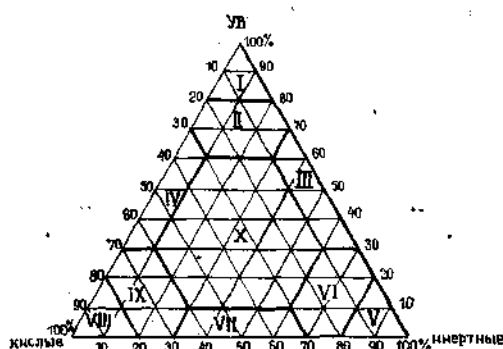


Рис. 8. Диаграмма состава природных газов

классификацией. I

Таблица 2 III

Название газа	Содержание компонентов, %		
	углеводороды	инертные (азот, аргон)	кислые CO ₂ , H ₂ S
I. Углеводородные	100—80	0—20	0—20
II. Углеводородно-азотно-углекислые	80—60	0—30	0—30
III. Углеводородно-азотные	30—70	30—70	0—10
IV. Углеводородно-углекислые и т. д.			

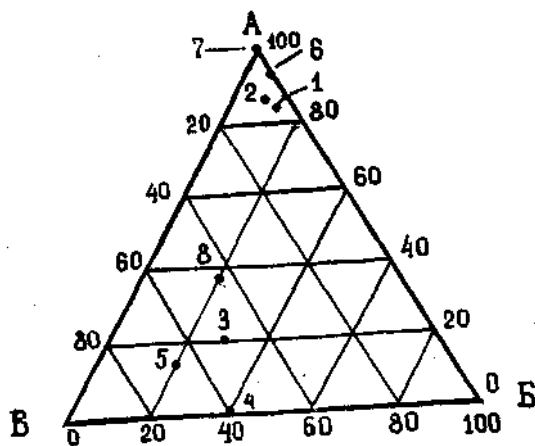


Рис. 9. Образец диаграммы для выполнения заданий. Номера точек см. в табл. 3

„ы * «ем. На рис. « -Г^Ы_п, ДГГ=к>ТГс^

числу типов природных газов по с ны числовые пределы состава газа только первых трех типов. Подобно этому заполните все остальные строки таблицы, прочитав на диаграмме состав газов следующих типов: V азотные, VI азотно-углеводородно-углекислые, VII азотно-углекислые, VIII углекислые, IX углекисло-углеводородно-азотные, X равномешанные.

Таблица 3

Образец записи данных для нанесения на тригонограмму

№ точки	Вещество	Состав	Координаты, %		
			А	Б	В
		Элементный	С	Н	S+N+O
1.	Нефть		85	14	1
2.	Тяжелая нефть		85	11	4
		Фракционный	Бензины	Керосины	Мазут
3.	Легкая нефть		30	30	40
4.	Тяжелая нефть		0	40	60
		Компонентный	Масла	Смолы	Асфальтены
5.	Нефть		75	20	5
6.	Газоконденсат		98	2	0
		Углеводородный	Алканы	Цикланы	Арены
7.	Метан		100	0	0
8.	Бензин		35	20	45

На треугольной диаграмме можно показать различные свойства нефти или газа: элементный, фракционный, компонентный или углеводородный составы и др. Когда в рассматриваемой характеристике число признаков больше трех, их группируют по трем координатам; во фракционном составе можно объединить несколько фракций, в элементном — распределить по трем координатам пять элементов и т. п.

В табл. 3 показаны порядок записи и координаты А, Б, В для различных характеристик нефти. Точки на рис. 9 имеют тот же порядковый номер, что и в табл. 3.

Практика проверки знаний показывает, что при поверхностном усвоении материала и незнании свойств и состава природных нефтей нередко допускаются ошибки при заполнении таблицы. Например, вносят в таблицу элементного состава, заполняя графу координаты: «бензин», «керосин», «мазут» — вместо «углерод», «водород», «гетероатомы», т. е. наименования фракций вместо элементов и т. п. Ошибки совершают также из-за незнания реальных цифровых значений содержания отдельных величин. Правильное заполнение таблицы и ориентирование в цифрах, примерно характеризующих тот или иной состав, возможны только при хорошем знании теоретического материала.

Следует твердо усвоить, что координаты элементного состава отвечают

содержанию в веществе элементов: углерода, водорода и гетероатомов; координаты фракционного состава— содержанию фракций температурной разгонки: бензина, керосина, мазута; координаты компонентного состава — масла, смолы и асфальтены, а координаты углеводородного состава представляют классы УВ— алканы, цикланы, арены.

Для самопроверки предлагается следующее задание:

Составить таблицу исходных данных и нанести
vi на тригонограмму

1. Фракционный состав легкой, средней и тяжелой нефти, метана, жирного газа, газоконденсата, мальты.

2. Компонентный состав легкой, средней и тяжелой нефти, мальты, асфальта, асфальтита, керита, антраксолита.

3. Элементный состав нефти, элементный состав основных фракций температурной разгонки; смол и асфальтенов; асфальта; торфа, бурого и каменного угля.

4. Углеводородный состав фракций температурной разгонки (100, 200, 500°C) различных нефтей. 1

Выбирая значения соответствующих координат, можно пользоваться данными табл. 4, 5, 6, 7, 8 и рис. 12 или любой справочной литературой

Таблица 4

Элементный состав нефтей, % [11]

Месторождение	Плотность	Углерод	Водород	Сера	Азот	Кислород
Коалинга	0,95	86,4	11,7	0,6	1,1	0,3
Чусовское	0,95	84,9	9,3	4,3	—	1,1
Ярегское	0,93	85,5	12,3	1,09	0,2	—
Балаханы	0,93	87,0	12,1	0,4	—	0,5
Балаханы	0,88	87,4	12,5	—	—	0,1
Туймазы	0,85	85,3	12,7	1,4	0,1	0,3
Ойль Спринг	0,83	83,6	13,4	0,6	—	2,4
Бельмонт	0,83	85,7	13,6	0,3	0,3	0,1
Пенсильвания	0,81	85,8	14,0	—	0,06	0,14

2,00
5,4
2,1
0,9
0,1
1,8
3,0
0,7
0,2

Таблица 5

Элементный состав каустобиолитов, % [26]

Вещество	Углерод	Водород	Сера	Азот	Кислород
Торф	57,4	6,1	0,2	1,5	34,7
Бурый уголь	71,6	5,4	0,4	1,6	20
Каменные угли	80—90	5	1—2	1,5	4—10
Антрацит	94,4	2,2	0,3	0,6	3,5
Нефти	84—87	12—14		0,1—5 (8)	
Мальты	83—85	11—12	0,5—2	0,4	1,7—2,6
Асфальты	82—83	11	0,5—2,0	0,5	1,5—5
Асфальтиты	79—80	8—10	0,4—7,0	0,7—1	6,3—7,8
Керит	84	7,6	1,5	1,3	5,2
Амтраксолит	91,7	2,6	3,2	1,0	2,5

Таблица 6

Характеристика основных разновидностей нефти

Разновидность	Плотность	Фракции, %			Компоненты, %		
		бензины	коро- сины	мазут	масла	смолы	асфаль- тены
Легкие	0,80—0,83	30—40	10—50	0—20	95—99	1—5	0
Средние	0,83—0,86	20—30	30—60	20—40	80—90	5—15	1—5
Утяжеленные	0,87—0,89	10—20	30—40	40—60	70—80	15—20	3—10
Тяжелые	≥ 0,90	0—10	20—30	> 60	65—70	15—30	5—20

21

Таблица? I

Фракционный состав нефтей

Тип нефти	Плотность	Т _{нк} °С	Выход фракций (%), кипящих до Т°С					
			100	200	300	550	остаток >550	
Тяжелая	Н _т	0,95	95	1	8	18	47	52
Тяжелая	Н _т	0,95	200	—	—	18	71	29
Средняя	Н _с	0,88	81	1	16	34	74	26
Средняя	Н _с	0,86	65	14	40	58	73	27
Легкая	Н _л	0,81	55	8	32	66	89	11
Конденсат	К	0,74	37	34	83	к/к 283°	—	—

Таблица 8

Компонентный состав нафтидов, % [26]

Разновидность	Масла	Смолы+Асфальтены	Карбены
Нефти	65—100	1—35	—
Мальты	40—65	35—60	—
Асфальты	25—40	60—75 (см/асф ≈ 1)	—
Асфальтиты	до 25	75 (см/асф < 1)	5—10
Кериты	следы	до 10	≥ 90
Антраксолиты	—	—	100

2. УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ 2.1.

Индивидуальные соединения и изомерия

Углеводороды (УВ) составляют «е менее 65 % массы нефти- обычно их содержание выше, в легких нефтях растающей молекулярной массой M^U возкгож»

Число атомов

С в молекуле 1, 2, 3, 4, 5, ... 10 ... 15 ... 20 ... 25 ... 40 ...

Число возмож-

ных изомеров 1, 1, 1, 2, 3, ... 75 ... 10^3 ... 10^5 ... 10^7 ... 10^{13} ...

В действительности оказалось, что лишь немногие из теоретически возможных изомеров обнаружены в нефтях и не все из присутствующих содержатся в равных количествах. В 1948 г. советский геохимик А. Ф. Добрянский [11] отме* тил: «...нам хорошо известен состав 8 % нефти, более или менее известен состав еще 8 %, ориентировочно — 67 % и о 17 %' мы ровно ничего не знаем». На протяжении последних десятилетий число индивидуальных соединений, определяемых в нефти, увеличивается благодаря исследованиям ученых разных стран. В 60-е гг. было идентифицировано 259 УВ, которые составили 40 % от массы исследуемого образца нефти, в 70-е гг. стало известно до 500 УВ, представляющих почти 80 % состава нефти. Этот список сейчас продлен до 600 соединений и будет еще пополняться.

Конечное число изомеров среди нефтяных УВ определяется несколькими факторами, но в первую очередь тем, что существует ограниченное число

структур в живых — растительных и животных организмах, из которых нефть образуется.

Разнообразие природных нефтей обусловлено главным образом различным содержанием одних и тех же соединений и их соотношениями в составе каждой нефти. При этом ведущую роль играет малое число — около двадцати — преобладающих (или «предоминирующих») углеводородов, каждый из которых содержится в количестве 1—3%, так что в сумме эти УВ могут составить более 30 % массы нефти.

Особое внимание в составе нефти привлекают так называемые «биологические метки» — УВ с характерным молекулярным скелетом, сохраняющим избирательные структуры биологического синтеза.

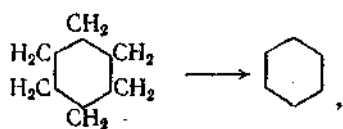
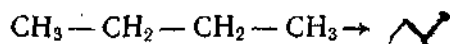
На уровне индивидуальных соединений изучены полностью только низкокипящие (низкомолекулярные) фракции нефти — газы и бензины — с числом атомов углерода в молекуле от 1 до 10 (C_{1-10}), частично изучены керосины-газойли (C_{11-17}) и некоторые УВ масляных фракций (C_{18-40}).

Фракции отбензиненной нефти изучают на уровне группового состава, масляные фракции — на уровне структурно-группового состава. К УВ неперегоняемого остатка нефти ($C_{>40}$) применим упрощенный структурно-групповой анализ.

2.2. Гомологические ряды углеводородов

Современные наименования УВ отвечают официальной женеvской номенклатуре, принятой в 1892 г. Ранее существовали две номенклатуры: тривиальная (историческая, случайная) и рациональная. Названия тривиальной номенклатуры давались случайно и не говорили о строении вещества. Например — болотный газ (метан). Названия рациональной структуры непомерно усложнялись по мере увеличения молекулярной цепи и числа колец в молекуле (диметилэтилметан и т. п.). Этим объясняется практика употребления нескольких названий для одного и того же органического соединения. Классы УВ и примеры структур основных представителей гомологических рядов УВ нефти приведены в табл. • 9. В этой таблице выделены классы УВ по женеvской номенклатуре, другие названия даны в скобках.

Далее в тексте приняты следующие обозначения: простая связь $C-C$ обозначена черточкой; атомы водорода в группах CH_2 и CH не обозначаются, о количестве их можно судить по оставшимся незамещенными связям четырехвалентного углерода; группа CH_3 показана на свободном конце связи —•. Цепи и кольца из групп CH_n ."



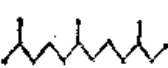
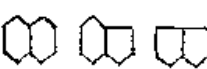
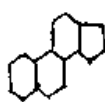
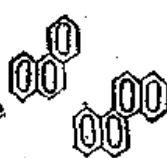
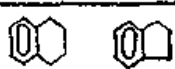
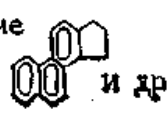
Утолщенные связи (или пунктир) поясняют объемное строение молекул.

Углеводородный состав нефти определяют три класса УВ — алканы, цикланы, арены. По строению углеродного скелета молекул они относятся к ациклическим (с незамкнутой углеродной цепью) и изоциклическим или карбоциклическим соединениям (атомы углерода образуют кольца — циклы).

Ациклическое строение присуще алканам, изоциклическое — цикланам и аренам. Цикланы представляют алициклические (алифатические, из групп CH_2) кольца, арены — ароматические (из групп CH). Установлены в нефтях и полициклические гибридные УВ — циклоарены,

Таблица \$

Номенклатура углеводородов нефти

Класс	Основные представители	Примеры структур
А л к а н ы (метановые, парафиновые УВ)	нормальные алканы	неразветвленные 
	изоалканы (в том числе изопренаны)	разветвленные 
		изопреноидные 
Ц и к л а н ы (нафтеновые, циклопарафино- вые, поли- метиленовые УВ)	циклогексаны	моноциклические 
	циклопентаны	бициклические 
		полициклические 
		мостиковые 
А р е н ы (ароматические УВ)	бензолы	моноциклические 
	нафталины и др	бициклические 
		полициклические 
Ц и к л а н о - а р е н ы (гибридные)	тетралины, инданы	бициклические 
	нафтофенантрены	полициклические  и др

Преобладающим классом УВ в большинстве нефтей являются нафтеновые (рис. 10). Метановые УВ представлены в газах и играют заметную роль в бензиновых фракциях; в высокотемпературных фракциях количество их невелико. Ароматические УВ широко представлены в легких и средних фракциях нефти. По мере увеличения молекулярной массы моноциклические нафтеновые и ароматические УВ замещаются полициклическими. В высококипящих фракциях нефти заметно растет доля гибридных УВ и неуглеводородных гетероциклических соединений.

Алканы C_nH_{n+2} ; Алканы в нефтях содержат от 1 до 40—45 атомов углерода (C_{1-45}); выявлены единичные соединения с большим числом атомов углерода — C_{50} , C_{60} , C_{80} —Чаще других встречаются соединения Q и C_{7-39} .

Более

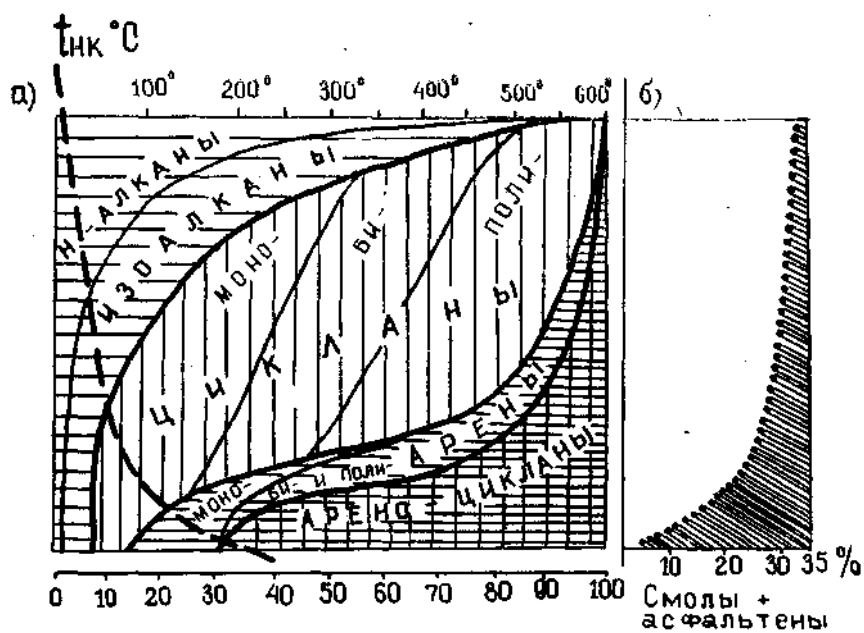


Рис.

углеводородного состава нефти: а) распределение углеводородов по температурным фракциям, б) рост смол и асфальтенов по мере утяжеления нефти редкими являются $C_{>36}$. Число гомологов с нормальной цепью невелико, изомерных гомологов значительно больше. Названия нормальных алканов, эмпирические формулы и температуры кипения УВ приведены в табл. 10 (знаком (*))—отмечены температуры, приведенные к нормальным условиям после вакуумной перегонки).

Таблица 10

Нормальные алканы					
Название	C_nH_{2n+2}	Т. кип., °C	Название	C_nH_{2n+2}	Т. кип., °C
Метан	CH_4	-161,5	Гексакозан	$C_{26}H_{54}$	410*
Этан	C_2H_6	-88,6	Гептакозан	$C_{27}H_{56}$	419*
Пропан	C_3H_8	-42,0	Октакозан	$C_{28}H_{58}$	428*
Бутан	C_4H_{10}	-0,5	Нонакозан	$C_{29}H_{60}$	437*
Пентан	C_5H_{12}	+36	Триаконтан	$C_{30}H_{62}$	446*
Гексан	C_6H_{14}	69	Унтриаконтан	$C_{31}H_{64}$	
Гептан	C_7H_{16}	98	Дотриаконтан	$C_{32}H_{66}$	463*
Октан	C_8H_{18}	125	Тритриаконтан	$C_{33}H_{68}$	471*
Нонан	C_9H_{20}	150	Гетратриаконтан	$C_{34}H_{70}$	478*
Декан	$C_{10}H_{22}$	173	Пентатриаконтан	$C_{35}H_{72}$	486*
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	196	Гексатриаконтан	$C_{36}H_{74}$	493*
Додекан	$C_{12}H_{26}$	215	Гептатриаконтан	$C_{37}H_{76}$	500*
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	234	Октатриаконтан	$C_{38}H_{78}$	513*
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	252	Нонатриаконтан	$C_{39}H_{80}$	520*
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	270	Тетракоктан	$C_{40}H_{82}$	
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	287			
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	306	Пентатетракоктан	$C_{45}H_{92}$	530*
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	318		CH	
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	330	Пентакоктан	$C_{50}H_{102}$	
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	345*			
Унэйкозан	$C_{21}H_{44}$	355*	Гексаконтан	$C_{60}H_{122}$	
Докозан	$C_{22}H_{46}$	367*			
Трикозан	$C_{23}H_{48}$	378*	Гептаконтан	$C_{70}H_{142}$	
Тетракозан	$C_{24}H_{50}$	389*			
Пентакозан	$C_{25}H_{52}$	399,7*	Гектан	$C_{100}H_{202}$	

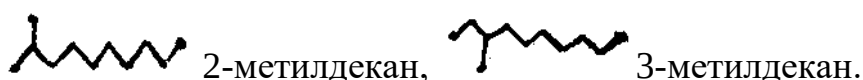
Изометаны Наименование и строение изометановых УВ
легко $C_n H_{2n+2}$ свое представить по аналогии с нормальными алканами.

С увеличением молекулярной массы изомеров их концентрация в нефти понижается. С увеличением числа заместителей концентрации изоалканов резко падают. Метилзамещенных больше, чем диметил- и триметилзамещенных.

Половина изометанов приходится на бензины (C_6 -ю) > одна треть — на керосины и легкий газойль (C_{10} - C_{12}), менее одной пятой принадлежит высокомолекулярным фракциям. В высококипящих фракциях метановые радикалы входят в состав гибридных молекул.

Наибольшее распространение в средних и высших фракциях нефти имеют изомеры с одним ответвлением у второго или третьего атома. Их называют «изоалканы» (2-метил-изомеры) и «антеизоалканы» (3-метил-изомеры):

изоалканантеизоалкан



Изопренаны $C_n H_{2n+2}$. Среди изометанов выделяются в особую группу изопреноидные УВ *. Они отличаются регулярным расположением заместителей в положении 2-, 6-, 10 и т. д., независимо от длины молекулярной цепи



В основе их структуры — группа (C_5H_8), «кирпичик» из пяти атомов углерода с ответвлением у второго атома.

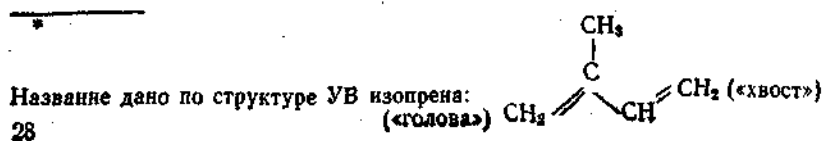
Изопренан с самой низкой молекулярной массой состоит

из девяти атомов углерода — 2,6-диметилгептан



Изопренаны нефти представлены следующими изомерами: C_{11-13} — 2, 6-диметилалканы; C_{14-18} — 2, 6, 10-триметил-алканы; C_{19-22} — 2, 6, 10, 14-тетраметилалканы.

Концентрации в нефтях отдельных изопренанов неодинаковы, обычно десятые доли процента, иногда до 2—3 %. Часто встречаются в высоких концентрациях изопренаны C_{15} , C_{16} , C_{18} . В наибольших концентрациях отмечены два изомера: пристан и фитан.



Цикланы $C_n H_{2n-p}$ ($p = 0, 2, 4, 6, \dots$). Нафтеновые

УВ в нефтях представлены двумя типами колец — пятичленными (циклопентаны) и шестичленными (циклогексаны), а также их комбинациями в полициклических молекулах. Достоверно определены УВ с числом колец от 2 до 5, предполагаются молекулы с десятью и более кольцами. Все они образуют несколько гомологических рядов: моно-, би-, три-, тетра- и полизамещенные соединения. Этим и определяется множественность изомеров цикланов по сравнению с изомерами алканов.

Цикланы составляют от 40 до 60—70 % массы нефти и преобладают в подавляющем большинстве природных нефтей (за исключением высокопарафиновых дериватов — «без-

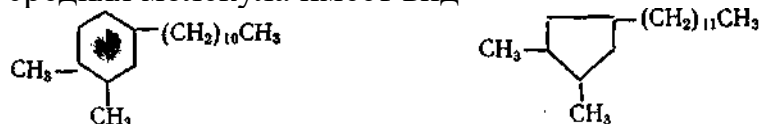
Моноциклические цикланы $C_n H_{2n}$. Простейшие



нафтеновых»

нефтей).

Среди низкомолекулярных цикланов в нефтях преобладает метилциклогексан. Высшие гомологи моноцикланов C_{20-25} представляют полизамещенные соединения с несколькими боковыми цепями. У алкилзамещенных цикланов с двумя и более боковыми цепями только одна цепь длинная (прямая или слабозветвленная), а остальные заместители — короткие радикалы, обычно, метил, реже этил или изопропил. Типичная средняя молекула имеет вид

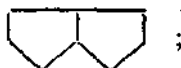


С повышением температуры кипения в нефтяных дистиллятах уменьшается количество моноцикланов и растет доля би- и полициклических УВ.

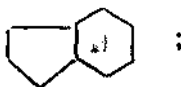
Бициклические УВ $C_n H_{2n-2}$ Бицикланы представлены конденсированными циклами, мостиковыми структурами и изолированными кольцами.

Конденсированные (кольца соединены двумя близлежащими атомами с общей связью):

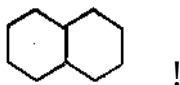
бициклооктан C_8H_{14} (пенталан)



бициклононан C_9H_{16} (гидриндан)



бициклодекан $C_{10}H_{18}$ (декалин)

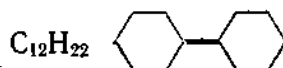


Мостиковые (два атома, связывающие кольца, не имеют общей связи):

бициклогептан C_7H_{12} ; бициклооктан C_8H_{14}



Изолированные: бициклогексан

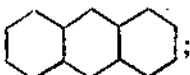


Известны различные метилзамещенные бицикланов с числом атомов до C_{13} .

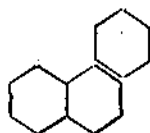
Трициклические УВ C_nH_{2n-4} . В нефтях обнаружены конденсированные и мостиковые трицикланы. Трициклические и более высокие конденсированные структуры цикланов по расположению колец подобны структурам полициклических аренов (см. рис. 11). Эта закономерность отражена в названиях полицикланов, имеющих приставку «пергидро» (полностью гидрированные).

Конденсированные:

пергидроантрацен
 $C_{14}H_{24}$



пергидро-
фенантрен
 $C_{14}H_{24}$

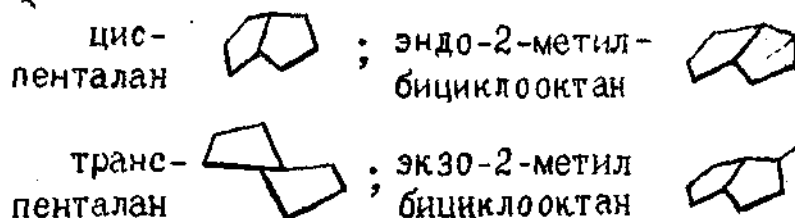


Мостиковые:

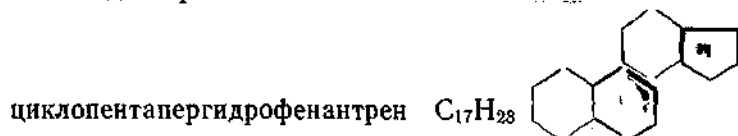
трициклодекан $C_{10}H_{16}$
(адамантан)



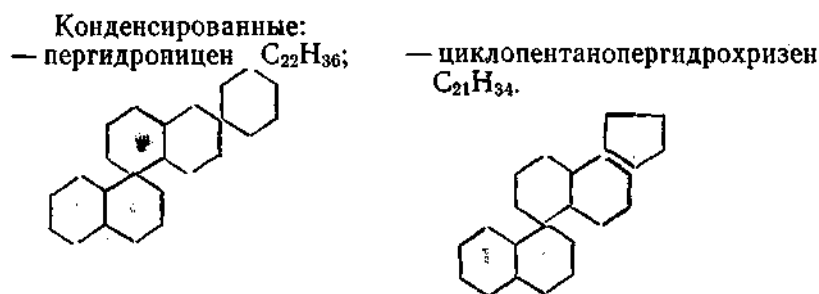
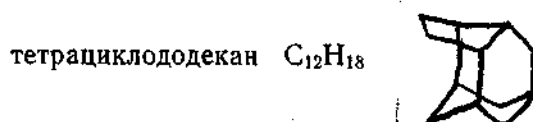
Конденсированные и мостиковые структуры могут иметь не только метилзамещенные гомологи (CuH_{18} —1-метиладамантан, $C_{12}H_{20}$ —1, 3-диметиладамантан, $C_{13}H_{20}$ —1, 3, 5-три-метиладамантан), но и стереоизомеры (транс-, цис-, эндо-и экзоизомеры). Например:



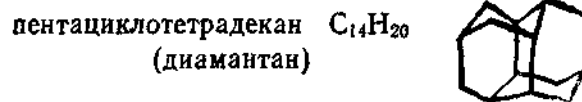
Тетрациклические УВ C_nH_{2n-6}
 Конденсированные:



Мостиковые:



Мостиковые:



Пентацикл
 УВ C_nH_{2n-8}

ические

Арены ($P = 6-, 12, 18, 24, 30, 36$). Молекулы

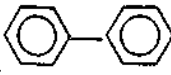
ароматических C_nH_{2n-p} углеводородов состоят из изолированных и конденсированных бензольных колец. Их гомологи имеют алифатические радикалы в виде боковых цепей.

Относительное количество ароматических УВ в нефти около 15% (5—25% в бензинах, 15—35% в керосинах); би- и полициклических меньше, чем моноциклических (известны и обратные отношения в некоторых нефтях). С повышением молекулярной массы УВ концентрация аренов падает. Концентрация три- и полициклических аренов совсем невелика. Моноциклические арены. Простейший

ароматический УВ — бензол C_6H_6 . Лино- C_nH_{2n-6} и диметилзамещен-



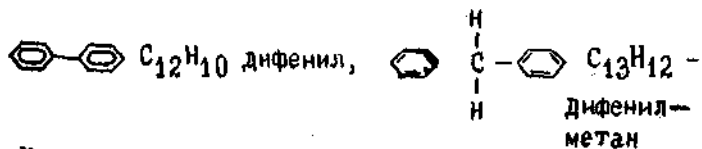
ные бензола C_{7-9} — толуол и кислоты, а также этилбензол — широко распространены в нефтях. В ряде нефтей были определены изомеры C_{10-12} и C_{13-15} с различным числом заместителей (ди-, три-, тетразамещенные бензола).

Би- и полициклические арены. Два бензольных кольца образуют структуру нафталина  или дифенила  Бициклические арены и их изомеры с

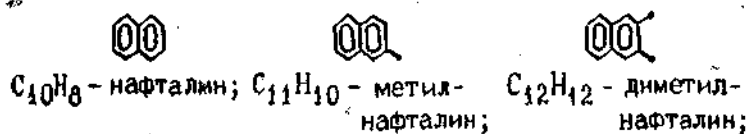
несколькими алкильными группами определены в керосиновых и газойлевых фракциях. В более высококипящих представлены только три- и полициклические арены. Число гомологов у высших полициклических аренов невелико. Известны гомологи с небольшим числом метальных замещений. Отмечено, что гомологи ряда фенантрена доминируют над УВ ряда антрацена; гомологи хризена и бензфлюорена преобладают над гомологами пирена. Полициклические арены наследуют основной углеродный скелет первичных цикланов (рис. 11). Приводим примеры би- и полициклических аренов.

Бициклические арены.

Неконденсированные C_nH_{2n-14} :

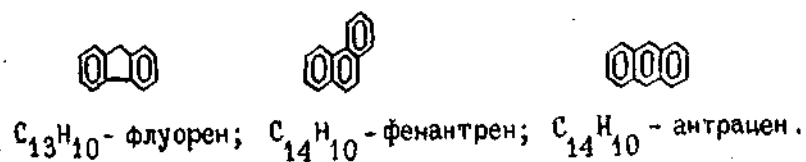


Конденсированные $C_n H_{2n-12}$:



91

Трициклические углеводороды:



Полициклические углеводороды





$C_{16}H_{10}$ — пирен; $C_{22}H_{14}$ — пцен; $C_{20}H_{12}$ — перилен;



$C_{20}H_{14}$ — 3,4 — бензпирен; $C_{23}H_{13}$ — дибензпирен; $C_{24}H_{12}$ — коронен.

Полициклические УВ без заместителей (голаядерные арены) представляют собой ячейки графитовой структуры.

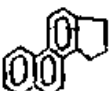
Циклано-арены $C_n H_{n-2p}$ ($p=8, 10, 12 \dots 22$). Со-

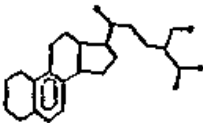
индан $C_{12}H_{10}$  ;

тетралин $C_{10}H_{12}$  ;

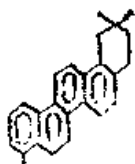
фенилциклогексан $C_{12}H_{16}$  ; триметилтетралин $C_{13}H_{18}$ 

1-циклогексил - 2-фенилэтан $C_{14}H_{20}$  ;

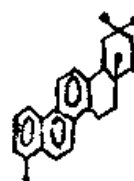
циклопентенофенантрен $C_{17}H_{14}$  ;

моноароматический стеран $C_{27}H_{42}$  ;

тетрагидро-
триметилпицен



октагидро-
тетраметилпицен



Сочетание двух разнородных колец в одной молекуле определяет гибридную природу УВ. Простейшие УВ этого класса тетралин и индан. Обнаружены их метилзамещенные, которые по числу и положению заместителей аналогичны гомологам нафталина. Моноцикланобензолы преобладают над бицикланобензолами. У бензольного кольца короткие заместители, у нафенового более длинные цепи.

Высшие циклано-арены C_{25-35} наряду с полициклически-

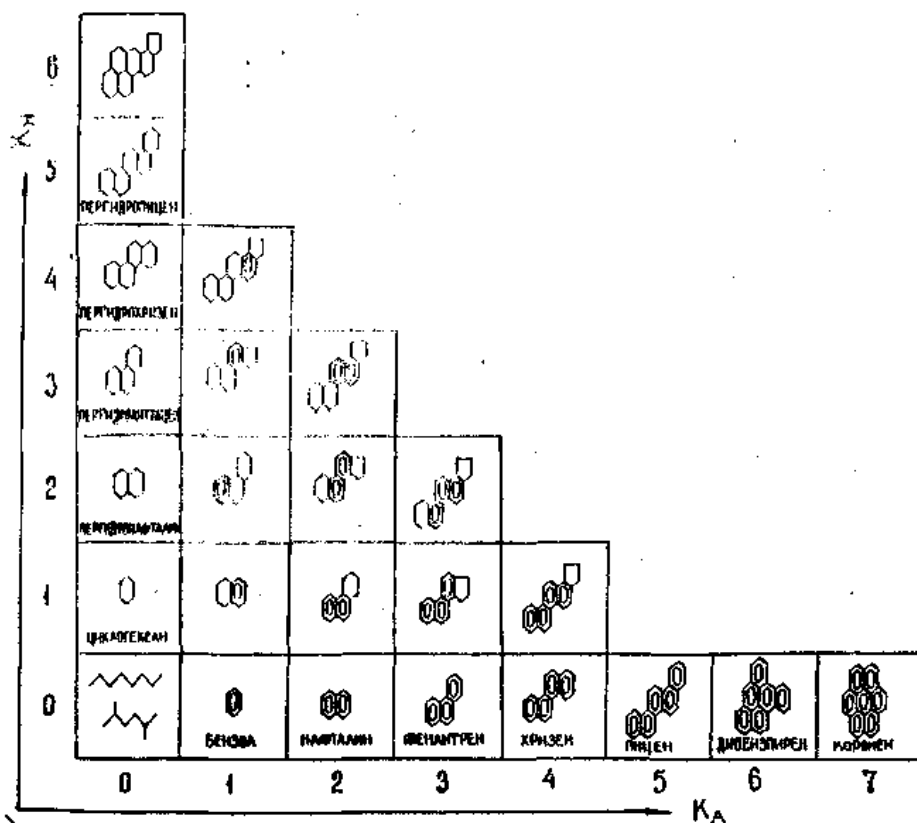


Рис. 11. Структурные типы циклано-аренов. Кн — число нафтеновых колец, Ка — число ароматических колец

ми нафтенами составляют основную массу УВ высококипящих фракций нефти. В названии таких УВ указывают число бензольных и тип нафтеновых колец. Гибридные полициклические структуры содержат до шести колец: два-три бензольных, одно-два или три нафтеновых:

Структурные типы некоторых циклано-аренов, которые обнаружены в нефтях, показаны на рис. 11.

2.3. Преобладающие углеводороды

Если бы все УВ были представлены в нефти поровну, то на долю каждого пришлось бы примерно 0,15% ее массы. Установлено, однако, что концентрации отдельных составляющих различаются на один-два порядка. Выделяется небольшая группа углеводородов — около двадцати соединений — с концентрациями от 1 до 3%. Их называли «преобладающие» [24].

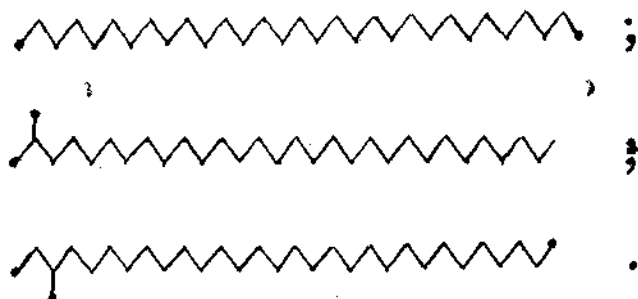
К преобладающим УВ относятся:

1. Низкомолекулярные нормальные алканы C5-9 (14%).
2. Длинноцепочечные н-алканы (до 15—30%).
3. Изоалканы и anteизоалканы C6-8 (9%).
4. Изопренаны C 19.20 (до 3%).
5. Метилциклопентаны и метилциклогексаны (10%).
6. Низшие арены C6-8 (5 %).

(В скобках показано массовое содержание УВ в отдельных нефтях).

2.4. «Биологические метки» в составе нефти

Хемофоссилии — это устойчивые углеродные скелеты, которые известны в живых организмах (биомолекулы), прослежены в современных осадках, ОВ пород и установлены в УВ нефти. Хемофоссилии получили название «биологических меток». Связь с хемофоссилиями объясняет многие особенности в структуре нефтяных УВ и наличие тех или иных индивидуальных соединений и изомеров.

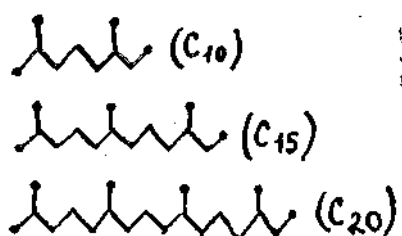


Рассмотрим примеры хемофоссилии для каждого класса УВ. У алканов C_{31} теоретически возможны миллионы изомеров. В нефтях обнаружены только три соединения $C_{31}H_{64}$, т. е. которые выявлены и среди био УВ: нормальный алкан — унтриаконтан, изоалкан — 2 метилтриаконтан и анте-изоалкан — 3 метилтриаконтан:

В нефтяных углеводородах сохранено то же положение заместителей изо (2 метил)- и антеизо (3 метил)алкан и те же соотношения концентраций изомеров, что и в растениях — нормальный алкан превосходит по концентрации изоалкан, которому уступает антеизоалкан.

«Биологическими метками» являются все изоалканы-изопренаны, в том числе пристан, фитан и фарнезан, и циклические изопреноидные УВ (терпаны, каротаны, стераны).

Источником хемофоссилии изопреноидной структуры служат широко распространенные в растениях и животных терпеноиды, каротиноиды и стероиды. Они входят в состав эфирных масел, смол и бальзамов хвойных растений, природных восков, в ткани высших и низших растений и животных организмов, включая высшие позвоночные. Природные изопреноиды — непредельные соединения с двойными связями в алифатических цепях и циклах. Это УВ и различные спирты, кетоны, альдегиды и др. Число их разновидностей огромно, благодаря многим изомерам, стереоизомерам



и разнообразию кислородных производных. Такие соединения классифицируют по числу атомов углерода в молекуле, а точнее по числу структурных изопреноидных звеньев. Мо-нотерпаны — Сю, сесквитерпаны — Сис, дитерпаны — Сго:

Сочленение структурной единицы 2-метилбутан

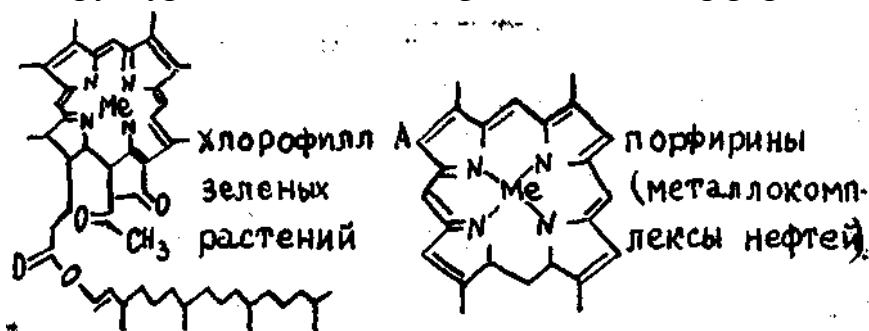


осуществляется здесь по принципу «голова» к «хвосту» (регулярный изопреноид). Высшие терпаны — C_{30} (тритерпаны) и C_{40} (тетратерпаны) образуются при удвоении соответственно сескви и дитерпанов, которые соединяются при этом «хвост» к «хвосту» или «голова» к «голове» (нерегулярный изопреноид). Пример линейного и пространственного расположения атомов в молекуле C_{30} :



В нефтях «биологические метки» терпеноидов проявляются отчетливо. В табл. 11 сопоставлены природные соединения и нефтяные УВ, которые «становятся «биологическими метками».

Кроме углеводородов, известны хемофоссилии неуглеводородных структур. Типичные хемофоссилии — порфирины:

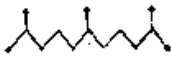
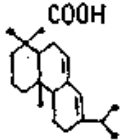
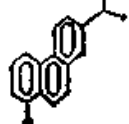


Аналогия в строении углеродного скелета хемофоссилии и УВ нефти достаточно убедительна. Список примеров может быть продолжен. В последнее время появляются в литературе публикации о том, что в составе высокотемпературных фракций нефти обнаруживаются новые индивидуальные высокомолекулярные УВ, сохраняющие полициклический скелет липоидинов и родственных полимерных соединений.

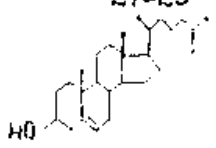
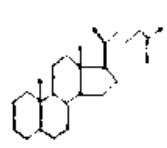
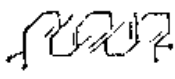
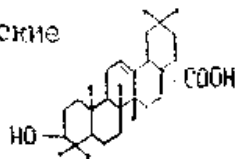
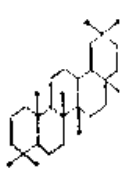
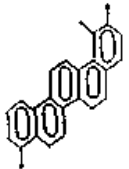
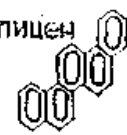
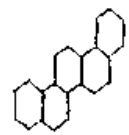
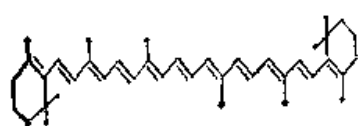
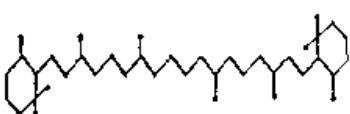
Хемофоссилии нефти ограничены по типам наследуемых фрагментов биомолекул и представляют следующие структурные типы:

- 1) длинноцепочечные алканы (н-, изо-, антеизо-);
 - 2) изопреноидные цепи;
 - 3) тетратерпеноиды — каротиноиды;
 - 4) тетрациклические стероиды; *
 - 5) трициклические дитерпеноиды; ' ,'
- пентациклические тритерпеноиды.

Таблица 11.

Природные соединения	УВ нефти
Моно терпеноиды C₁₀: УВ мирцен  спирт гераниол  УВ лимонен  кетон камфора 	 2,6 диметил-октан  цимол  ментан  триметилбическло-гептан камфан  трициклодекан (адамантан) 
Сескви-терпеноиды C₁₅:  OH спирт фарнезол	 2,6,10 триметил-додекан (фарнезан)
Дитерпеноиды C₂₀:  OH спирт фитол абиетиновая и другие смоляные кислоты 	 фитан  пристан  - пергидрофенантрен ретен - 

Продолжение таблицы

Природные соединения	УВ нефти
Тетрациклические стероиды C_{27-29} спирт холестерол 	стераны $C_{27}H_{48}$ (копростан и холестан) 
Тритерпеноиды C_{30} УВ алифатический тритерпен (скавален) $C_{30}H_{50}$ 	скавален $C_{30}H_{52}$ 
Пентациклические кислоты олеановая 	олеанан 
УВ в составе пыльцы 1,2,9 триметил пицен 	пицен  
Тетратерпеноид C_{40} β-каротин 	β-каротан $C_{40}H_{80}$ 

Для абиогенного синтеза равновероятно очень большое число изомеров, которые, однако, не выявлены в природных нефтях. Биогенный же синтез характеризуют немногие и очень специфичные структуры, которые представлены хемо-фоссилиями нефти.

Унаследованные первичные УВ образуются уже на стадии диагенеза осадков и попадают в состав нефти, претерпев лишь незначительные изменения по сравнению со структурами живого вещества. В составе нефти среди углеводородов C_4-40 первичными считают всего 9%, а 91%—производными (вторичными) УВ. Основная масса углеводородов нефти — вторичные структуры. Вторичные УВ образуются в ходе геологической истории органического вещества осадочных пород из неуглеводородных органических компонентов.

Задание для самоконтроля: определите класс и гомологический ряд

нефтяных У В в табл. 11.

2.5. Классификация нефтей

Многообразие свойств нефти трудно отразить в единой классификации. В зависимости от определенной цели строятся различные классификационные схемы. Все они условно делятся на три группы — технологические, химические и геохимические классификации.

Технологические классификации основаны на общих показателях состава нефти, они определяют способы ее переработки. Химические классификации характеризуют групповой углеводородный состав и дают представление об особенностях химической структуры нефти. Применение химических показателей для решения геологических задач привело к разработке геохимических классификаций. В группе геохимических классификаций обособилось направление, разрабатывающее генетическую классификацию, кроме того, предложен первый вариант геологической классификации нефти.

Классификационная схема и критерии для геохимических классификаций пока еще мало разработаны; понятия — группы, типы, классы — применяются почти как термины свободного пользования.

Технологическая классификация. Согласно ГОСТу 912-66 нефти группируют по сернистости и парафинистости, по выходу светлых фракций и масел:

Классы по содержанию серы, ‰	Типы по выходу светлых фракций до 350°C, ‰
I — малосернистые, менее 0,5;	T ₁ — более 45;
II — сернистые, 0,51—2,0;	T ₂ — 30—45;
III — высокосернистые, более 2,0.	T ₃ — менее 30.
Группы по содержанию масел, ‰	Виды по содержанию парафина, ‰
M ₁ — более 20;	П ₁ — малопарафиновые, менее 1,5;
M ₂ — 15—20;	П ₂ — парафиновые 1,5—6,0;
M ₃ — менее 15.	П ₃ — высокопарафиновые, более 6,0.

Таким образом, с помощью трех букв и четырех цифр определяется индекс нефти — сочетание класса, типа, группы и вида: например, 1T₂M₂П₃ означает, что нефть малосернистая, содержит от 30 до 45% светлых фракций, от 15 до 20 % масел и более 6,0 % твердых парафинов.

Индекс по ГОСТу не имеет прямой связи с плотностью нефти, с ее углеводородным составом и тем более с условиями образования или залегания в недрах. Технологическая характеристика нефти не предназначена для решения геологических задач.

Химические классификации. По содержанию метановых, нафтеновых и ароматических углеводородов все нефти были разделены на 5, а позже на 8 и большее число классов. Мы рассмотрим две химические классификации: схему ГрозНИИ и схему А. Ф. Добрянского [11].

Основные типы нефтей: метановые (М), нафтеновые (Н), ароматические (А). В их составе преобладает один класс УВ, более 60—70%. Такие нефти в действительности встречаются редко в отличие от смешанных нефтей М-Н, Н-М, А-Н, Н-А и др. Наименование преобладающего класса УВ, более 50 %, ставится на последнее место, а дополнительного, не менее 25%, — на первое. Известны и равномешанные нефти М-А-Н.

Можно убедиться с помощью тригонометрии, что числовые поля классов по схеме ГрозНИИ не смежны, занимают не всю площадь треугольника, и многие природные нефти вообще не попадают в эту классификацию. Схема А. Ф. Добрянского более универсальна. Здесь найдут свое место все без исключения нефти с любым групповым составом.

Таблица 12

Химические классификации нефтей по групповому углеводородному составу

Числовые границы классов нефтей в схеме ГрозНИИ, 1928 г.

К л а с с	Групповой состав, %		
	метановые	нафтеновые	ароматические
Метановый	46—61	22—32	15—25
Метаново-нафтеновый	42—45	38—39	16—20
Нафтеновый	15—26	62—76	8—13
Метаново-нафтеново-ароматический	27—35	36—47	26—33
Нафтеново-ароматический	0—8	57—78	20—35

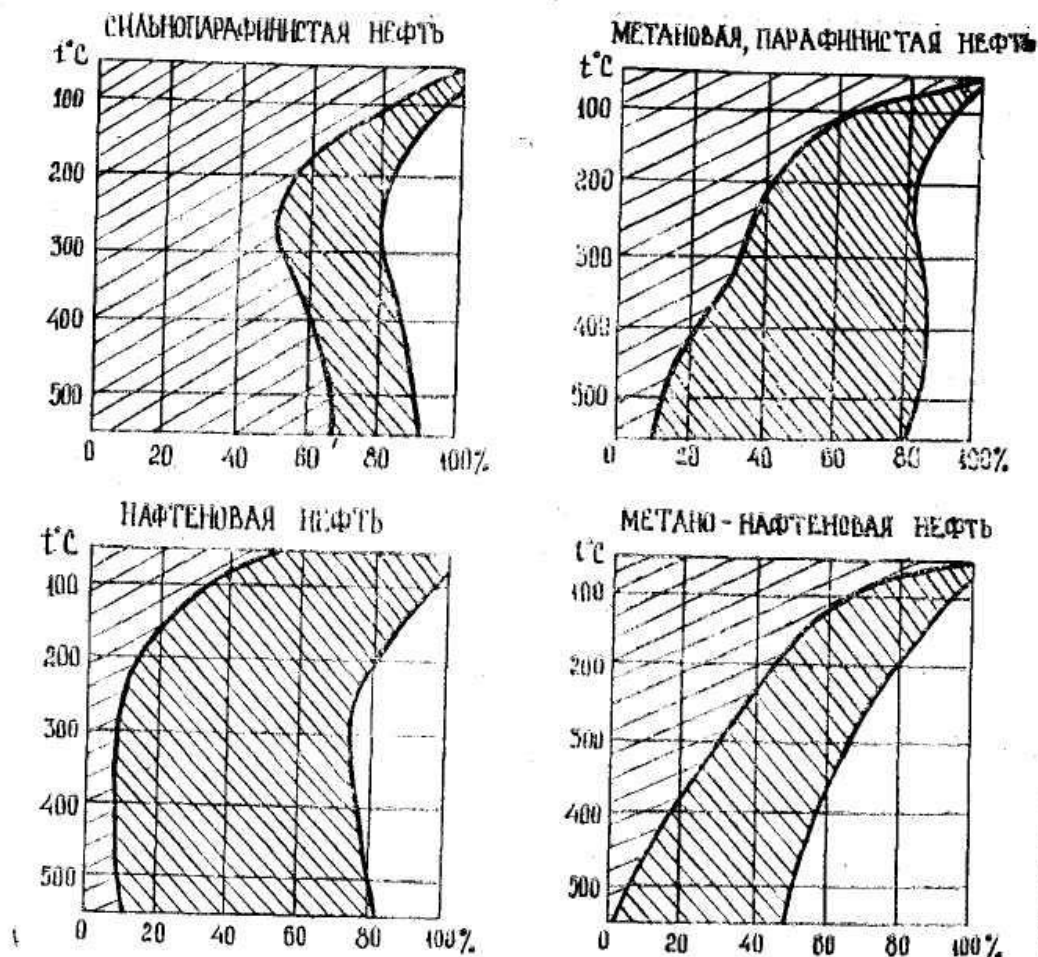
Числовые границы классов нефтей в схеме А. Ф. Добрянского, 1948 г.

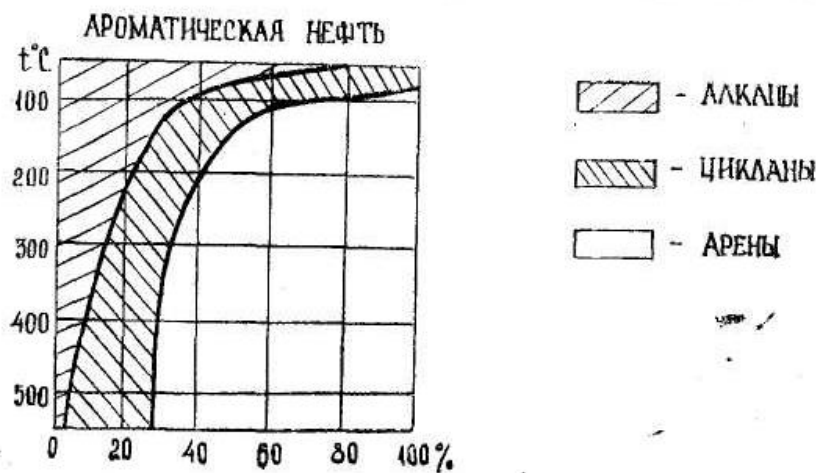
I-Ароматический	0—30	0—30	50—100
II-Нафтеново-ароматический	0—20	30—70	30—70
III-Нафтеновый	0—30	50—100	0—30
IV-Метаново-нафтеновый	30—70	30—70	0—20
V-Метановый	50—100	0—30	0—30
VI-Метаново-ароматический	30—70	0—20	30—70
VII-Метаново-нафтеново-ароматический	20—50	20—50	20—50

А. Ф. Добрянскому, развивавшему представление о том, что состав нефти является функцией ее геохимического превращения, принадлежала первая попытка использования химической классификации нефти в геохимическом

плане. В его классификационной системе предусмотрены семь классов нефтей по возрастанию количества метановых углеводородов от менее превращенных ароматико-нафтенных к более превращенным метановым нефтям.

Первые химические классификации были построены на основании углеводородного состава нефти, без учета особенностей состава неуглеводородных соединений, доля которых в средних и тяжелых нефтях существенна. Условность этих классификаций заключена также в изменениях углеводородного состава при переходе от низших фракций к высшим (рис. 12).





101

Рис. 12. Изменение группового состава углеводородов во фракциях температурной разгонки (по А. Ф. Добрянскому)

По мере накопления объема информации о составе неф-, ти появляются более детальные классификации ее вещественного состава. Разрабатываются классификационные—таблицы, которые отражают двойное влияние углеводородов и соединений с гетероатомами на состав нефти (Карцев, 1959; Бестужев, 1972; Гусева, 1977; Конторович, Стасова, 1978).

Таблица 13

Таксоны нефтей по М. А. Бестужеву [24]

Группы нефтей по плотности	Сера, %	Асфальтены, %
Легкие ($\leq 0,830$)	малосернистые ($\leq 0,4$)	— без асфальтенов ($< 0,5$)
	сернистые (0,4—1,5)	без асфальтенов ($< 0,6$) асфальтеновые ($> 0,6$)
Средние (0,831—0,860)	малосернистые ($\leq 0,6$)	без асфальтенов ($< 0,6$) асфальтеновые ($> 0,6$)
	сернистые (0,6—2,8)	без асфальтенов ($< 0,7$) асфальтеновые ($> 0,7$)
Тяжелые (0,861—0,920)	малосернистые ($\leq 0,8$)	без асфальтенов ($< 0,7$) асфальтеновые ($> 0,7$)
	сернистые (0,8—4,0)	без асфальтенов ($< 0,7$) асфальтеновые ($> 0,7$)
Очень тяжелые (0,920 и более)	малосернистые ($\leq 1,0$)	без асфальтенов ($< 0,8$) асфальтеновые ($> 0,8$)
	сернистые (1,0—4,5)	без асфальтенов ($< 0,8$) асфальтеновые ($> 0,8$)
	сильносернистые (4,5)	без асфальтенов ($< 2,0$) асфальтеновые ($> 2,0$)

45

В схеме М. А. Бестужева выделены четыре группы нефтей по величине плотности и для каждой группы градации по содержанию серы и асфальтенов.

Отметим, что приведенные градации величин плотности, содержания серы и асфальтенов близки и вместе с тем отличаются от аналогичных величин в схемах других авторов. Обоснование градаций плотности у легких, средних и тяжелых нефтей рассмотрено в первом разделе практикума (см. 1.4).

Геохимические классификации. Классификационная схема А. Н. Гусевой представлена как вещественно-генетическая классификация нефтей Западной Сибири (табл. 14). В двумерной таблице сопоставлены четыре класса нефтей по углеводородному составу, которые могут быть встречены в природе как в «первичной нефти», так и в семи группах, надо полагать, вторичных нефтей. Кроме того, все нефти разделены на две совокупности: А — преимущественно

алкановые и Б — преимущественно циклановые.

Генетический смысл классификации заключается в том, что по параметрам вещественного состава нефти можно выявить ее групповую принадлежность к флюидам с разной геологической историей.

А. Э. Конторович и О. Ф. Стасова (табл. 15) характеризуют состав нефтей по многим параметрам и выделяют четыре типа нефтей: тип А — алкановые парафинистые нефти, тип В — алкановые малопарафинистые нефти, тип С — цик-лано-алкановые нефти и тип D — циклановые нефти с двумя подтипами (D_x — тяжелые циклановые и $\Sigma_{>2}$ — легкие циклановые нефти). Их рассматривают как основные типы нефтей в осадочной оболочке земли, полагая, что химические особенности каждого типа заданы исходным органическим веществом. Тип А генетически связан с ОВ высшей наземной растительности, типы В и С — с планктонным и бентосным ОВ. Тип D — вторичные нефти.

Новые возможности для химической классификации нефтей появились после освоения новых методов анализа нефти, в частности газожидкостной хроматографии, которая позволила перейти от групповых характеристик к изучению нефти на молекулярном уровне.

Ал. А. Петров характеризует нефти по относительному содержанию и распределению во фракции 200—430°C н-ал-канов и изопренанов C_{n-34} и по хроматографическому фону (который дают неразделенные нафтеновые, изоалкано-вые и ароматические углеводороды). Характерные хромато-граммы позволяют выделить нефти четырех химических типов A^1 , A^2 , B^2 , B^1 , рис. 13

Вещественно-генетическая классификация нефтей Западной Сибири [8]

Совокупность	А (Me>>Ha)		Б (Me<=Ha)		Аналитические признаки
	Алканы (Me>55% >>Ha)	Цикло- алканы (Me>Ha)	Алкано- цикланы (Me<=Ha)	Цикланы (Me<<Ha)	
Классы по УВ составу масел (200—450° C)					
«Первичные» нефти	I	II	III	IV	полнокомпонентная система
Высокопарафинистые нефти (П)	I П	II П	III П встречаются	IV П редко	твердых парафинов >10% на отбензинен. нефть (>200° C)
Газоконденсатные дериваты (К)	I К	II К	III К	IV К	легких (н. к. — 200° C) >50%, нет масляных фракций
Нефти, обогащенные легки- ми фракциями (Л)	I Л	II Л	III Л	нет	легких (н. к. — 200° C) 30—50%
Слабосернистые нефти (S ₁)	I S ₁ встречаются редко	II S ₁	III S ₁	IV S ₁	серы 0,5—1,0%
Сильносернистые нефти (S ₂)	нет	II S ₂	III S ₂	IV S ₂	серы >1,0%
Нефти глубинного выветривания (В)	I В? I ПВ	II S ₁ В II S ₂ В	III В? III S ₁ В III S ₂ В	нет	легких (н. к. — 200° C) <10%
Изначально без легких фракций (бензбензино- вые) (ЗР)	встречаются редко	нет	III 6Б III S ₂ 6Б	IV 6Б IV S ₂ 6Б	

Химический состав нефтей

Тип нефти	Плот- ность	Содержание, %			УВ состав	
		Сера	Парафин	Асфаль- тены+ смолы	Низкокипящие	
					Ме	н-Ме
A	$\frac{0,82}{0,80-0,85}$	$\frac{0,07}{0-0,2}$	$\frac{14}{7-40}$	$\frac{4}{0,3-10}$	$\frac{70}{65-90}$	$\frac{40}{30-55}$
B	$\frac{0,83}{0,80-0,85}$	$\frac{0,6}{0,1-1,3}$	$\frac{1,5}{0,6-2,4}$	$\frac{5}{2-6}$	$\frac{80}{70-90}$	$\frac{46}{28-50}$
C	$\frac{0,86}{0,85-0,89}$	$\frac{1,5}{0,5-3,5}$	$\frac{4}{2-7}$	$\frac{15}{10-30}$	$\frac{70}{60-80}$	$\frac{32}{25-40}$
D ₂	$\frac{0,94}{0,87-0,99}$	$\frac{0,7}{0,1-1,5}$	$\frac{1,1}{0,5-2,0}$	$\frac{20}{10-44}$	отсутствуют	
D ₁					$\frac{29}{20-30}$	$\frac{2}{1-3}$

ПРИМЕЧАНИЕ. В числителе — среднее значение, в знаменателе —

Таблица 15

разных типов [13]							
фракций, %							
(н. к. — 125° С)			Высококипящие (выше 200° С)				
н—Ме	На	Ар	Ме	н—Ме	н—Ме	На	На—Ар
$\frac{30}{25-40}$	$\frac{25}{13-30}$	$\frac{5}{2-7}$	$\frac{70}{60-90}$	$\frac{32}{20-45}$	$\frac{38}{30-50}$	$\frac{10}{8-25}$	$\frac{20}{15-25}$
$\frac{36}{30-50}$	$\frac{18}{15-20}$	$\frac{2}{1-3}$	$\frac{63}{55-80}$	$\frac{8}{5-15}$	$\frac{55}{30-60}$	$\frac{20}{15-25}$	$\frac{17}{12-25}$
$\frac{38}{30-45}$	$\frac{27}{20-30}$	$\frac{3}{2-8}$	$\frac{40}{30-60}$	$\frac{10}{6-21}$	$\frac{30}{15-40}$	$\frac{25}{15-35}$	$\frac{35}{20-50}$
			$\frac{6}{4-10}$	0	$\frac{6}{4-10}$	$\frac{52}{40-60}$	$\frac{42}{35-50}$
$\frac{27}{20-30}$	$\frac{70}{60-80}$	$\frac{1}{1-2}$	$\frac{15}{10-20}$	0	$\frac{15}{10-20}$	$\frac{35}{30-50}$	$\frac{50}{40-60}$

разброс величин.

Нефти А¹ и А² — преимущественно метановые, нефти Б¹ и Б² — нафтеновые. Нефти А¹ богаты н-алканами, которые преобладают над изопренанами. А¹ — наиболее распространенный тип нефтей в отложениях палеозоя и мезозоя на глу-

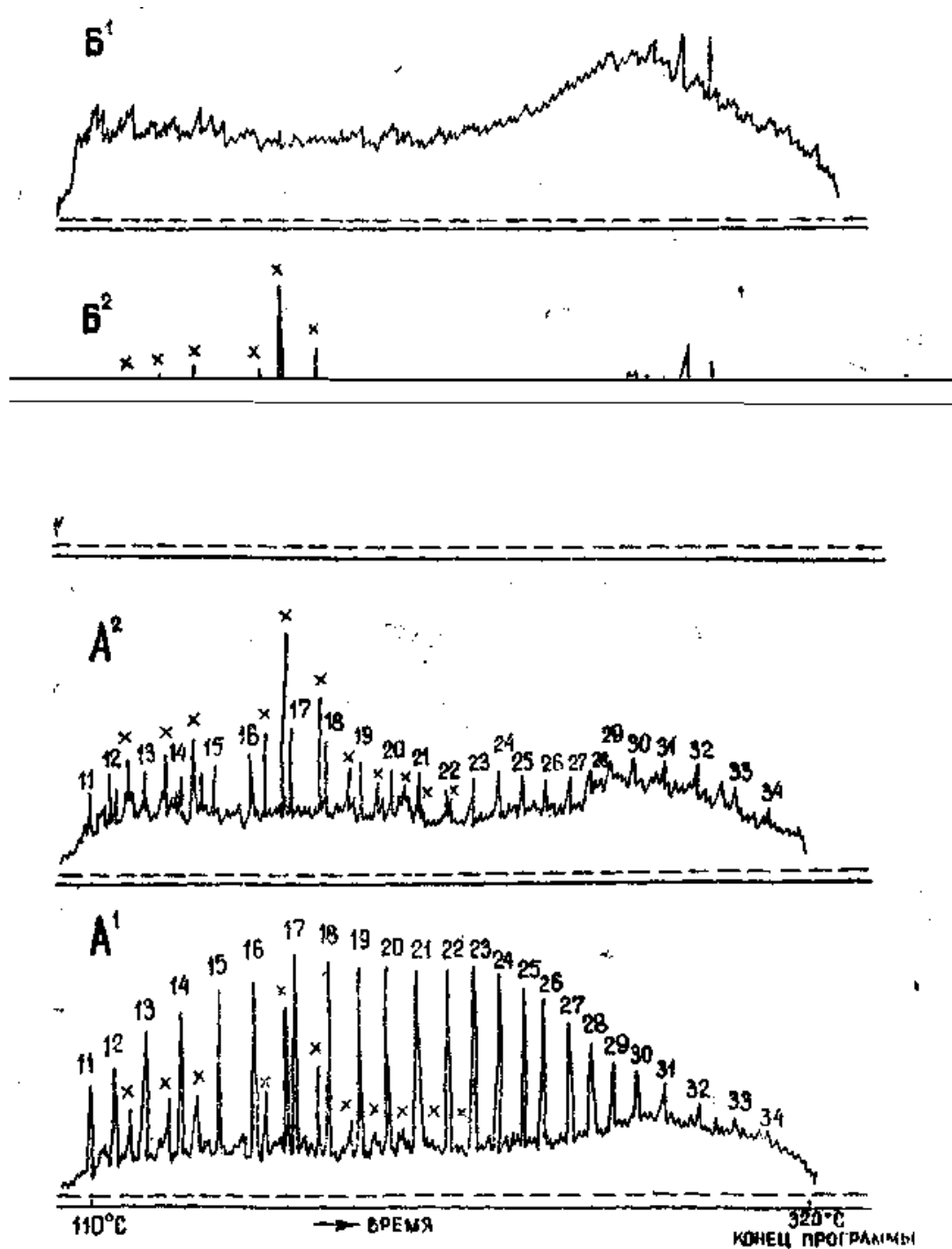


Рис. гЗ. Хроматограммы нефтей типов A^1 , A^2 , B^2 , B^1 . Цифры отвечают порядковым номерам н-алканов. Изопренаны отмечены (x) (по Ал. А. Петрову)

бинах свыше 1,5 км и до 5 км. В нефтях A^2 уменьшается содержание н-алканов и изопренаны преобладают над н-алканами. A^2 — редкий тип нефтей; встречаются они в молодых кайнозойских толщах (до 2 км). В нефтях B^1 и B^2 не обнаруживаются н-алканы, в B^2 есть изопренаны, в B^1 — реликтовые алканы отсутствуют. Нефти B^1 и B^2 — распространены на небольших глубинах (до 1,5 км).

А. А. Петров с соавторами [17] сопоставили химический тип и условия залегания 120 нефтей и наметили «генетическую схему превращения нефтей в природе». Рассматриваются два направления: инволюционное от A^1 к B^1 и эволюционное $A^1 \rightarrow A_k$ (A_k — так назван тип нефти, превращенной в условиях катагенеза, для которой химические признаки не приведены; их трудно найти в составе средней фракции нефти) *. Инволюционная линия отражает последовательное изменение состава $A^1 \rightarrow A^2 \rightarrow B^2 \rightarrow B^1$ в зоне гипер-

деления таксонов будут не показателем состава нефти, а геологические позиции газонефтяных залежей. Независимо от своего углеводородного состава (химического типа) все нефти делятся на полнокомпонентные и неполнокомпонентные (или дериватные) системы. Первичная полнокомпонентная нефть формируется в мягких условиях начала среднего катагенеза. Последующая геологическая история полнокомпонентной нефти приводит к ее превращению в дериватную нефть. Образование дериватных флюидов происходит в условиях нарастающего катагенеза, в условиях гипергенеза и в частных случаях инверсионного тектонического развития месторождения или миграционных перемещений нефти при переформировании залежей.

Схема геологической классификации впервые предложена А. Н. Гусевой и С. С. Гейро [9] для нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. Согласно этой схеме в каждом нефтегазоносном бассейне (НГБ) можно выделить следующие классы нефтей:

- 1) «первичные» полнокомпонентные нефти;
- 2) дериватные нефти зоны катагенеза (углеводородные дериваты нефти — безасфальтеновые нефти и конденсаты газоконденсатных систем);
- 3) дериватные нефти зоны гипергенеза (смолистые дериваты нефти — биodeградированные нефти; безбензиновые нефти, переходящие в мальты);

4) дериватные нефти инверсионного превращения: а) вы-сокопарафинистые дериваты нефти (в том числе безнафтенные нефти и озокериты); б)

* Превращения нефти в зоне катагенеза в первую очередь отразятся на составе бензинов.

смолистые нефти нефтяных оторочек газовых залежей и нефтяных залежей под поверхностью несогласия на большой глубине; в) фильтраты, мальтеновые нефти, биodeградированные нефти.



В рассматриваемом НГБ * можно выделить 6 главных разновидностей нефти: две полнокомпонентные H_c и H_{cy} , четыре дериватные H_t , H_d , H_{pd} , K (табл. 16).

Простые физико-химические показатели позволяют диагностировать разновидности полнокомпонентных и дериватных нефтей. Данные небольшой выборки для 48 нефтей при-

* Тимано-Печорский НГБ относится к категории латерально-гетерогенных с палеозойско-мезозойским чехлом на докембрийском основании. Имея в виду различия в составе нефтей «палеотипных» и «кайнотипных» (по А. А. Карцеву [31]) можно предположить, что у первичных и дериватных нефтей в зависимости от геологического строения НГБ будут выявляться свои химические особенности.

Таблица 16

Типичные нефти Тимано-Печорского НГБ

Разновидности нефти	Плотность	Газонасыщенность, $\text{нм}^3/\text{т}$	Отличительный признак системы
$\text{H}_\text{т}$ — тяжелая	более 0,900	до 1—3	бензина нет (или мало, до 10%)
$\text{H}_{\text{сy}}$ — средняя утяжеленная	0,875—0,895	5—30	есть все фракции и компоненты
$\text{H}_\text{с}$ — средняя	0,835—0,870	до 100	есть все фракции и компоненты
$\text{H}_\text{л}$ — легкая	0,800—0,830	100—300	мало смол, асфальтены отсутствуют (или 1—2%), бензина до 50%, масла есть
$\text{H}_{\text{пл}}$ — высокопарафинистая (парафинистый дериват)	($\text{H}_\text{л}$ или $\text{H}_\text{с}$)	низкая	парафины 10—50% в групповом составе нет или мало цикланов, бензина мало, $T_{\text{нк}} \geq 100^\circ\text{C}$
K — конденсат (дериват газоконденсата)	до 0,800	очень высокая	бензина более 50%, масла отсутствуют (или до 10%)

ведены в табл. 17 и на рис. 14, где сохранена та же последовательность нефтей.

Выделенные классы нефтей отражают различия геологических условий, повлиявших на формирование состава нефти, в отличие от химических классов или типов, фиксирующих только различия их состава. Такая классификация может применяться при решении геологических задач.

Геологическая классификация нефтей необходима, помимо всего, как основа для применения методов математической статистики при группировке нефтей, представляющих собой объекты с многомерными наблюдениями

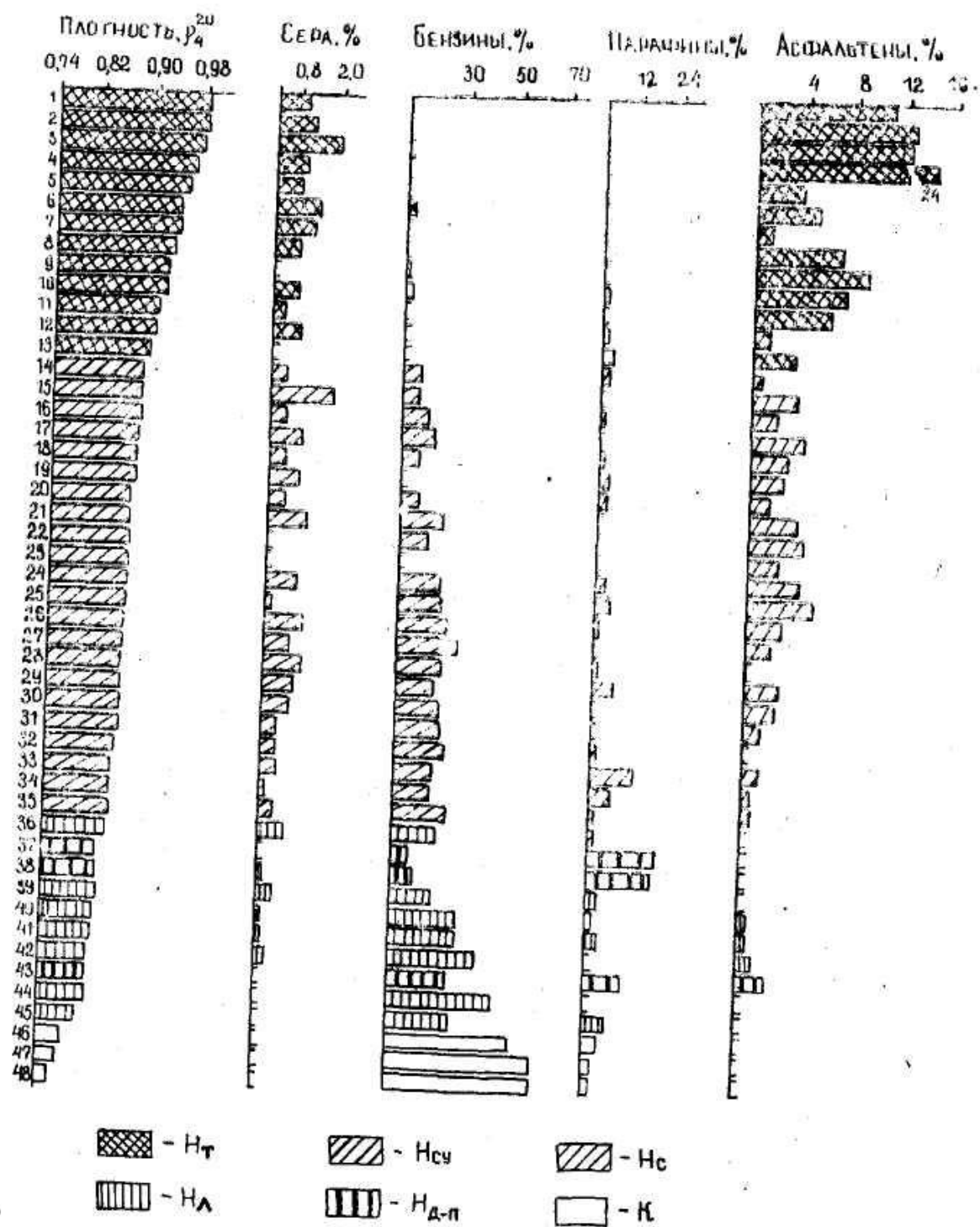


Рис. 14. Разновидности нефтей Тимано-Печорского НГБ

Таблица 17

Показатели состава нефтей Тимано-Печорского НГБ

Месторождение (h, м)	Воз- раст	Нефть	Плот- ность	Сера, %	Бензи- ны, %	Пара- фины, %	Асфаль- тены, %
Худовальское	(0,2)	C ₁	0,98	1,0	—	1,2	11
Ю. Листовичное	(0,6)	C ₁	0,98	1,2	—	0,8	12
Уса	(1,3)	C	0,97	2,0	—	0,5	12
Лемью	(0,7)	P ₂	0,97	1,0	—	0,2	24
К. Коджеекое	(0,6)	D ₃	0,95	0,8	2	1,0	4
Джьер	(1)	D ₃ H _T	0,94	1,4	8	0,5	5
Ярега	(0,2)	D ₂	0,94	1,3	—	—	4
Андронове	(3,5)	P ₁	0,92	0,8	—	0,2	7
Сыня	(3,5)	P ₁	0,92	—	7	0,1	9
Вуктыл	(3,6)	P ₁	0,92	0,8	10	2	7
Седьель	(0,7)	D ₂	0,91	0,4	6	0,3	6
Изкосьгора	(0,6)	D ₂	0,91	0,9	—	1,7	2
Ира-Ель	(1,5)	D ₃	0,90	—	—	3,4	3
В. Омра	(0,9)	D ₃	0,89	0,5	13	3,2	1
Исаково	(1,7)	D ₃	0,89	2	12	—	3
Вуктыл	(3,6)	P ₁	0,89	0,5	17	1,7	2
Лемью	(0,6)	P ₂ H _{cy}	0,88	1,0	19	1,2	3
Печоро- кожвинская	(0,6)	P ₂	0,88	0,5	14	1,6	3
В. Лемью	(0,6)	P ₂	0,88	0,9	—	3,6	2
Вуктыл	(4,5)	C ₁	0,87	0,5	12	3,6	1,5
З. Тэбук	(1,3)	D ₃	0,87	1,2	23	0,8	4
Мичаю	(1,0)	P ₂	0,87	—	17	—	4
Кыкаель	(1,6)	D ₃	0,87	—	—	—	2
Ю. Тэбук	(1,8)	D ₃	0,87	1,0	22	2,8	4
С. Мылва	(1,0)	C ₁ H _c	0,87	0,3	25	5,6	5
С. Савинобор	(1,0)	P ₁	0,86	1,2	26	1,5	3
В. Савинобор	(2,6)	D ₂	0,86	0,9	29	0,8	2
Чибыю	(0,4)	D ₃	0,86	1,2	23	1	2

55

Продолжение таблицы 17

Месторождение (h, м)	Воз- раст	Нефть	Плот- ность	Сера, %	Бензи- ны, %	Пара- фины %	Асфаль- тены, %
Пашня	(2,6)	D ₃	0,86	1,0	20	5,8	3
Н. Чуть	(0,1)	D ₃	0,86	0,8	22	—	2
Вой-Вож	(0,7)	D ₂	0,86	0,4	23	2,0	1
З. Тэбук	(1,9)	D ₂	0,85	0,45	24	1,6	1,5
Джьер	(1,7)	D ₂	0,84	0,6	23	12,8	1,6
Вуктыл	(4,8)	C ₁	0,84	0,2	19	6	—
Вой-Вож	(0,6)	D ₃	0,84	0,45	26	1,2	0,3
Шапкино	(1,8)	P ₁ Н _л	0,84	0,7	22	2	0,3
Вуктыл	(5,0)	C ₁ Н _{пл}	0,83	—	11	20	—
Тр. Печорск	(1,2)	D ₃ Н _{пл}	0,83	0,2	13	19,2	—
Уса	(1,8)	D ₃ Н _л	0,83	0,5	23	3	3
Пашня	(2,7)	D ₂ Н _л	0,83	0,2	31	1,8	0,3
Н. Омра	(1,0)	D ₃ Н _л	0,82	0,2	30	3,2	0,3
Палью	(0,9)	P ₁ Н _л	0,82	0,4	38	0,8	0,5
Вуктыл	(5,0)	C ₁ Н _{пл}	0,81	0,1	27	11	2
Вуктыл	(5,2)	D ₃ Н _л	0,81	—	45	1,5	0,2
Вуктыл	(4,5)	C ₁ Н _л	0,80	0,03	38	6,7	—
Вуктыл	(5,0)	D ₃₊₂	0,77	—	52	4,3	0,2
Вуктыл	(5,0)	D ₃ К	0,76	0,05	62	3,2	—
Вуктыл	(5,0)	D ₃	0,75	—	61	1	0,2

Задание для самостоятельной работы

1. Нанести на тригонограммы числовые поля классификаций ГрозНИИ и А. Ф. Добрянского.

2. Классифицировать нефти по схеме А. Н. Гусевой. Выполнить то же самое по схеме Ал. А. Петрова.

3. По аналитическим данным выделить полнокомпонентные и дериватные нефти. Определить типы дериватных флюидов: мальты, безбензиновые, тяжелые нефти, средние и утяжеленные нефти, легкие и безасфальтеновые нефти, конденсаты, высокопарафинистые нефти и парафинистые дериваты.

Для выполнения пунктов 2 и 3 использовать подготовленные в учебной лаборатории таблицы с результатами анализов нефтей.

3 ЗАЛЕЖИ НЕФТИ И ГАЗА В ПРОСТЫХ ЛОВУШКАХ РАЗЛИЧНЫХ

ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ

После изучения данного раздела практикума полезно обратиться к монографии И. О. Брода [2], в которой имеется большой иллюстрационный материал по разнообразным нефтегазовым залежам Советского Союза и зарубежных стран, и на конкретных примерах убедиться в своем умении читать структурные карты и геологические разрезы с целью классификации залежей нефти и газа.

3.1. Схема классификации залежей

Залежью нефти или газа называют скопление полезного ископаемого, возникшее под влиянием гравитационных сил в ловушке природного резервуара.

Ловушка — это часть природного резервуара, где уменьшаются скорости движения флюидов (воды, нефти, газа), вследствие этого устанавливается относительное равновесие между ними, возникают условия для их дифференциации и образования скоплений нефти и газа. Ловушка — это препятствие (или барьер) на пути движения пластовых флюидов. В строении ловушки участвуют коллектор и ограничивающие его непроницаемые отложения. Возникают ловушки на перегибах пласта-коллектора, в участках ограничения его тектоническими, стратиграфическими и литологическими экранами, в выступах и линзах, а также в виде гидравлического экранирования на моноклиналях и в других структурных условиях...

Тектоническим экраном могут служить разрывы (сбросы, взбросы, надвиги) и контакты с соляными и глиняными диа-нирами и жерлами грязевых вулканов. Литологический экран образуют зоны замещения коллектора непроницаемыми породами. Литологическое выклинивание возникает в процессе седиментации, а также при постседиментационных эпигенетических изменениях пород. Стратиграфический экран возникает в результате сочетания стратиграфического и углового несогласия в залегании горных пород.

Геологическим неоднородностям могут соответствовать перепады приведенных давлений, которые обуславливают гидродинамическое экранирование залежей.

Строение залежи определяется, прежде всего, характером природного резервуара и особенностями ловушки. Поэтому типы нефтегазовых залежей в схеме классификации (рис. 15) даны в соответствии с типами природных резервуаров: пластовые, массивные, линзовидные



важная залежь газа; $P_{\text{т}}^{\text{во}}$ — пластовая тектонически экранированная водо-
 плавающая залежь нефти; $P_{\text{т}}(\text{пк})$ — пластовая приконтактная залежь
 газа; $P_{\text{с}}$ — пластовая литологически экранированная залежь нефти;
 $P_{\text{л}}$ — пластовая стратиграфическая залежь нефти; $M_{\text{т}}$ — массивная га-
 зонетная залежь; $M_{\text{тт}}$ — массивная тектонически экранированная неф-
 тегазовая залежь; $M_{\text{с}}$ — массивная рифовая залежь нефти; $M_{\text{д}}$ — мас-
 сивная газовая залежь в эрозионном выступе; $L_{\text{т}}$ — линзовидная при-
 разрывная залежь нефти; $L_{\text{с}}$ — линзовидная внутрипластовая залежь га-
 за; $L_{\text{с}}(\text{ш})$ — линзовидные шнурковые залежи нефти — русловая и ба-
 ровая; $L_{\text{д}}$ — линзовидная залежь нефти под поверхностью несогласия

залежи. Каждая залежь приурочена к ловушке, в образова-
 нии которой ведущую роль сыграл тектонический, се-
 dimentационный или денудационный фактор.

Различным по генезису ловушкам присущи свои морфо-
 логические особенности. Все ловушки массивного резервуа-
 ра имеют форму выступа; ловушки линзовидного резервуа-
 ра — линзы; ловушки пластового резервуара — перегибы пла-
 ста или участки его экранирования. На основании генезиса
 и формы ловушек определяют их морфогенетические типы.

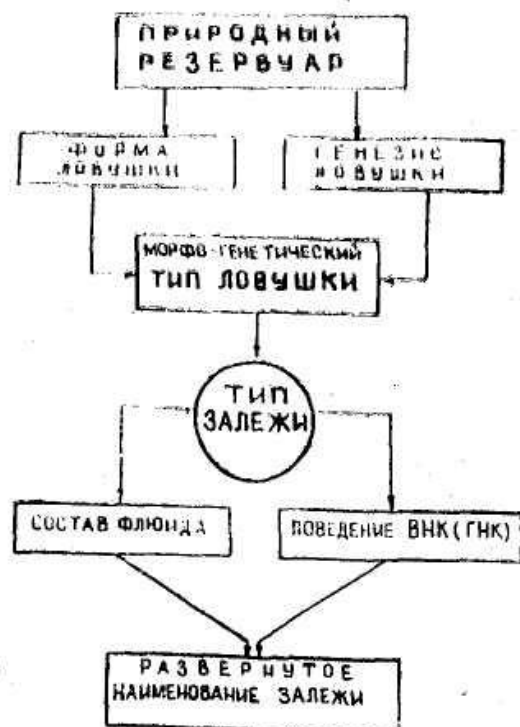


Рис. 16. Алгоритм классификации залежей

Название (тип) залежи также соответствует строению
 природного резервуара и вмещающей ловушки. Например,
 «пластовая сводовая залежь газа» или «пластовая сводовая

залежь газа с нефтяной оторочкой». При наличии подошвейной воды в
 пластовых залежах к их названию добавляют определение — водоплавающая,

при наклонном водонефтяном контакте — висячая (см. легенду рис. 15). Принципиальные схемы залежей даны на рис. 18—23.

Следует отметить, что встречаемые в природных условиях залежи отличаются большим разнообразием и могут быть приурочены к ловушкам комбинированного типа.

Алгоритм классификации каждой залежи углеводородов показан на рис. 16:

1. Определить природный резервуар;
2. Установить морфогенетический тип ловушки и ее индекс;
3. Назвать тип залежи;
4. Дать полное наименование залежи.

Раздел практикума можно считать усвоенным, когда по названию залежи студент может изобразить ее графически, а также решить обратную задачу: по карте или профилю дать полное наименование залежи.

3.2. Построение залежей нефти и газа в ловушках различных типов

Для графического изображения залежи нефти (газа) строят структурную карту и разрезы заключающей ее ловушки и на их основе показывают границы залежи и состав флюидов.

-4

Структурная карта представляет собой проекцию рельефа поверхности кровли или подошвы пласта на горизонтальную плоскость. Она дается в изогипсах. Изогипсы — это линии, соединяющие точки равных абсолютных отметок рассматриваемой поверхности. Цифра у изогипсы показывает ее гипсометрический уровень. Расстояние между изогипсами отражает крутизну падения пласта. Горизонтальную плоскость нельзя графически изобразить на структурной карте, моноклиналию поверхность изображают подобными (или параллельными) изогипсами, антиклинально изогнутый пласт — системой замкнутых изогипс.

Предполагается, что студенты знакомы с методикой построения структурных карт и разрезов и имеют представление как изобразить графически антиклинальное, брахиантиклинальное или куполовидное поднятие, моноклиналию, флексуру, структурный или эрозионный выступ и другие элементы залегания слоев, включая тектонические нарушения и поверхности несогласия. ■ Пояснения требует, по-видимому, методика графического изображения линзовидных тел (рис. 17). Благодаря непрерывной поверхности (кровля-подошва), ограничивающей линзовидное тело, структурная схема этой поверхности изображается системой замкнутых и частично совмещенных изгибных линий. Контур линзовидного тела очерчивает огибающая семейства изогипс. Для изображения линзовидных ловушек дополнительно используют изопахиты. Изопахиты — линии, соединяющие точки равных мощностей тела пласта. Огибающая изопахиты совпадает с нулевой изопахитой. За нулевой изопахитой линзовидного тела нет.

It

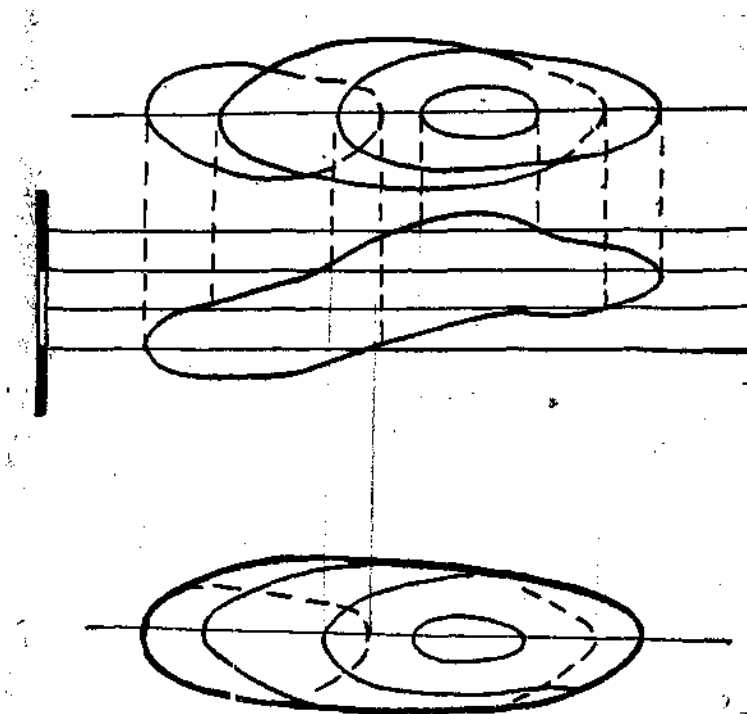


Рис. 17. Построение структурной схемы линзовидного тела

1. Пластовая сводовая залежь (рис. 18, П_т). Приурочена к различным антиклинальным и куполовидным поднятиям. При построении структурной карты ловушки такого типа необходимо представить себе форму поднятия по соотношению его осей и падению крыльев и мысленно вообразить пространственную форму залежи, учитывая возможную мощность продуктивного горизонта (десятки метров). Линия внешнего контура ВНК (ГВК) при горизонтальном его положении повторяет на карте очертания изогипс.

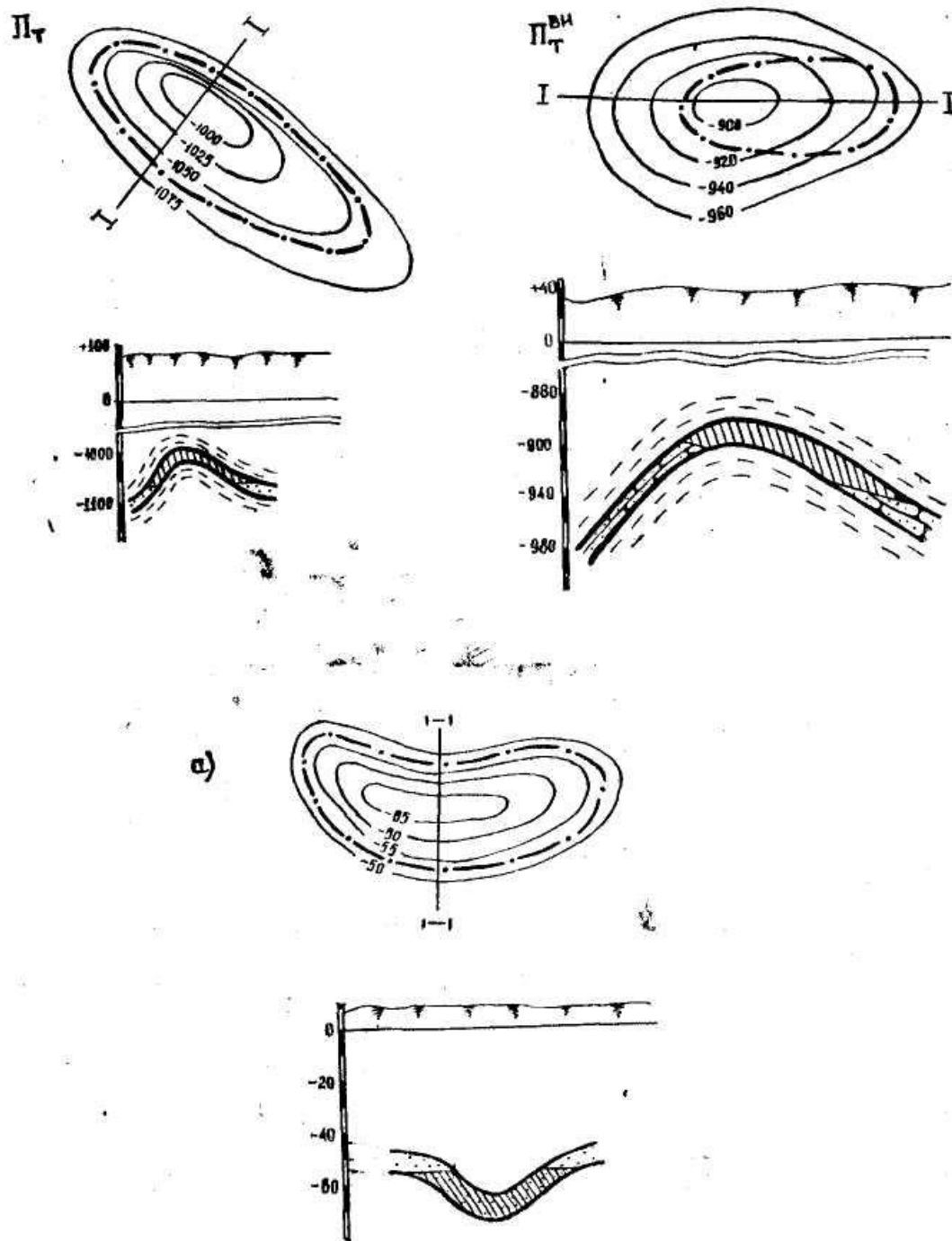
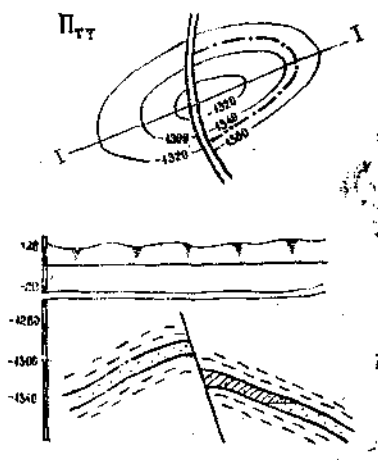


Рис. 18. Пластовые залежи: сводовая — Π_t ; сводовая висячая — $\Pi_{твн}$;
а) — в синклинали

Большие напоры пластовых вод могут привести к смещению залежи на крыло поднятия. Такие смещенные висячие залежи имеют наклонный контур ВНК (ГВК), который пересекает изогипсы (рис. 18, $\Pi_{твн}$).

2. Пластовая залежь нефти в синклинали (рис.18а). Встречается очень редко и может образоваться при гидродинамическом экранировании или в безводных коллекторах' путем стекания нефти за счет собственного веса. Методика построения структурной карты и профилей этой залежи аналогична графическим построениям пластовой сводовой залежи.

3. Пластовая тектонических, экранированная залежь (рис.W, П_т). Залежам ЭТОГО типа Рис. 19.



Пластовая тектоническая, экранированная залежь — разновидностей, обусловленных характером тектонического нарушения (сброс, взброс, надвиг, сдвиг) и его положением на антиклинали. В тектонически экранированных ловушках залежи могут быть как по одну, так и по обе стороны дизъюнктивного нарушения. Наличие нескольких нарушений приводит к образованию "блоковых залежей, которые особенно характерны для поднятий, связанных с соляными диапирами, грязевыми вулканами и интрузивными телами.

Изображая графически этот тип залежей и проводя на структурной карте изолинии, необходимо учитывать их форму до образования нарушения, с тем чтобы придать правильную форму изолиниям разобщенных блоков. По цифровым значениям изогипс можно определить амплитуду относительного смещения крыльев или блоков. Например, сходящиеся у нарушения изогипсы минус 1050 и минус 1150 указывают, что амплитуда смещения равна 100 м. Тектонические нарушения показывают на карте двумя линиями, представляющими собой проекции пересечения поверхности нарушения с кровлей пласта в опущенном и приподнятом крыльях (блоках) антиклинали. Расстояние между этими линиями на карте зависит от угла наклона штокости сбрасывателя и амплитуды смещения. В случае вертикального нарушения обе линии совмещаются в одну. При размещении скважин на карте необходимо одну из них расположить между линиями нарушения. Эта скважина позволит определить характер смещения: в случае сброса скважина не вскрыет кровлю залежи, в случае взброса — пересечет ее дважды. Рассмотрим простейшие случаи: а) сброс и б) взброс (рис. 20).

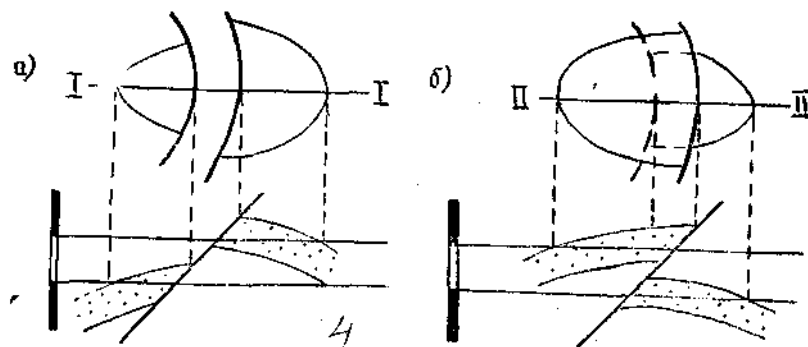


Рис. 20. Ловушки, образуемые а) сбросом, б) взбросом

В случае а) обе линии нарушения показывают на карте одинаковым знаком, разорванные части пласта раздвинуты и между ними нет изогипс. В случае б) разорванные части пласта надвинуты друг на друга, поэтому линию нарушения и изогипсы относительно опущенного блока следует показывать пунктиром в той части, где они перекрыты приподнятым блоком.

4. Пластовая прМконтактная залежь (рис. 21, П_т(пк)). Эти залежи образуются в ловушках, где продуктивный пласт прорван инородным телом, поэтому в плане залежь имеет как бы кольцевую форму. Внутри кольца залежь отсутствует, и скважинами должны быть установлены при мерный контур и состав внедрившегося тела для изображения его на карте и профилях соответствующим знаком.

5. Пластовая литологически экранированная залежь' (рис. 22а, б, П_с). Залежи этого типа приурочены к ловушкам, образование которых определяется двумя факторами.

Первым и основным является литологическое замещение или выклинивание пласта коллектора. Второй фактор, проявляющийся позже, приводит к образованию моноклиальной или антиклинальной структуры и тем самым завершает формирование ловушки. Линия выклинивания определяется в плане область простираения коллектора и за эту линию не следует протягивать изогипсы кровли коллектора (рис. 22а). Если литологически экранированные участки расположены так, что занимают лишь небольшие площади моноклинали или крыла антиклинали, то для характеристики общего структурного плана проводят изогипсы не по кровле коллектора а по кровле вмещающего его пласта (рис. 22б).

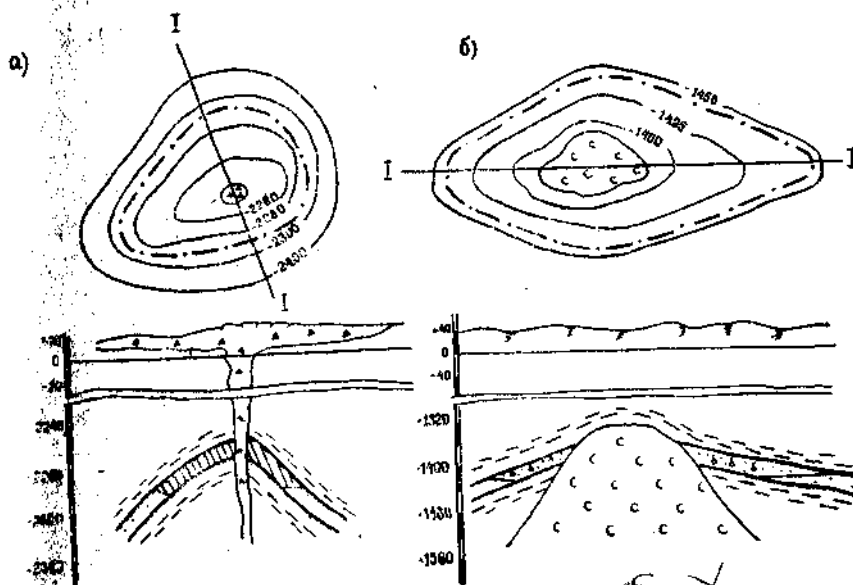


Рис. 21. Пластовые приконтактные залежи $P_{т/ПК}$: а) у грязевого вулкана, б) у соляного купола

6. Пластовая стратиграфическая залежь (рис. 23, P_d).
Стратиграфический экран, который определяет название залежи, может образовать ловушку только в сочетании с угло-Шм несогласием между подстилающими и перекрывающими породами. При построении структурной карты в этом случае проводят изогипсы по кровле пласта и дополнительные изогипсы по поверхности стратиграфического несогласия. Соединение точек пересечения изогипс с одинаковыми абсолютными отметками дает на карте линию стратиграфического экрана (рис. 23а). При горизонтальной поверхности стратиграфического несогласия на карте останется только линия ее пересечения с кровлей продуктивного Я**\ста (рис. 23б).

7. Массивная сводовая залежь (рис. 24, M_t). Структурная карта и профили массивной сводовой залежи должны отразить большую мощность пород-коллекторов в ловушке и ее амплитуду в несколько сотен метров. Следует иметь в виду, что в строении залежи участвуют отложения лишь верхней части массивного резервуара. Изолинии на структурной карте по своей конфигурации подобны изолиниям пластовой сводовой залежи, отличительным признаком массивной залежи будет большая ее высота (сотни метров).

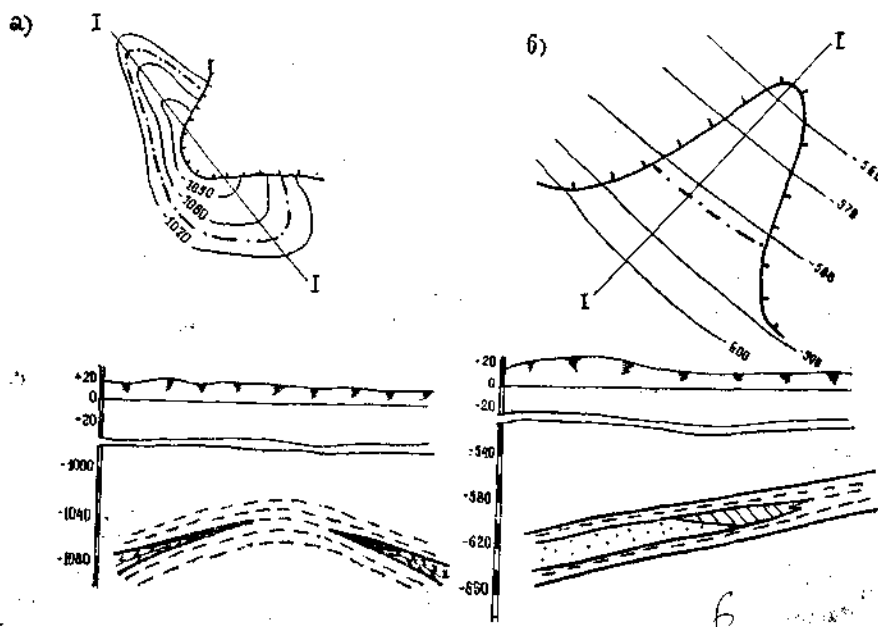


Рис. 22. Пластовые литологически экранированные залежи — P_c : а) структурная схема кровли пласта — коллектора, б) P_c — на моноклинали, структурная схема кровли вмещающей толщи

Учитывая, что ловушка массивной сводовой залежи представляет собой структурное поднятие, напластование пород в поперечном и продольном разрезах остается параллельным кровле залежи.

В массивном неоднородном резервуаре коллектор часто имеет пластово-массивное строение. Признаком пластово-массивной залежи служит единый уровень ВНК у всех пластов (рис. 25).

8. Массивная тектонически экранированная залежь (рис. 24а, M_T). Образование ловушки для залежи этого типа можно представить себе как дальнейшее развитие сводового поднятия, сопровождающееся превышением предела прочности пород и возникновением нарушений. Тектонические нарушения должны быть показаны на структурной карте и соответственно на одном или на обоих профилях.

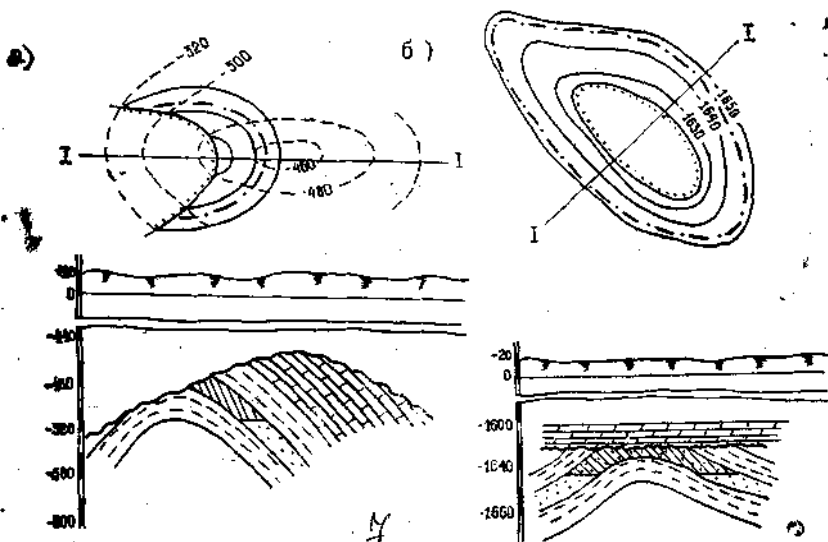


Рис. 23. Стратиграфические залежи P_d : а) построение линии стратигра-

фического экрана; б) пластовая стратиграфически экранированная

9. Рифовая залежь (рис. 24б, Мс). Рифовая залежь приурочена к ловушке, представляющей собой известняковый массив, образованный жизнедеятельностью колониальных организмов. Коллекторские свойства рифового массива очень неоднородны. Отдельные его части имеют повышенную пористость и ивернозность, а следовательно, и лучшую про^ницаемость. [На карте изолиниями подчеркивают. вытянутую форму релбёфа поверхности рифа с одной или несколькими ¹ вершинами; на разрезах отражают специфическое очертание тела рифа, отсутствие в нем напластования пород и участки улучшенных коллекторских свойств. Вмещающие, облекающие, подстилающие риф породы имеют слоистость и представлены уже другими литологическими разностями.

'10: Массивная залежь в эрозионном останце (рис. 24в,Л4д)- Ловушки для залежей данного типа образуют эрози онные останцы (погребенные выступы), сложенные устой чивыми к разрушению горными породами и перекрытые водоупорными отложениями. Форму останца определяют наклонное или горизонтальное залегание пород, литологиче-ский их состав и степень трещиноватости. При горизонтальном залегании пород форма останцевого выступа может быть самой разнообразной и определяется изменением состава и степени трещиноватости пород по площади.

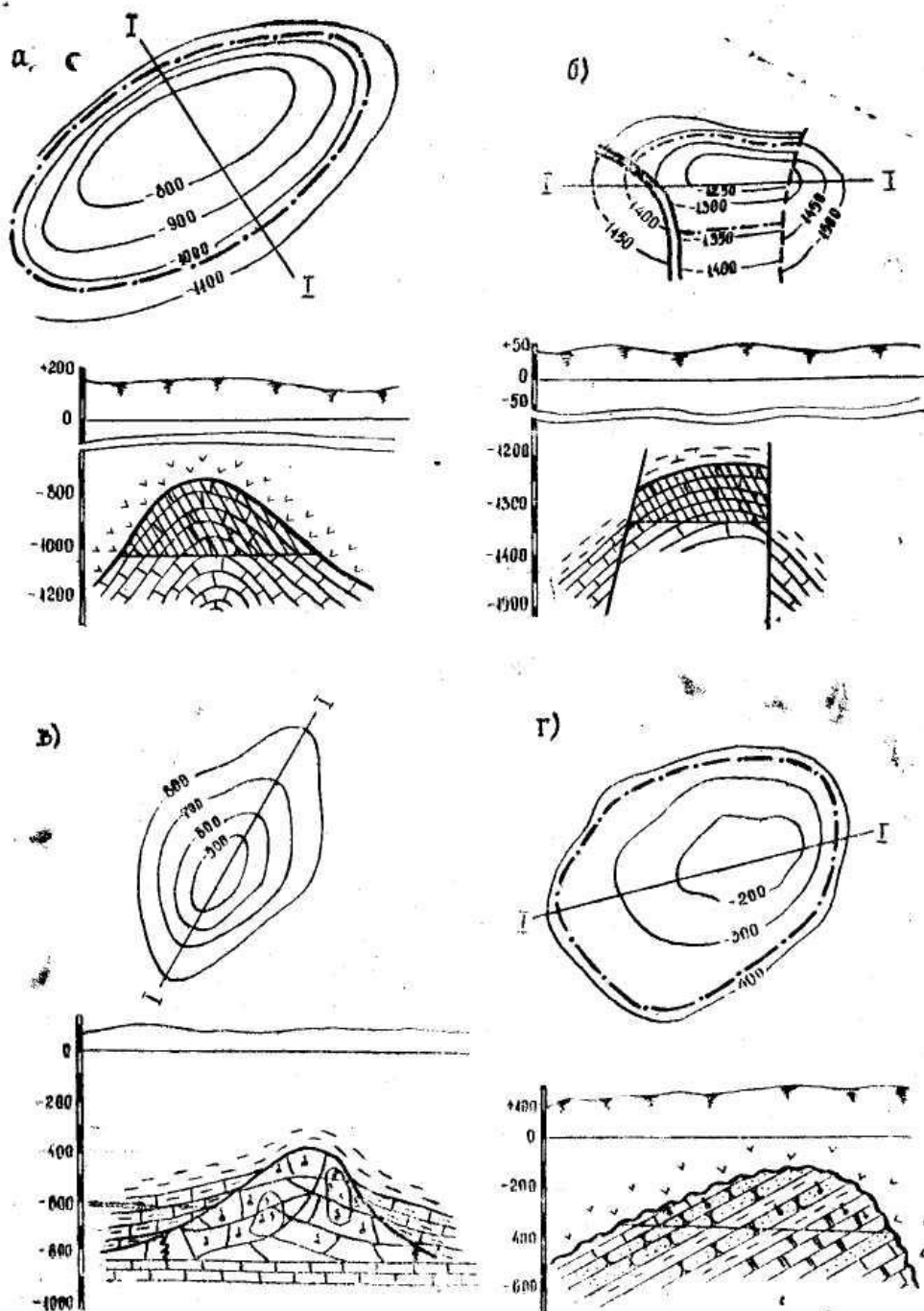


Рис. 24. Массивные залежи: а) M_t — сводовая, б) $M_{тт}$ — тектонически экранированная, в) M_c — рифовая, г) M_d — в эрозионном останце (в погребенном выступе)

При наклонном залегании пород выступ, как правило, асимметричен. Более изрезанным и крутым будет тот склон, где разрушаются головы пластов. В связи с расчлененностью рельефа эрозионного останца изолинии на структурной карте имеют неровный контур и сложную конфигурацию, на разрезах поверхность эрозионного массива ограничивают линией стратиграфического несогласия, i

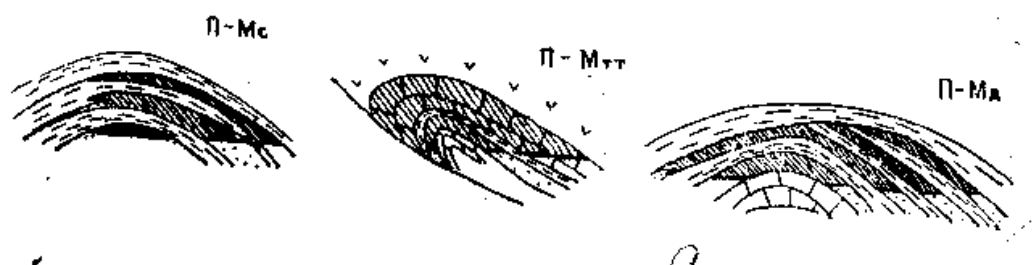


Рис. 25. Пластово-массивные залежи П—М_{тт}, П—М_с, П—М_д

На рис. 25 показаны залежи нефти в пластово-массивных ловушках, образование которых преимущественно связано с тектоническим, седиментационным или денудационным фактором (П—М_т, П—М_с, П—М_д).

11. Линзовидная приразрывная залежь (рис. 26а, Л_т). Трещиноватые участки, которые образуются вокруг тектонических нарушений, секущих толщи сильно сцементированных непроницаемых пород, могут служить вытянутыми вдоль нарушения линзовидными ловушками для нефти и газа.

Структурная схема поверхности приразрывной линзовидной ловушки представляется системой замкнутых изолиний, образующихся от пересечения тела линзы с горизонтальными поверхностями. Тектоническое нарушение пересекает тело линзы на значительном протяжении и должно быть отражено в каждом гипсометрическом срезе. При этом в верхнем контуре оно изображается сплошной линией, а в остальных — пунктиром. На рис. 26 нарушение показано только в верхнем сечении.

Залежь может занимать весь объем линзы или ее часть.

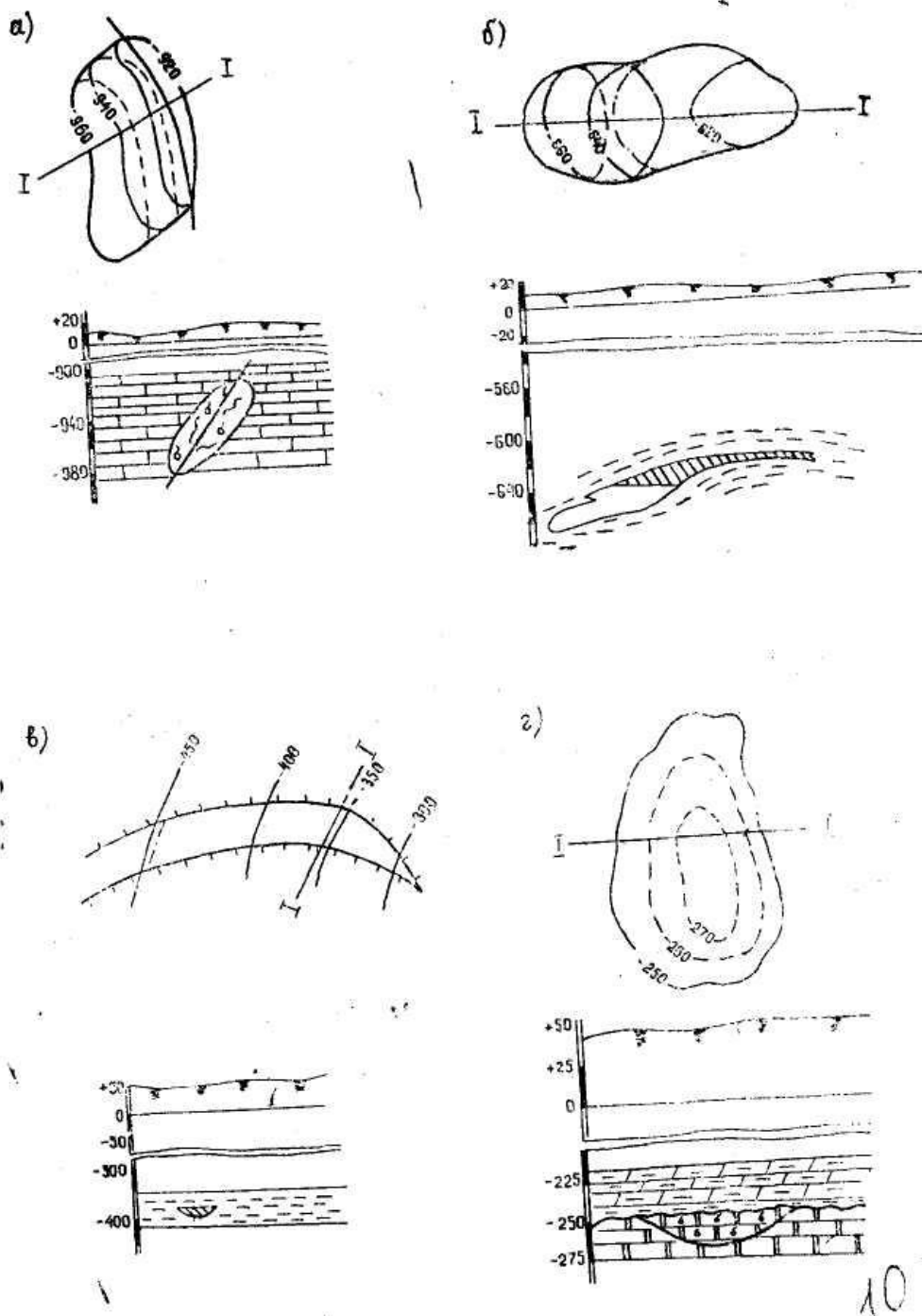


Рис. 26. Линзовидные залежи: а) L_T — приразрывная, б) L_C — внутри-
пластовая, в) $L_{C(ш)}$ — шнурковая, г) L_d — под поверхностью
несогласия

70

Контуры ВНК (ГВК) проводят при частичном заполнении ловушки нефтью или газом.

12. Залежь линзовидная внутрипластовая (рис. 26б, L_C). Внутри непроницаемых глинистых пластов в процессе седиментации могут накапливаться линзы проницаемых, например, песчано-алевролитовых отложений, которые и служат ловушками для линзовидных залежей нефти и газа. Ло

вушки этого типа плоские, имеют вытянутую форму и не большие размеры.

При полном заполнении нефтью (газом) объема ловушки контур залежи в плане совпадает с линией, огибающей изо-гипсы линзовидного тела.

13.Шнурковая, рукавообразная (русловая или баровая) залежь (рис. 26в, $L_{с<ш}$). Необычная форма таких залежей определяется условиями образования ловушек в дельтах палеорек и в прибрежных частях древних морей.

Ловушка русловой залежи представляет собой накопление песчано-галечникового материала в дельтах палеорек с вогнутым основанием, почти плоской кровлей, резким контактом с вмещающими породами и извилистой формой в плане; протяженность до 20—25 км и ширина 0,5—3 км (рис. 26в).

Ловушкой для баровой залежи служит песчаный вал-бар, образующийся в море вдоль берега; его протяженность до 200 км, высота около 8 м. Бар имеет плоское основание, линейную вытянутость в плане и постепенный переход к непроницаемым вмещающим породам.

^На карте границы таких ловушек обозначаются линией , литологического выклинивания согласно легенде (рис. 28). Дополнительно проводятся также изогипсы кровли пласта, вмещающего ловушку.

При изображении залежи на разрезах следует отразить незакономерное изменение мощности линзы как по простиранию, так и вкрест простирания с уменьшением до нуля у линии выклинивания.

14. Залежь линзовидная под поверхностью несогласия¹¹(рис. 26г, L_d). Ловушки для таких залежей формируются в два этапа. На первом этапе в кровле толщи непроницаемых пород, под воздействием денудационных процессов, образуются участки с повышенной проницаемостью. На втором этапе, когда участки перекрываются непроницаемыми отложениями, возникают ловушки линзовидного типа, форма и размеры которых могут быть самыми разнообразными. Такие ловушки еще мало изучены, но существует мнение, что они имеют довольно широкое распространение.

Для графического построения залежей этого типа могут быть применены все приемы, рекомендованные выше для изображения линзовидных залежей.

3.3. Пояснения к выполнению заданий

Для выполнения индивидуального задания следует построить структурную карту* кровли продуктивного горизонта и два разреза (по простиранию и вкрест залежи), составить вспомогательную таблицу абсолютных отметок, глубин, мощностей и продуктивности скважин. Работу представить на листе миллиметровой бумаги размером не менее 30X25 см. Слева поместить карту, под ней расположить продольный профиль, справа вверху расположить второй профиль, ниже таблицу. Указать название залежи, фамилию и дату.

Порядок выполнения работы. Необходимо представить себе геологическое строение залежи в объеме, рассмотреть соответствующий рисунок раздела 3.2 и указания к нему. Затем самостоятельно выбрать конфигурацию изолиний, размеры и глубину залегания залежи и построить карту в масштабе 1 :50000.

Каждый рисунок должен

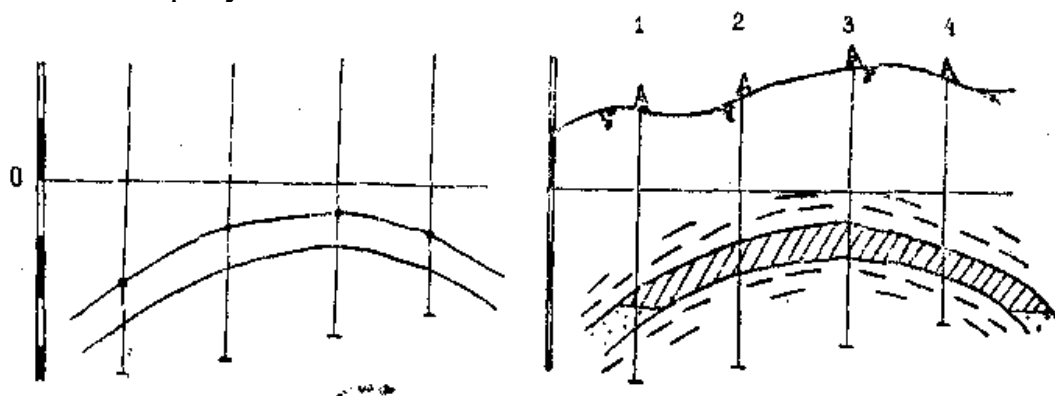
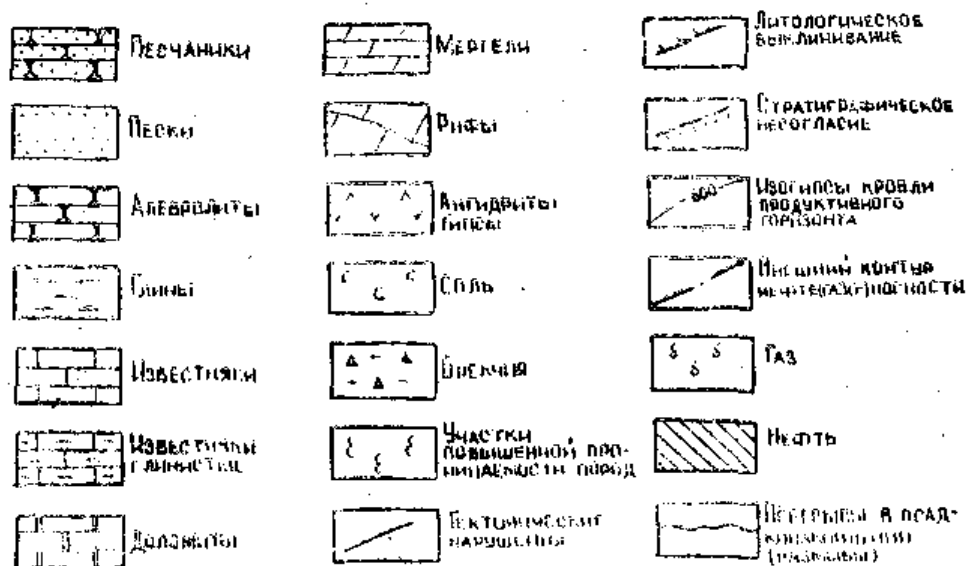


Рис. 27. Построение разреза

быть оригинальным, свидетельствующим о творческом подходе студента к графическому построению типичных залежей. (Напомним, что шаг между изогипсами 10—20 м у пластовых залежей и 100—200 м — у массивных). j

На крате условными знаками (рис. 28) изобразить кон-1 тур залежи, линии экранов и другие детали, определяющие данный тип ловушки. Провести линии двух разрезов, в точ-: ке их пересечения расположить одну скважину. После этого, рйееггшйть скважины (от шести и более) вдоль профилей так, чтобы «данные бурения» этих скважин обосновали геологические особенности залежи, т. е. все условные знаки на карте. Не следует располагать скважины на контуре ВНК, на изогипсах и т. п., так как вероятность такого совпадения в натуре крайне мала. После расстановки скважин, интерполируя их положение между изогипсами, можно оценить абсолютную отметку кровли продуктивного горизонта в каждой скважине и заполнить в таблице одну графу, ко-1 торая используется при построении разрезов. (Остальные графы заполняются позже).

Построение разрезов поясняет рис. 27. Пользуются вертикальным масштабом 1: 10000 для пластовых и массивных залежей, а для линзовидных—1:5000. Горизонтальный масштаб профиля отвечает масштабу карты. В этом масштабе



у/
Рис. 28. Условные знаки к рис. 18—23//

на уровень нулевой отметки перенести точки скважин и провести вспомогательные линии (рис., 27). Абсолютные отметки кровли продуктивного горизонта в каждой скважине соединить плавной линией. Таким образом будет построена кровля пласта. Подошву пласта на профиле проводят произвольно, имея в виду, что у пластовых залежей она повторяет линию кровли, а в массивных залежах скважины пересекают поверхность ВНК или ГВК, не достигая «подошвы продуктивной толщи».

В соответствии с абсолютными отметками на карте Линий ВНК, ГНК или ГВК следует показать их положение на разрезе и ниже обозначить зйбои скважин. Затем можно провести рельеф дневной поверхности, отметить устья скважин, показать литологию продуктивного горизонта и ограничивающих его пластов, тектонические нарушения, стратиграфические несогласия, состав флюида. (Пластовые воды специальным знаком на карте и на разрезах не показывают). Построение поперечного разреза проводить в той же последовательности. Теперь можно заполнить все графы таблицы:

№ скв.	Альтитуда, м	Глубина забоя, м	Абсолютная отметка кровли пласта, м	Мощность пласта (или эффективная мощность для массивной залежи), м	Результаты опробования: газ, нефть, вода

Для самоконтроля провести проверку выполненной работы: проверить соответствие абсолютных отметок кровли пласта по отдельным скважинам на карте, на разрезах и в таблице, сопоставить на карте и разрезах длину и ширину залежи, размеры линзовидного тела, соляного купола и др., проверить согласованность продуктивности скважин по таблице с положением ВНК — ГВК. — ГНК в залежи.

4. ПЛАСТОВОЕ ДАВЛЕНИЕ И ТЕМПЕРАТУРА В ЗАЛЕЖАХ НЕФТИ И ГАЗА

Гидростатическое давление в природном резервуаре создается весом воды, заключенной в коллекторе. Это давление в напорной системе называется пластовым. Схема напорной системы природного резервуара показана на рис. 29 в случае гидростатического и гидродинамического режимов. В пластовом природном резервуаре, как правило, действует гидродинамическое давление, в литологически ограниченном и линзовидном — гидростатическое.

При вскрытии водоносного горизонта скважиной энергия напора или пластовое давление проявляется в заполнении ствола скважины столбом жидкости до статического уровня (рис. 30а). Установление статического уровня означает, что вес столба жидкости уравнивает пластовое давление. Пластовое давление ($P_{пл}$) пропорционально произведению высоты столба жидкости (h) на ее плотность (γ); в формулу вводится коэффициент 1/10 или 1/100 в соответствии с принятой системой единиц (10 ат = 1 МПа).

В нефтегазгеологической практике пользуются понятиями: давление действительное (истинное), условное (или расчетное) и приведенное.

Под расчетным или условным гидростатическим давлением понимается давление столба пресной воды ($\gamma = 1 \text{ г/см}^3$), высотой от точки замера до устья скважины. Так, например, условное гидростатическое давление в пласте, залегающем на глубине 500 м: (или 50 ат).

Истинное пластовое $P_{ус.} = \frac{500 \cdot 1}{100} = 5 \text{ МПа}$ давление может быть больше (АВПД), меньше (АНПД) или равно условному. Различия, эти контролируются положением пьезометрической поверх-



Рис. 29. Напорная система природного резервуара. Схема соотношения условного и действительного давления дана на рис. 30. При горизонтальном положении пьезометрической поверхности возможны еще большие отклонения расчетного давления от истинного. Предлагается самостоятельно построить соответствующую схему.

При региональных гидродинамических построениях широко используют приведенное давление подземных вод. Оно позволяет оценить направление движения пластовой жидкости между двумя точками — по падению пласта или в направлении его воздымания, а также между пластами в зонах, где они сообщаются и возможен переток флюидов сверху вниз или снизу вверх. Приведенное давление находят по приведенному (т. е. пересчитанному на пресную воду) статическому уровню и выражают в метрах.

Приведенное давление численно равно расстоянию (в метрах) от приведенного статического уровня до какой-либо плоскости сравнения. За условную плоскость сравнения можно принять любую гипсометрическую поверхность; на пример, уровень поверхности океана с нулевой абсолютной отметкой.

Схему расчета приведенного давления поясняет рис. 31. Пластовая вода заполняет ствол скважины до статического уровня. В рассматриваемом примере вода плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$ образует столб высотой 1200 м, от забоя до абсолютной отметки + 200 м. Чтобы перейти от параметров истинного пластового давления к значению приведенного давления находим высоту приведенного статического уровня и его гипсометрическую отметку. По условию сохранения постоянства пластового давления выполняется равенство

$$h_{\text{ст}} \gamma = h'_{\text{ст}} \gamma',$$

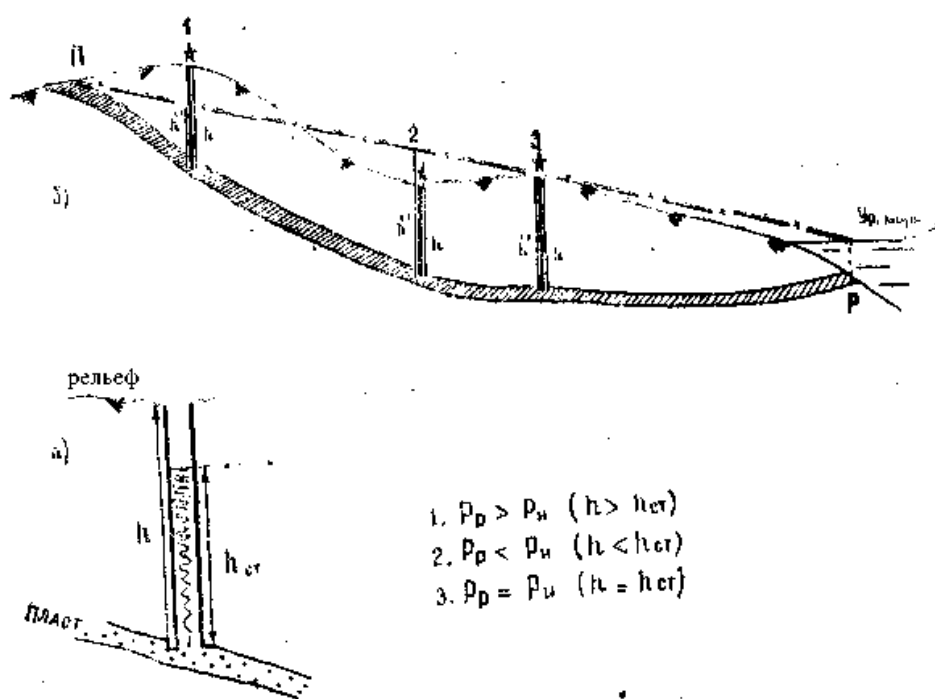


Рис. 30. Схема соотношения расчетного и действительного Давле[^]ния: а) в скважине, б) в пласте — коллекторе; h — глубина пласта, $L_{\text{ст}}$ — высота напора, P_p — расчетное давление, P_n — истинное давление

где $h'_{\text{ст}}$ — приведенный статический уровень, γ' — плотность пресной

воды. $h'_{ст} = 1200 \cdot 1,1 = 1320 \text{ м.}$

Абсолютная отметка приведенного статического уровня равна $+320 \text{ м.}$ Следовательно, приведенное давление в скважине № 1 $Y_1 = +320 \text{ м.}$ (Действительное $P_x = 13,2 \text{ МПа.}$)

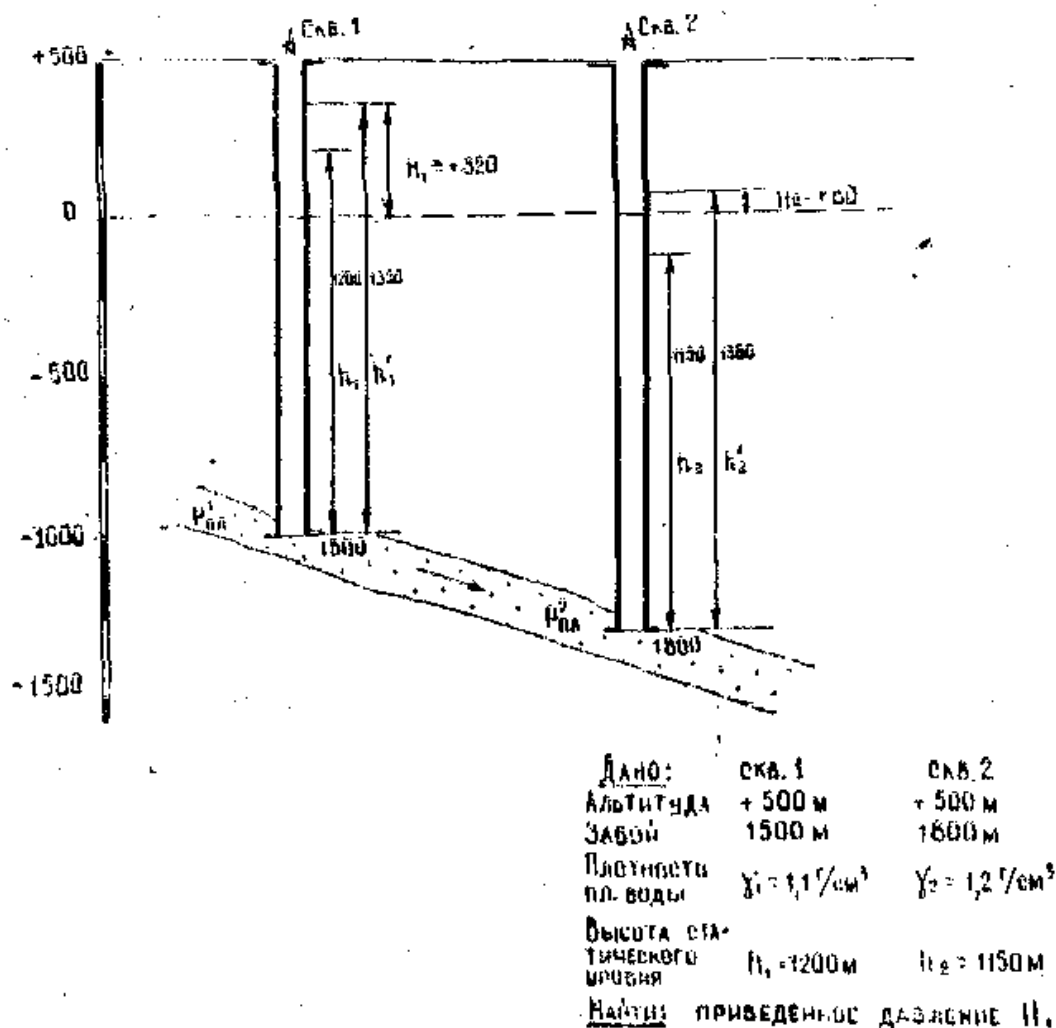


Рис. 31. Определение приведенного давления

В скважине №2 величина приведенного давления $Y_2 = +80 \text{ м.}$ Сравнение величин приведенных давлений показывает, что движение пластовых флюидов происходит от скважины № 1 по направлению к скважине № 2, несмотря на то, что абсолютное значение пластового давления во второй точке ($P_г = 13,8 \text{ МПа.}$) больше, чем в первой. Если рассчитанная по пресной воде пьезометрическая поверхность имеет наклон, то движение пластовых вод направлено от большего приведенного давления к меньшему — по наклону пьезометрической поверхности. Легко убедиться, что порядок величин приведенных давлений не изменится и в том случае, когда за поверхность сравнения будет выбрана плоскость с абсолютной отметкой—1000 м. Если в двух скважинах приведенные давления Y_1 и Y_2 имеют одинаковую величину, то движение флюидов между ними не происходит. Направление движения флюидов между сообщающимися пластами также определяется не абсолютными давлениями в верхнем и в нижнем горизонтах, а разностью

приведенных давлений.

Чем больше размеры нефтегазоносного региона, тем более вероятно, что в нем есть и латеральное, и вертикальное движение пластовых флюидов. Гидродинамические построения очень полезны для объяснения некоторых кажущихся аномалий в изменении свойств углеводородных флюидов особенно в зонах, где имеют место перетоки жидкостей сверху вниз из вышележащего в нижележащий горизонт.

Для того чтобы ориентироваться в соотношениях понятий расчетного, действительного и приведенного давлений, а также в структурных условиях, которые могут обусловить движение пластовых флюидов в природном резервуаре снизу вверх и сверху вниз, полезно выполнить ряд упражнений.

Задание:

Определить расчетное, действительное и приведенное давление в двух скважинах (или в двух пластах), направление движения жидкости между ними. Исходные данные см. в табл. 18.

. К этим упражнениям предлагаются дополнительные вопросы: 1) определить вероятную температуру в пласте и диапазон возможных ее отклонений; 2) охарактеризовать вероятный тип углеводородного флюида, который может быть в залежи с аналогичными термобарическими условиями.

В эти упражнения можно внести элементы деловой игры. Некоторая доля фантазии позволяет значительно разнообразить вопросы и ответы. Для ответов на вопросы следует пользоваться известными из практики данными.

1. Пластовую температуру оценивать по геотермическому градиенту или геотермической ступени, принимая во внимание величину возможных отклонений от среднего в регионах с различными тектоническими условиями и геотектоническими режимами. Установленные отклонения от среднего $33^{\circ}/\text{км}$ термоградиента: на древних щитах $6^{\circ}/\text{км}$, на древних платформах $10\text{—}20^{\circ}/\text{км}$, на молодых платформах $23\text{—}30^{\circ}/\text{км}$, в областях проявления молодой складчатости более $30^{\circ}/\text{км}$. Геотермический градиент зависит и от теплопроводности пород.

Таблица 18

Данные для решения задач по расчету приведенного давления

№ скв.	I пласт			№ скв.	II пласт		
	alt, м	Глубина забоя, м	$h_{ст}, м$		alt, м	Глубина забоя, м	$h_{ст}, м$
1	500	1250	750	1	500	3750	3865
2	750	900	1500				
3	250	1250	780	2	750	3500	3260
4	650	1650	1750				
5	250	1500	2000	3	250	3750	4620
6	550	2050	1830				
7	260	2010	2250	6	550	3550	3750
8	400	2450	1750				
9	250	3000	3500	7	260	4000	5050
10	150	3250	3750				
11	250	3000	3750	9	250	4500	4660
12	300	3550	3000				
13	400	3400	3850	10	150	4600	5123
14	400	3620	3950				
15	600	3550	3650	12	300	5260	5475
16	500	4000	3500				
17	300	5050	4450	14	400	5650	4240
18	500	5500	5750				
19	400	5150	5500	18	500	6500	5770
20	600	6000	6000				

2. Для прогноза возможного типа флюида (нефти, конденсата или газа) руководствуются представлением о вертикальной геохимической зональности в изменении состава нефтей и газов применительно к выбранному

геотермическому режиму. Нефть и газ встречаются на глубинах, где температура изменяется от -5°C до $+250^{\circ}\text{C}$. Нижняя граница существования чисто нефтяных скоплений от 1,7 км до 7,0 км — она зависит от суммарного влияния региональных факторов. Преобладающее число нефтяных месторождений выявлено на глубине до 4 км, на больших глубинах чаще встречаются газоконденсатные и газовые залежи.

В зоне катагенеза плотность нефти уменьшается по нормальному обратному градиенту на $0,005 \text{ г/см}^3$ через каждые $90 \pm 30 \text{ м}$ (через 60—120 м). В зоне гипергенеза нет определенной закономерности в изменении состава нефтей с глубиной.

1

Предлагаемые упражнения по оценке влияния пластовой температуры на состав углеводородных флюидов в различных геологических условиях дают возможность учащемуся в полной мере проявить свою осведомленность и уровень знаний по изучаемому курсу геологии и геохимии нефти и газа

Использованная литература

1. Бека К., Высоцкий И. Геология нефти и газа. М.: Недра, 1976.
2. Брод И. О. Залежи нефти и газа. М.: Гостоптехиздат, 1951.
3. Вассоевич Н. Б., Бергре М. Г. К наименованию нефтей и их фракций по углеводородному составу. — Геология нефти и газа, 1968, № 12.
4. Вассоевич Н. Б., Гусева А. Н., Заславский Е. М. К изучению рассеянного органического вещества седиментитов (критические замечания). — В кн.: ОВ современных и ископаемых осадков... М.: Наука, 1974, с. 311—324.
5. Вассоевич Н. Б., Лейфман И. Е. Об оценке нефтематеринского потенциала. — ДАН, т. 234, № 4, 1977, с. 884—887.
6. Высоцкий И. В. Геология природного газа. М.: Недра, 1979.
7. Геологический словарь. М.: Недра, 1973, т. 1,2.
8. Гусева А. Н., Методика обработки массовых данных о составе нефтей. — Тр. ЗапсибНИГРИ, 1977, вып. 122.
9. Гусева А. Н., Гейро С. С. Геохимические типы нефтей Тимано-Печорского бассейна. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1974, 8, с. 105—114.
10. Гусева А. Н., Лейфман И. Е. Нефтегазоносность, типы нефтей и их распределение по составу. — В кн.: Гидрогеологические и палеогидрогеологические условия размещения залежей нефти и газа. М.: Наука, 1977.
11. Добрянский А. Ф. Геохимия нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1948.
12. Добрянский А. Ф. Химия нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1961.
13. Контрович А. Э., Стасова О. Ф. К геохимии нефтей Западно-Сибирской низменности. — Геол. и геофиз., 1964, № 2, с. 3—12.
14. Наметкин С. С. Химия нефти. М.: изд-во АН СССР, 1965.
- 15! Органическая химия/Под ред. Дж. Эглинтон, М- Т. Дж. Мэрфи. Л.:

Недра, 1974.

16.Петров Ал. А. Химия алканов. М.: Наука, 1974.

17.Петров Ал. А., Забродина М. Н., Арефьев О. А., Макушина В. М. Химическая типизация и превращение нефтей в природе.—Нефтехимия. 1978, № 2, т. 18.

18.Петров Ал. А. Химия нафтендов. М.: Наука, 1971.

19.Поконова Ю. В., Гайле А. А. и др. Химия нефти. Л.: Химия, 1984.

20.Радченко О. А. Геохимические закономерности размещения нефтеносных областей мира. Л.: Недра, 1965.

21.Россини Ф. Д., Мэйр Б., Стрейф А. Углеводороды нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1957.

22.Словарь по геологии нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1958.

23.Справочник по геологии нефти и газа/Под ред. Н. А. Еременко. М.: Недра, 1984.

Соколов В. Л., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В.

24.Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972.

25.Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981.

26.Успенский В. А. Введение в геохимию нефти. Л.: Недра, 1970.

27.Хаит Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 1982.

Шиманский В. К. Генетическая классификация газов, нефтей и рассеянного органического вещества пород.—Тр. ВНИГРИ. Л., 1981, с. 11—23

НАЗОРАТ САВОЛЛАРИ

Синон саволлари:

1-мавзуга оид назорат саволлари

1. Нефт ва газ ёкилгилар орасида қайси уринни эгаллайди?
2. XX асрда нефт - газ саноатининг бунчалик жадал ривожланишига сабаблар нималардан иборат?
3. Шартли ёкилги деб қандай ёкилгига айтилади?
4. Нефтберувчанлик деганда нима тушинилади?
5. Қандай ҳолларда очик фонтан содир бўлади?

2-мавзуга оид назорат саволлари

1. Ўзбекистонда нефт ва табиий газ қазиб чиқариш
2. Чимён нефт жамияти ҳақида маълумот беринг.
3. Сурхондарёда "Термизнефт" трести очилиши.
4. Фарғона водийсида очилган нефт конлари ҳақида маълумотлар беринг

3-мавзуга оид Назорат саволлар

1. Нефт ва газ сизилишининг қонунлари
2. Тўғри чизиқли сизиш оқими
3. Сизилиш оқимлари ва уларнинг хусусиятлари
4. Бир ўлчовли сизиш оқимининг Дарси қонуни таъсири доирасидаги асосий тенгламалари
5. Нефт ва газ уюмининг энергетик таъсифи
6. Қатлам суви таъйиқи энергияси
7. Сиқилган озод газ энергияси
8. Қатламнинг таранглик энергияси
9. Оғирлик (гравитация) қучлари

4-мавзуга доир назорат саволлари

1. Табiiй ёнувчи (казилмалар) каустобиолитлар
2. Каустобиолитлар ва уларнинг йулдошлари
3. Каустобиолитларнинг В. А. Успенский ва О. А. Радченколари тасниф этган генетик таснифи
4. Битумлар ва уларнинг таркиби
5. Асфальтлар ва уларнинг таркиби
6. Асфальтлар ва пиробитумлар ва уларнинг таркиби
7. Керитлар ва уларнинг таркиби
8. Импортитлар ва уларнинг таркиби
9. Антраксолитлар ва уларнинг таркиби
10. Шунгитлар ва уларнинг таркиби
11. Кискеитлар ва уларнинг таркиби
12. Тухолитлар ва уларнинг таркиби

140

5-мавзуга оид назорат саволлари

1. Атмосферадаги газларнинг манбаи, мувозанати ва таркибий қисмининг ўзгаришлари.
2. Атмосфера ва гидросферанинг ўзаро узвий боғлиқлиги ва уларнинг литосфера билан яқинлашуви, ҳавонинг кислороди ва сувда эриган кислород билан муносабатининг оқибати.
3. Чуқинди тоғ жинсларининг газлари
4. Ер ости сувлари газлари
5. Табiiй газлар
6. Инерт газлар
7. Вулкан газлари
8. Нефть йулақай газлари
9. Биосфера ҳақида маълумот беринг.
10. Гидросфера ҳақида маълумот беринг
11. Литосфера ҳақида маълумот беринг

6-мавзуга оид назорат саволлари

1. Коллектор тоғ жинслари
2. Тоғ жинсларининг говаклиги
3. Тоғ жинсларининг говаклиги

7-мавзуга оид назорат саволлари

1. Нефть ва газ уюмларида тупланиши ва уларнинг жойлашишига умумий қонуниятлари
2. Табиатда органик моддаларнинг тупланиши ва ёнувчи фойдали казилмаларнинг ҳосил бўлиши
3. Органик назария тарафдорлари.
4. Ноорганик назария тарафдорлари.

5.Микстгенетик назария тарафдорлари.

8-мавзуга оид назорат саволари

- 1.Нефтни таркибидаги конуниятлар
- 2.А.С.Велиновский буйича нефт ларни таркибидаги енгил фракцияси

9-мавзуга оид назорат саволлари

- 1.Нефт ва газ конларининг таснифи
- 2.Нефт ва газ конларининг тузилмали синфи.
- 3.Рифоген синфининг нефт ва газ конлари.
- 4.Литологик синфнинг нефт ва газ конлари.
- 5.Стратиграфик синфнинг конлари.
- 6.Платформа ва геосинклиналлар билан боглик нефт ва газ конлари
- 7.Чукинди жинслар йигиндисининг вертикал кесим буйича минтакаларга булиниши.

10-мавзуга оид назорат саволлари

- 1.Табиий газларнинг ер қобиғида ҳосил булиши қонунлари, тарқалиш усуллари, қон ҳосил қилиш усуллари.
- 2.Тоғ жинсларининг ғовақлиги, ғовақлик коэффициенти
- 3.Самарали ғовақлик
- 4.Дарзли ғовақликлар тавсифи
- 5.Тоғ жинсларининг ўтказувчанлиги
- 6.Ф.А.Требин қумтош коллекторларни муфассал ўрганиб, уларни қандай синфларга бўлишни таклиф этади.
- 7.Коллекторларнинг сув, нефт, газга тўйинганлиги. Коллекторлар
- 8.Нефт ва газнинг қопқоқ тоғ жинслари.
- 9.Нефт ва газ тўпламларини шаклланиши ва бузилиши. Нефт ва газ
- 10.Нефт ва газ тўпламларининг бузилиши.
- 11.Нефт ва газ тўпламини шакллантирувчи баъзи омиллар геологик вақт

11-мавзуга оид назорат саволлари

- 1.Нефт, газ ва конденсатни таркиби ва хусусиятлари.
2. Нефт ва газ ҳосил бўлиши тўғрисидаги назариялар.
- 3.Коллектор турлари.
- 4.Нефт ва газ миграцияси, структураларда тўпланиши.
5. Нефт ва газ конларни классификациялари.
- 6.Ўзбекистон ҳудудидаги нефт ва газ ўлкалари ва улардаги конлар турлари.

12-мавзуга оид назорат саволлари

- 1.НЕФТ ВА ГАЗ МИГРАЦИЯСИ
- 2.Миграция омиллари

3. Нефт ва газ уюмларининг таснифи
4. Тузилмалар тур уюмлари
5. Рифли уюмлар тури
6. Литологик турдаги уюмлар
7. Стратиграфик турдаги уюмлар
8. Нефт ва газ уюмларини ҳосил бўлиши ва бўзилиши
9. Нефт ва газ уюмининг бўзилиши
10. Локал нефт-газ уюмлари ҳосил бўлишининг геологик вақтини аниқлаш

13-мавзуга оид назорат саволлари

142

1. ТОҒ жинсларини утказувчанлиги
2. Коллекторларнинг сув, нефт, газга тўйинганлиги
3. Нефт ва газга тўйинганлик.
4. Хулланганлик.
5. Коллекторлар жинслар таснифи

14-мавзуга оид назорат саволлари

1. Нефть ва табиий газларнинг асосий кимёвий элементлари: углеводород ва водород.
2. Углеводородларнинг асосий элементлари.
3. Углеводород ва унинг геосферада учрашиш ҳоллари
4. Углеводороднинг табиатдаги айланиши
5. Углеводороднинг ер шарида айланишининг 3 асосий босқичи
6. Седиментация
7. Денудация
8. Метаморфизм босқич
9. Алканлар
10. Ер ости сақлагичи
11. Элементли таркиб
12. Гил ва сланецлар таркибидаги органик моддалар
13. Қумли сланецлар

15-мавзуга оид назорат саволлари

1. Ер қобирида нефт ва газнинг тарқалиши. Ер қобирида нефт ва газнинг ётиш шароитлари
2. Нефт ва газ тўплаларини стратиграфик ҳарқалиши
3. Нефтьгазли провинциялар
4. Нефтьгазли ҳудудлар
5. Ер қобирида нефт ва газ уюмлари жойлашининг термобарик шароитлари
6. Қатлам босими нима?
7. Қатлам ҳарорати
8. Геотермик погонани қандай ўлчамади?
9. Геотермик градиент деб нимага айтади?

10. Нефт ва газ уюмларининг ер бағрида жойлашиш қонуниятлари
11. Литолого-стратиграфик минтақаланиш
12. Турон нефтгазли улкаси

16-мавзуга оид назорат саволлари

1. Табиий газлар ҳақида умумий маълумот беринг.
2. Табиий газлар таркибида қандай компонентлар бор?
3. Табиий газларнинг асосий физик хоссалари
4. Газни молекуляр массаси ва зичлигини топиш усули. 143
5. Қовушқоқлик нима ва уни топиш формуласи.
6. Намлик миқдори нима?
7. Мутлоқ намлик миқдори формуласи.
8. Нисбий намлик миқдорини топиш усули.
9. Иссиқлик хоссалари нима?
10. Табиий газларнинг иссиқлик сижими деб нимага айтилади?

17-мавзуга оид назорат саволлари

1. Бекарор ва баркарор конденсатлар.
2. Конденсатлар зичлиги нима?
3. Конденсат молекуляр массасини қайси тенгламаси орқали аниқлаш мумкин?
4. Қонларда нефт, газ ва конденсатларнинг узғариш қонуниятлари
5. Қонларда босимнинг ортиши нимага олиб келади?

18-мавзуга оид назорат саволлари

1. Резервуарлар тушунчаси. Тутқичларнинг пайдо бўлиши, уларнинг нефтгаз қонларининг пайдо бўлиши.
2. Нефт ва табиий газларни сакловчи тоғ жинслари
3. Нефт ва газларнинг табиий саклагичлари (резервуарлар)
4. Нефт ва газларни сакдагич (^опкоқ) тоғ жинслари
5. Нефт ва газ тутқич (изоляция)лари ва уларнинг таснифи.
6. Саноат аҳамиятига молик нефт ва газ уюмларининг ҳосил бўлиши
7. Келиб чиқишига қараб тутқичларни неча гуруҳга бўлиш мумкин:

СИЛЛАБУС

СИЛЛАБУС

IZONLI LUG`AT

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Алканы (парафины) — углеводороды, которым отвечает формула C_nH_{2n+2} .

Различаются нормальные алканы с неразветвленной цепью и алканы с разветвленной цепью. К ним относятся метан, этан, пропан, изобутан и др.

Аномальное давление — любое отклонение от гидростатического давления.

Избыточные давления обычно превышают 12 кПа/м, пониженные давления не достигают 9,8 кПа/м.

Ароматические углеводороды (арены) — углеводороды, содержащие одно или несколько бензольных колец. Моноароматическим углеводородам отвечает формула C_nH_{2n-6} . К типичным аренам относятся бензол, толуол и ксилолы. Полициклические ароматические углеводороды содержат несколько колец с двумя или несколькими атомами углерода, являющимися общими для соседних колец.

Асфальты — твердые или густой консистенции битумы черного или темно-коричневого цвета, разжижающиеся по мере нагревания. Состоят главным образом из углерода и водорода, но содержат также заметные количества азота, серы и кислорода. В значительной степени растворяются в сероуглероде.

Асфальтены — асфальтовые компоненты нефти, которые растворимы в серо-

углероде, но нерастворимы в петролейном эфире и и-пентане.

Асфальтиты — черные или темно-коричневые, сравнительно прочные, твердые битумы, которые размягчаются при температуре выше 110 °С. В значительной мере растворяются в сероуглероде. К асфальтитам, в частности, принадлежат гильсонит, блестящая смола (glance pitch) и грэемит.

Белки — высокомолекулярные полимеры аминокислот, которые составляют более 50 % сухого веса животных. Органические азот и сера в живых организмах концентрируются в белковой фракции. Желатин, альбумин, коллаген (соединительные ткани), кератин (волосы, копыта, ногти), сывороточный альбумин — все это типичные белки.

145

Битумы — природные соединения различного цвета, твердости и летучести, состоящие главным образом из углерода и водорода; в значительной степени растворимы в сероуглероде. Иногда связаны с минеральным веществом.

Витринит — группа мацералов угля, являющихся основными органическими составляющими гумусовых углей. Витринит слагает знакомые всем черные блестящие полосы в угле. К мацералам группы витринита относятся теллинит, образующийся из клеточных мембран растений, и коллинит, являющийся производным от содержимого самих клеток. Частицы витринита встречаются почти в 80 % глин и песков, представляющих собой выполнение осадочных бассейнов.

Газогидраты — кристаллические образования, представленные пакетами раскристаллизованной H_2O (льда), которые облекают пространства, вмещающие молекулы газа. Метангидраты могут содержать 8 молекул метана на 46 молекул H_2O , т. е. отвечают формуле $CH_4-5,75H_2O$.

Геостатическое давление — общее давление, создаваемое частицами, входящими в каркас породы, и водой. Градиент геостатического давления в среднем составляет около 24,4 кПа/м.

Гетероциклические соединения — циклические образования, в которых один или несколько атомов углерода, составляющих кольцо, замещены атомом азота, серы или кислорода.

Гидростатическое давление — давление столба жидкости на единицу поверхности, возрастающее с глубиной. Градиент гидростатического давления для пресной воды равен 9,8 кПа/м.

Горный воск — вид битума с характерным блеском и неприятным запахом. Состоит преимущественно из насыщенных углеводородов и содержит значительное количество способных кристаллизоваться парафинов, растворяющихся в сероуглероде. Пример — озокерит.

Горючий сланец — плотная осадочная порода с содержанием золы более 33 %. Органическое вещество горючего сланца выделяет сланцевое масло при сухой перегонке, однако при экстрагировании растворителями нефти-дов горючие сланцы, не подвергавшиеся воздействию высоких температур, не дают заметных количеств битумоидов.

Гумусовое органическое вещество — продукты разложения и полимеризации лигнина, таннинов и целлюлозы, находящихся в составе внутриклеточного и мембранного материала растений (плюс углефицированное органическое

вещество). Накапливается в болотах и почвах при аэробных условиях, но с несколько ограниченным доступом кислорода.

Деготь — густая, вязкая жидкость черного или темно-коричневого цвета, образующаяся при сухой перегонке угля, древесины или торфа. Деготь не является природным продуктом, поэтому ошибочно называть дегтем скопления асфальтов.

Диогенез — процесс, включающий биологические, физические и химические изменения органических остатков, заключенных в осадках, без заметного воздействия повышенных температур.

Дистиллят — жидкость, состоящая из углеводородов, получаемых в результате сепарации природного газа. В сравнении с конденсатом имеет большую плотность и обычно собирается в емкости вместе с нефтью. Плотность от 0,74 г/см³ и выше.

Жирный газ — природный газ, включающий метан и его гомологи. Содержание жидких углеводородов в природном газе может достигать 4 л и более на 100 м³.

Изомеры — молекулы, имеющие в своем составе одинаковое число атомов, но при этом обладающие различными свойствами. Структурные изомеры различаются тем, в каком порядке эти атомы связаны между собой. В качестве примера можно привести н-бутан и изобутан. Стереоизомеры характеризуются различной пространственной ориентацией отдельных групп, например цис- и транс-изомеры 1,2-диметилциклопропана. Оптические изомеры — это несовмещающиеся зеркальные формы, которые можно сравнить с перчатками для правой и левой рук. Пример: D - и L-молочная кислота (см. гл. 4).

Изопреноид — углеводород, в основе молекулярной структуры которого находится изопреновая единица — цепочка из пяти атомов углерода с ответвлением у второго атома:

I



Это основной структурный кирпичик многих природных соединений: терпеноидов, стероидов, каротиноидов, пристана и фитана. Многие углеводороды нефти являются диагенетическими (и раннекатагенетическими. — Ред.) производными изопреноидных полимеров. Символы И9 и i-20 употребляются для обозначения изопреноидов с 19 и 20 атомами углерода, в данном случае (на рис. 7-27) соответственно пристана и фитана.

Изотопы — атомы, в ядрах которых содержится одинаковое число протонов, но разное число нейтронов. У всех атомов углерода по шесть протонов.

Однако они могут содержать 6, 7 и 8 нейтронов. Это три изотопа с атомными массами соответственно 12, 13 и 14 (обозначаются как ¹²C, ¹³C и ¹⁴C).

Индекс вязкости IV — оценка скорости изменения вязкости при повышении температуры с помощью ряда чисел от 0 до 100. IV—100 указывает на небольшие изменения вязкости в диапазоне температур 38—99 °C, тогда как IV = 0 свидетельствует об очень значительных ее изменениях.

Индекс корреляции CI. Выведен эмпирическим путем Г. М. Смитом (Горно-

рудное бюро США). В составленное им уравнение входит величина, обратная абсолютной температуре кипения, и значение удельного веса с соответствующими константами. Уравнение имеет следующий вид:

$$CI = - 48 \wedge^{40} - j - 473,70 - 456,8,$$

где K — средняя температура кипения фракции в градусах Кельвина, G — плотность фракции при 16 °С. Индекс корреляции нормальных парафинов равен 0, а бензола — 100.

Инертинит — группа неспекающихся или слабо спекающихся мацералов угля.

В группу инертинита входит фюзинит (ископаемый древесный уголь), склеротинит, образующийся из остатков грибов, и другие вещества, отличающиеся высоким содержанием углерода, низким содержанием водорода и высокой отражательной способностью.

Испытание пластов — испытание продуктивности отдельных горизонтов разреза в скважине, заполненной буровым раствором. Испытатель пластов опускается в скважину на бурильных трубах и помещается против пласта, который предстоит испытать. Эта часть пространства герметизируется с помощью пакеров, исключая давление бурового раствора. После снятия давления на пласт любой флюид, находящийся в пласте, начинает перемещаться в бурильные трубы; его приток замеряется.

Каротиноиды — пигменты растений, состоящие из моно- и бициклических тетратерпенов. Каротины — предшественники витамина А. Желтая, коричневая и красная окраска листьев в период листопада обусловлена присутствием каротиноидов. Каротанами называются алканы, образовавшиеся из каротиноидов.

Катагенез — процесс, связанный с повышением температур в недрах, при котором происходят термические изменения органического вещества в породах. Ему отвечает диапазон температур примерно от 50 до 200 °С. За диагенезом следует катагенез, который в свою очередь сменяется метаморфизмом пород.

Кероген — рассеянное органическое вещество осадочных пород, которое нерастворимо в неокисляющих кислотах, основаниях и органических растворителях. Органический материал, находящийся в неуплотненных осадках, является предшественником керогена, но не самим керогеном и превращается в него при диагенезе. Нагревание керогена сапропелевого типа приводит к выделению нефти и газа. Из керогена гумусового типа при нагревании выделяется преимущественно газ. В составе керогена могут находиться органические остатки как морского, так и континентального происхождения, аналогичные компонентам угля.

Конденсат — смесь углеводородов, находящаяся в недрах в газообразном состоянии, но при добыче конденсирующаяся в жидкость. Плотность конденсата обычно равна 0,74 г/см³ и менее.

Коэффициент нечетности CPI (Carbon Preference Index)—отношение нечетных «-алканов к четным в определенном диапазоне молекулярных весов. Вначале Брей и Эванс [79, стр. 9] определили его как отношение суммы мольных процентов *n*-алканов ряда C₂₅—C₃₃ с нечетным числом атомов углерода в цепи к сумме *n*-алканов ряда C₂₆—C₃₄ с четным числом атомов углерода. В

настоящее время этот коэффициент рассчитывается несколько иначе. Ему, например, соответствует отношение удвоенной суммы нечетных «-алканов ряда C₂₅—C₃₃ к сумме четных «-алканов рядов C₂₆—C₃₄ и C₂₄—C₃₂.

Коэффициент преобладания ОЕР (Odd-Even Predominance) — отношение цепочечных соединений с нечетным числом атомов углерода в цепи к соединениям с четным числом атомов, рассчитанное для определенного интервала молекулярных весов. Если C* — относительное весовое содержание (в %) «-алкана с i атомами углерода в молекуле, то

$$\text{ОЕР} = \left[\frac{C_i + 6C_{i+2} + C_{i+4}}{4C_{i+1} + 4C_{i+3}} \right] - 1 \quad i = 1$$

Словарь терминов

148

Более подробно описан у Скалана и Смита [518].

Лейптинит (экзинит) — группа мацералов угля, которые доминируют в составе органического вещества богхедов. К лейптинитовым мацералам принадлежат: споринит, . кутинит, резинит и альгинит, которые происходят соответственно из спор и пыльцы, кутикулы, смол и остатков водорослей. Битуминит — аморфный мацерал лейптинитовой группы. Лейптинит широко распространен в осадках и является важным источником нефтяных углеводородов. Кероген горючих сланцев имеет в основном лейптинитовый состав.

Липиды — общий термин для обозначения всех соединений растворимых в растворителях масел, но нерастворимых в воде: жиров, восков, жирных кислот, стеролов, пигментов и терпеноидов.

Материнские породы — тонкозернистые отложения, генерировавшие и выделявшие в природных условиях углеводороды в количествах, достаточных для формирования залежей нефти или газа.

Мацералы угля — различимые под микроскопом компоненты угля, которые можно дифференцировать по их морфологическим особенностям. Мацералы аналогичны минералам, слагающим неорганическую часть породы. От последних их отличает менее однородный химический состав и изменчивые физические свойства. Содержание углерода в мацералах возрастает при повышении температуры. Основные группы мацералов: витринит, лейптинит и инертинит.

Меркаптаны — соединения, содержащие сульфгидрильную (—SH) группу. Являются аналогами спиртов, в которых кислород карбонильной группы (—ОН) заменен на серу.

Метаморфизм — переход слабо измененных пород в новое состояние под действием тепла, давления, стресса и химически активных флюидов, мигрирующих в толще пород. Метаморфизм обычно начинается при температуре выше 200 °C. В этих условиях органическое вещество уже восстановлено и представляет собой углеродистый остаток с низким содержанием водорода, способный выделять лишь газ в небольшом количестве.

Метеорная вода — пресная вода, проникающая с поверхности в глубину осадочного чехла в районах, где обнажаются пласты проницаемых пород. Для нее характерен гидрокарбонатно-натриевый или сульфатно-натриевый состав. Общее количество растворенных в ней твердых веществ менее 10 000

млн⁻¹.

Миграция -вторичная — перемещение флюидов в пластах проницаемых пород, которое в конечном итоге ведет к разделению нефти и газа в залежах, локализующихся в определенных частях этих пластов.

Миграция первичная — перемещение нефти и газа из тонкозернистых материнских пород в проницаемые породы-коллекторы.

Миграция третичная — перемещение нефтяной или газовой залежи из одной части пласта-коллектора в другую.

Насыщенные углеводороды — общее наименование всех нормальных и разветвленных алканов (парафинов), а также циклоалканов (нафтеноп). »тип неароматическая углеводородная фракция нефти.

Нафтеновые кислоты — кислоты нефти, в составе которых находится нафтенная, или циклопарафиновая, структура. Наиболее распространены нафтеновые кислоты, содержащие цикlopентановое (образованное пятью атомами углерода) кольцо.

Нафтены (циклоалканы, циклопарафины) — углеводородные кольца, которым отвечает формула C_nH_{2n} . Цикlopентановые (С5) и циклогексановые (С6) структуры — наиболее обычные соединения нефти. Конденсированные или полициклические нафтены содержат кольца с одним или несколькими общими атомами углерода. Тетрациклические и пентациклические нафтены образованы соответственно четырьмя и пятью кольцами соединенными вместе.

Нафтиды (petroleum) — битумы, состоящие главным образом из углеводородов и находящиеся в коллекторах в газообразном или жидком состоянии.

Нефть (crude oil) — жидкое горючее ископаемое, способное перемещаться в недрах Земли и на поверхности в виде жидкости

Основание нефти — описательный термин, относящийся к химической природе основных компонентов нефти. Нефть парафинового основания (парафиновая нефть) содержит преимущественно парафиновые углеводороды. Нефти промежуточного или смешанного основания (нефти смешанного состава) представлены смесью почти равных количеств парафиновых и нафтенных (циклопарафиновых) углеводородов. Нефть нафтенного основания (нафтенная нефть) имеет в своем составе преимущественно нафтенные углеводороды. Нефть асфальтового основания отличается относительно высоким содержанием неуглеводородных компонентов, в том числе азот-, серо- и кислородсодержащих соединений. Термин ароматическое основание не употребляется, так как нефти, в составе которых преобладали бы ароматические углеводороды, неизвестны.

Парафиновая грязь — желто-коричневое, смолистое органическое вещество в почвах, представленное азотисто-гумусово-целлюлозными остатками растений, насыщенными грибковыми организмами, дрожжами, актиномицетами и бактериями. Называть эти образования парафиновыми неправильно, так как они содержат менее 3 % липидов. Восковой облик обусловлен присутствием клеток живых и мертвых микроорганизмов. Парафиновая грязь обычно накапливается во влажных почвах вблизи

естественных выходов углеводородов.

Пиробитумы — черные и темно-коричневые твердые битумы, которые не плавятся и относительно слабо растворимы в сероуглероде. Типичными пиробитумами являются альбертит, вурцилит и импсонит.

Показатель термической превращенности ТА1 — показатель зрелости форменных элементов органического вещества в осадочных породах, определяемый по его цвету. Характеризует степень термического изменения органического вещества. По Стэплину [580], ТА1 изменяется от 1 до 5, что соответствует изменениям цвета от желтого к коричневому и до черного и отмечает присутствие соответственно недостаточно зрелого, зрелого и метаморфизованного органического материала.

Порфирины — сложные соединения, унаследованные от живых организмов, в структуре которых находятся четыре взаимосвязанных кольца, причем каждое кольцо содержит четыре атома углерода и один атом азота. К порфиринам относятся красный гемоглобин крови и зеленый хлорофилл растений.

Правило Хилта — выход летучих соединений углерода из угля уменьшается пропорционально глубине захоронения в нормальных стратиграфических разрезах. Содержание нелетучего, или связанного, углерода в углях возрастает с увеличением глубины и температуры.

Природный газ — нафтид, представленный газовыми углеводородами: метаном, этаном, пропаном, изобутаном — в различных количественных соотношениях; может содержать такие жидкие углеводороды, как пентаны и гек-

саны' В его состав входят и неуглеводородные газы: углекислый газ\серо-водород, азот, водород и гелий.

Пристан — насыщенный изопреноид с 19 атомами углерода.

Разгонка по Хемпелу — метод разгонки нефти на 15 фракций и остаток. В первую фракцию попадают все соединения, кипящие до 50 °С. Следующие девять фракций отбирают через каждые 25 °С в интервале от 50 до 275 °С при атмосферном давлении. Последние пять фракций разгоняются в вакууме при давлении 40 мм рт. ст. В одиннадцатую фракцию входят вещества, кипящие до 200 °С, а последующие 4 фракции вновь выделяются через каждые 25 °С в диапазоне 200—300 °С при 40 мм рт. ст. Зная результаты разгонки, можно определить основание нефти, а также рассчитать содержание бензина и других компонентов.

Резиниты мацералы угля из группы лейптинита. Резиниты ископаемые древесные смолы, ведущие происхождение от бальзама, мастики, латекса и различных восков, камеди, масел и жиров. К резинитам принадлежат янтарь и копал.

Реликтовые воды — воды палеобассейна, которые не вступали в контакт с атмосферой после захоронения. Богаты хлоридами и кальцием. Содержание растворенных соединений в реликтовой воде зачастую превышает 100 000 мг·л⁻¹.

Сапропелевое органическое вещество — продукт разложения и полимеризации органического материала с высоким содержанием липидов: спор и планктонных водорослей, накапливавшихся в субаквальных илах (морских и озерных) при преобладании анаэробных условий.

Сернистые нефти (sour oil) — нефти, содержащие в заметных количествах вредные сернистые соединения, такие, как сероводород и меркаптаны. Ароматные нефти (sweet oil) — нефти, не содержащие этих соединений.

Смолы, — Нефтяные смолы составляют фракцию остатка, нерастворимую в жидком пропане, но растворимую в н-пентане. Растительные смолы пред-

- ставлены молекулами терпеноидов разного размера: от сесквитерпенов (C₁₅)

до тетратерпенов (C₄₀). Присутствие двойных олефиновых связей в основной изопреновой единице этих молекул обуславливает полимеризацию и

- окисление жидких смол на воздухе с образованием твердых продуктов.

К растительным смолам относятся, в частности, бальзам и мастика.

Сухой газ — природный газ, главным образом метан, не содержащий компонентов, которые способны конденсироваться на устье скважины (бензина). В 100 м³ природного сухого газа может содержаться до 1,3 л паров жидких углеводородов.

Твердые парафины (wax) см. горный воск.

Температура текучести — температура, при которой нефть перестает течь, если пробирку, в которой она находится, сначала разогреть на бане до растворения всего твердого парафина, а затем медленно охлаждать. Через каждые 3 °С пробирку кладут горизонтально. Если в течение 5 с нефть не потечет, то достигнута точка застывания.

Теория углеродного коэффициента — теория, согласно которой плотность нефти ρ_{API} увеличивается (плотность в $г/см^3$ снижается) по мере повышения значения углеродного коэффициента углей, развитых в той же самой зоне (интервале разреза). С увеличением степени карбонизации угля нефти становятся легче и в конечном счете трансформируются в газ. Углеродный коэффициент—это отношение содержания связанного углерода к общему содержанию углерода (связанного плюс летучего) в углях.

Терпеноид — изопреноидный полимер, обычно содержащий 10, 15, 20, 20 или 40 атомов углерода (моно-, сескви-, ди-, три- и тетра- соответственно). К терпеноидам относятся углеводороды, спирты и кислоты. К широко распространенным терпенам (углеводородам) относятся гопаны (петациклические тритерпаны, см. рис. 4-8).

Заказ

№

372

Углеводороды — соединения, состоящие только из водорода и углерода. Нафтиды, в том числе и нефть, состоят преимущественно (но не целиком) из углеводородов.

Углеводы — органические соединения, отвечающие приблизительной общей формуле $(C-H_2O)_n$, где n обычно равно или больше 4. Сахароза (столовый сахар), глюкоза, крахмал и целлюлоза являются типичными углеводами.

Уголь — горючее ископаемое, порода, более 50 вес. % (или более 70 об. %) которой представлено органическим материалом, сформировавшимся путем уплотнения и отвердения в различной степени измененных растительных остатков. Гумусовые угли образуются из внутриклеточного и мембранного материала растений, накапливавшегося в аэробных условиях. Сапропелевые (и лейптинитовые.— Ред.) угли образуются из спор, пыльцы и водорослей, аккумуляция которых происходила в анаэробных условиях.

Фитан — насыщенный изопреноид с 20 атомами углерода.

Фракции нефти. Бензин — фракция нефти, кипящая в диапазоне температур примерно от 15 до 200 °С. Керосин — фракция нефти, кипящая при температуре примерно от 200 до 260 °С. Газойль — фракция нефти с вязкостью менее 50 по универсальному вискозиметру Сейболта при 38 °С, кипящая в диапазоне температур приблизительно от 260 до 332 °С. Смазочные масла — фракция нефти с вязкостью более 50 по универсальному вискозиметру Сейболта при 38 °С и температурой кипения примерно от 332 до 421 °С. Остаток — остатки после отгонки всех фракций нефти, включая смазочные масла.

Хемофоссилии (biological markers) — органические соединения, углеродная структура, или каркас, которых сформировался в живых организмах и отличается достаточно высокой устойчивостью, что позволяет узнавать их в нефти или органическом веществе древних осадков. Типичными хемофоссилиями являются порфирины, пристан, фитан, стераны, каротаны и пентациклические тритерпаны.

Хитин — полисахарид (полимер углеводной природы), структура которого будет идентичной структуре целлюлозы, если в каждой структурной единице $(C-H_2O)_6$ заменить 2 ОН-группы группами CH_3ONH . Хитин образует твердую роговую оболочку насекомых, ракообразных и отдельные части некоторых других беспозвоночных.

Энергия активации E — энергия, которая должна быть поглощена молекулой или молекулярным комплексом, чтобы произошел разрыв связей и образование новых продуктов.

1.. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Цель изучения – получить знание о производстве бензинов с улучшенными ⁶⁴³экологическими характеристиками, о каталитическом риформинге, об изомеризации углеводородов фракции $C_5 - C_6$, о разработке новых видов реактивных топлив, о рациональных направлениях переработки углеводородных газообразных систем, об эффективных технологиях переработки остаточных фракций в битумы.

Задачи – изучить:

- Методику производства бензинов, моторных, дизельных и котельных топлив;
- Основы производства реактивных топлив;
- Рациональные направления переработки углеводородных газообразных систем

Уметь:

- различать фракции бензинов
- определять улучшенные экологические характеристики

11.1.Производство бензинов с улучшенными экологическими характеристиками

По своему составу бензины являются углеводородными системами, которые образуются в результате различных технологических процессов переработки; атмосферно-вакуумкой перегонки нефти, каталитических процессов (крекинга, гидрокрекинга, рк-форминга) и других. В составе бензинового фонда России доля компонентов каталитического риформинга достигает 50%. Одной из основных задач в улучшении экологических характеристик автомобильных бензинов является сокращение применения бензинов, содержащих ТЭС в качестве антидетонатора. Эта задача пока решена в Японии, США и Канаде. В некоторых странах: Голландии, Австрии, Дании, Бельгии, Швейцарии, Швеции, Финляндии, Норвегии и Германии разрешено вводить этиловую жидкость только в специальные высокооктановые сорта.

Переход на неэтилированные топлива не только предотвращает эмиссию свинца с продуктами сгорания, но и сокращает на 60~ 90% другие вредные выбросы путем использования каталитических нейтрализаторов, для которых свинец является ядом. Кроме того, в этом случае возможно поддержание состава топливно-воздушной смеси, близкое к стехиометрическому, что

обеспечивает такие оптимальные характеристики бензина, как плотность, вязкость, испаряемость, углеводородный состав, которые практически не влияют на токсичность отходящих газов. Но отказ от этилирования влечет за собой проблемы, связанные с обеспечением требуемого октанового числа бензина.

Первоначально этилированные сорта заменялись регулярными бензинами с относительно низким октановым числом (82 – 86 м. м). Это было связано с отставанием темпов наращивания мощностей производства высокооктановых компонентов от требований по снижению норм этилирования. Однако дефицит высокооктановых неэтилированных бензинов был временным. Доля этилированных бензинов на протяжении 80-х годов ежегодно снижалась в среднем на 5-6 %. В 1995 г. доля неэтилированных бензинов достигла 65% от общего потребления, а к 2000 г. – более 90%. Основным видом неэтилированных бензинов должен стать премиальный бензин «европремиум» (табл.23, 24.).

Таблица 23. Основные свойства неэтилированных автомобильных бензинов Западноевропейских стран

Страна	Марка	Октановое число		Перегоняется,%, при			Остаток %об, не более	Плотность кг/м ³	Содержание серы,%масс., не более
		И.м	М.м	70 ⁰ С	100 ⁰ С	180 ⁰ С			
Бельгия	Премиальный	90,0	85,0	-	-	-	-	-	-
	Регулярный	95,0	80,0	15-45	40-70	90	2	700-790	0,1
Великобритания	Премиальный	95,0	85,0	-	-	-	-	-	-
	Регулярный	90,0	85,0	10-15	36-70	90	2	720	0,1
Испания	Премиальный	95,0	85,0	10-45	30-70	80	2	735-785	0,1
Италия	Премиальный	95,0	85,0	10-45	30-70	85	2	725-775	0,1
Португалия	Премиальный	95,0	85,0	10-45	35-70	85	2	735-785	0,1
Франция	Премиальный	95,0	85,0	10-47	40-70	85	2	730-780	0,1
ФРГ	Премиальный	95 91,0	85,0 82,5	15-42 10-15	40-65 42-70	85 -	-	735-785 720-770	
	Регулярный								

Таблица 24. Требования к автомобильным бензинам, предусмотренные Законом о чистоте воздушного бассейна США и Европейским комитетом стандартов

Основные показатели	Требования закона США	Общеевропейские нормы на неэтилированный премиальный бензин
Октановое число М.м И.м.	- -	Не ниже 85 Не ниже 95
Давление насыщенных паров по Рейду (летний сорт), кПа ⁵	62,1 Словарь терминов	Менее 68
Содержание бензола, %	1(максимум)	не более 5
Содержание других ароматических углеводородов, %	25	Нормируется максимальными стандартами
Содержание летучих олефиновых углеводородов, %	1(максимум)	Нормируется максимальными стандартами
Суммарное содержание летучих олефиновых углеводородов, %	5(максимум)	-
Содержание кислорода, %	2(максимум)	Нормируется максимальными стандартами
Содержание свинца	отсутствие	
Содержание серы	Менее 0,03	0,1
Фракционный состав: 96% перегоняется при температуре, С	143	-

Известно, что США – признанный лидер в области требований к экологической чистоте топлив. Рост числа автомобилей предопределяет ужесточение национальных стандартов, ограничивающих вредное воздействие ОГ. В соответствии с новыми дополнениями к Закону о чистоте воздушного бассейна основными отличиями качества автомобильных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками, называемыми также реформулированными, модифицированными, «зелеными», экологически чистыми и т.п., являются:

- низкая летучесть (давление насыщенных паров);
- пониженное содержание ароматических (особенно бензола) и олефиновых углеводородов, участвующих в образовании смога;
- обязательное использование кислородосодержащих компонентов и моющих присадок для предотвращения образования отложений в системах подачи топлива в двигатель;
- отсутствие свинца, марганца и других тяжелых металлов.

Испарение бензинов – основная причина естественных потерь и выбросов в окружающую среду токсичных углеводородов. При транспортировке, хранении и заправке автомобилей бензином потери от испарения достигают 1,5 – 2%. Снижение содержания свинца и изменение состава автомобильных бензинов привели к другой проблеме — увеличению показателя летучести товарных бензинов. Показатели летучести автомобильных бензинов (упругость паров по Рейду) для легких сортов бензинов повысились с 609 до 714, для зимних — с 7.98 до 931 г/см². Углеводороды, содержащиеся в парах бензинов, представляют опасность не только как токсичные вещества, но, участвуя в фотохимических⁶⁴⁶ реакциях под действием солнечного света, приводят к образованию различного смога. Все это вызывает необходимость снижения давления насыщенных паров бензинов, что, в свою очередь, понижает их ресурсы и детонационную стойкость. Максимальное давление насыщенных паров для бензинов с улучшенными экологическими свойствами — не выше 79,9 кПа.

В нефтеперерабатывающей промышленности принят ряд изменений в технологии производства бензинов. Так, большинство нефтеперерабатывающих компаний пошло по пути снижения содержания в бензинах компонентов, с высоким показателем летучести. К последним относятся н-бутан, кислородсодержащие соединения, легкий прямогонный бензин и легкие продукты различных процессов, доля которых возрастает с ростом жесткости режимов работы установок. Суммарная доля таких компонентов может достигать 40% от общего объема товарных бензинов. Успешному решению проблемы способствовал ввод в эксплуатацию дополнительных мощностей процессов, таких, как алкилирование, каталитическая полимеризация и димеризация, а также снижение давления на установках процесса риформинга, переход к процессам с непрерывной, регенерацией катализатора. Изменения в компонентном составе продукции в структуре технологического парка нефтепереработки сопровождались также увеличением содержания в бензинах ароматических углеводородов и изопарафинов, окислением доли низкооктановых н-парафинов.

С целью повышения октановых характеристик товарных бензинов расширялось применение спиртов и эфиров в качестве компонентов. Углеводородный состав бензина с улучшенными экологическими характеристика нормируется по содержанию ароматических соединений, бензола и олефинов. Содержание бензола в бензине США составляет не более 3%, в новых спецификациях на экологически чистые бензины - не более 1%. Ограничение содержания ароматических соединений до 20~25% (вместо ранее принятых 35-50%) приводит к удорожанию бензина. Выбор экономичной схемы снижения содержания бензола в бензине зависит от многих факторов, среди которых преобладает модернизация установок каталитического риформинга. Олефины — наиболее фотохимически активные компоненты бензина, поэтому их содержание ограничивают 5-10%, в том числе легких олефинов (до C₅) - не более 1%. Основное количество олефинов поступает в бензиновый фонд вместе с бензинами каталитического крекинга. Изменяя

жесткость режима работы установки и подбирая соответствующий катализатор процесса, можно регулировать их содержание и при максимальных выходах направлять на получение высокооктановых компонентов.

Содержание серы в моторных топливах относится к показателям, непосредственно связанным с выбросом токсичных веществ (оксидов серы) в атмосферу, поэтому ужесточается норма на содержание "общей серы в бензинах (не более 0,05%) и вводится показатель "содержание меркаптановой серы" (не более 0,001%).

К числу наиболее серьезных изменений в композиционном составе экологически чистого бензина откосится высокая доля кислородсодержащих соединений типа МТБЭ, что способствует уменьшению выбросов - окиси углерода, снижению отношения воздух/ топливо, повышению октанового числа и позволяет вывести из состава бензинового фонда канцерогенный бензол. Эти соединения фотохимически менее активны, чем углеводороды, и, следовательно, имеют более низкую смогообразующую активность. МТБЭ и другие эфиры могут входить в состав экологически чистого бензина в количестве до 15%*.

Европейским комитетом стандартов также разрабатываются новые нормативы на предельно допустимые значения плотности бензинов и упругости паров. Следует отметить, что в целом по странам Западной Европы и в Японии этот показатель несколько ниже, чем в американских стандартах. С целью снижения потерь бензина от испарения новые машины в европейских странах снабжаются специальным конденсационным баком с поглотителем. Предусмотрены также защитные меры по уменьшению потерь в системе распределения бензина. Рассматривается вопрос о снижении предельно допустимой концентрации бензола в неэтилированном бензине, составляющей около 5% об. Однако использование катализаторов дожига и специальных баков приводит к резкому сокращению выбросов бензола в атмосферу.

Невысокое качество отечественных автомобильных бензинов связано с недостаточным количеством установок, производящих высокооктановые компоненты, - каталитического риформинга, каталитического крекинга, алкилирования. и практическим отсутствием установок изомеризации и получения высокооктановых диалкиловых эфиров. Сложившаяся к настоящему времени компонентная структура бензинового фонда в России существенно отличается от существующей в США и Западной Европе. Отличительной особенностью суммарного фонда бензинов США является высокое содержание в нем алкилбензина и кислородсодержащих, добавок, особенно в реформулированном топливе. В отечественных бензинах доля прямогонных фракций по сравнению с зарубежными существенно выше. Такие же низкооктановые компоненты, как рафинат, в США и ФРГ в бензины вовсе не вовлекаются. Однако при этом общее и среднее содержание бензола, ароматических и олефиновых углеводородов в отечественных бензинах не выше чем в других странах.

11.2. Улучшение экологических характеристик моторных топлив

Повышение эксплуатационных и экологических требований к моторным

топливам в условиях ухудшения качества нефтей и вовлечения в состав топлива все большего количества нефтепродуктов вторичного происхождения привело к широкому использованию присадок различного назначения. Актуальность применения топливных присадок возрастает в связи с чрезвычайно жесткими ограничениями на содержание токсичных продуктов сгорания в атмосфере. Среди таких разнообразных способов снижения токсичности отработанных газов, как совершенствование конструкции двигателя, использование каталитических конверторов, улучшение качества топлив и введение специальных присадок, именно последний способ является наиболее экономичным. Особенно эффективно использование присадок с другими методами сокращения вредных воздействий продуктов сгорания.

За рубежом топливные присадки производят многочисленные нефтяные и химические фирмы. К основным зарубежным фирмам-производителям и поставщикам присадок широкого спектра действия относятся: АМОКО PETROLEUM,

CHEVRON, SHELL, MOBIL и др.

Таблица 25. Развитие производства топливных присадок.

1-е поколение	2-е поколение	3-е поколение	4-е поколение
Антифриз	Карбюраторный, детергент; коррозионный ингибитор; антифриз; растворитель.	Детергент, несущая жидкость; коррозионный ингибитор; деэмульгатор; антифриз; растворитель.	3-е поколение + повышение и контроль октанового числа; очистка и контроль камеры сгорания от нагара.

Статистика показывает, что транспортные средства, эксплуатирующиеся на топливе с присадками, более надежны и требуют меньших затрат на ремонт. Кроме того, достигается экономия расхода топлива в среднем на 4%. Объем рынка и потребность в топливных присадках по оценкам фирмы BASF составляет 600 млн. долларов США

Таблица 26. Потребление топлива и топливных присадок

Страна	Потребление топлива, млн. т	Присадочное топливо, %	Потребление присадок, тыс. т
Северная Америка	360	90	220

Западная Европа (без Германии)	93	50-60	35
Германия	32	90	24
Япония	50	20	4
Другие страны	125	10	6

Таблица 27. Прирост потребления присадок к топливам в США

Наименование ⁶⁴⁹	Средний прирост за 10 лет, % в год ^{Словарь терминов}
Ингибиторы коррозии	3,1
Аниоксиданты	2,9
Депрессоры и вязкостные присадки	3,4
Стабилизаторы и деспергенты	4,2
Прочие присадки (антиобледеватели, моющие, деактиваторы металлов и др.)	1,3

Мировое производство топливных присадок насчитывает сотни тысяч тонн. Причём наиболее быстрыми темпами увеличивается использование присадок, улучшающих химическую и термическую стабильность топлив. Предположительный среднегодовой прирост потребления детергентно-диспергирующих присадок к топливам оценивается в 6,7%.

По мере ужесточения требований к качеству бензинов ассортимент таких присадок постоянно расширяется. В настоящее время применяются присадки для повышения детонационной стойкости и химической стабильности, улучшения защитных, моющих и противоизносных свойств бензинов, антиобледевательные и биоцидные присадки.

11.3. Технологические процессы переработки углеводородных систем, улучшающие экологические качества бензинов.

Цель данного раздела - анализ новых технологий переработки нефтяных фракций, которые приводят к улучшению экологического качества моторных топлив. Как уже отмечалось выше, важнейшая роль в этом направлении отводится реформулированным топливам (PMT), бензинам процесса риформинга и т. д.

11.3.1. Реформулированные моторные топлива

Потребление реформулированного бензина, сгорающего с пониженными углеводородными выбросами, важно для снижения уровня избыточного - содержания озона в нижних слоях атмосферы образующегося вследствие .реакций, протекающих между угле-Бодородами и оксидами азота под

действием солнечных лучей.

Топливо ЕС-1 было одним из первых РМТ и рассчитано на старые автомобили, не оборудованные каталитическими устройствами нейтрализации и сиегеками контроля вредных выбросов.

Сравнительные экологические характеристики топлива ЕС-1, базового бензина представлены в табл. 28.

Испытания топлива ЕС-1 показали значительное снижение выбросов веществ. Так, в отработанных газах автомобилей снижение содержания углеводородов составило около 5%, оксида углерода — 10%, оксидов азота — 6%, а испарения углеводородов — 22%. Выбросы бензола при этом были снижены на 43% по сравнению с базовыми видами топлив. Фирма Shell начала производство топлива М-85 (85% метанола и 15% неэтилированного бензина), Chevron — нового-премиального неэтилированного бензина (5,5% об. МТБЭ, 1% масс, кислорода). Среди других РМТ следует выделить: бензин РС-87 с добавкой МТБЭ (Diamond Shamrock Refining? Marketing Co.), содержащий 20% ароматических соединений, ОЧ 87 и. м.; реформулированный бензин Phillips 66 Со, содержащий 20-30% ароматических соединений к олефинов, серы и бензола на 33 и 35% соответственно меньше, чем обычные бензины.

Фирма Сопосо 1пс. прекратила выпуск регулярного этилированного бензина и начала производство аналогичных реформулированных. Shell Oil Co ввела в производство премиальный неэтилированный бензин с добавкой МТБЭ (содержание 1% по кислороду). Производство аналогичных бензинов начато и такими компаниями как Еххон, Fмосо.

Таблица 28. Сравнительные характеристики топлива ЕС-1 и бензина

Показатель	ЕС-1	Этилированный регулярный бензин
Упругость паров, г/см ²	532	623
Октановый индекс, пункты	88	88,3
Содержание углеводородов, % об.:		
Ароматических	19	30,1
Олефиновых	10	9,6
насыщенных	71	60,3
Температура выкипания, °С:		
Н.к.	31	31
10%	54	51
50%	99	97
90%	179	177
К.к.	226	224
Содержание кислорода, % масс.	1	-

Содержание свинца, г/л	0,0002	0,0176
Содержание серы, млн ⁻¹	245	300
Бромное число, г Br ₂ /100г	21	22

Таблица 29 Сравнение составов и характеристик среднего и реформулированного бензинов США

Наименование 651	Бензин	
	средний	реформулированный Словарь терминов
Компоненты бензина, % об.:		
Риформат	29,6	26,9
Прямогонный бензин	4,1	3,7
Изомеризат	4,0	3,6
Бензин ККФ	41,4	28,4
Бензин коксования	0,7	0,6
Бензин гидрокрекинга	2,7	2,5
Бензин полимеризации	0,3	0,0
Димеризат	0,2	0,0
Алкилат	13,3	20,7
Бутаны	3,7	2,5
МТБЭ	0	11,0
Давление насыщенных паров, МПа	0,07	0,05
Кислород, % масс.	0,0	2,0
Ароматические углеводороды, % об., В том числе:	32,1	29,1
бензол	1,53	1,39
Олефины, % об.	13,2	7,2
Сера, млн. ⁻¹	339,0	308,0

11.3.2.Каталитический риформинг

Каталитический риформинг является одним из важнейших процессов современного НПЗ, который-обеспечивает производство высокооктанового бензина, индивидуальных ароматических углеводородов и водородсодержащего газа (ВСГ). Наибольший прирост мощностей риформинга по регионам мира отмечается для стран Западной Европы и США.

Ведущее место среди лицензиаров процесса каталитического риформинга за рубежом является фирма ЮОП, по лицензиям которой во всем мире построены свыше 600 установок (фирменное название процесса — платформинг), и Французский институт нефти (ФИН) (фирменное название процессов облагораживания бензина — октанайзинг и аромайзикг).

Применяемые в настоящее время процессы по технологическим особенностям регенерации катализатора разделяют на три типа:

- полурегенеративные (со стационарным слоем катализатора и его периодической регенерацией с длительными межрегенерационными периодами);
- циклические (со стационарным слоем катализатора и его непрерывной регенерацией с помощью резервного реактора);
- регенеративные (с движущимся слоем катализатора и его непрерывной регенерацией).

С помощью каталитического риформинга низкооктановые прямогонные бензиновые фракции за счет дегидрогенизации шестичленных нафтеновых и дегидроциклизации нормальных парафиновых углеводородов превращаются в высокоароматизированные продукты. Применяемые катализаторы способствуют превращению' пятичленных нафтенов в шестичленные с последующим дегидрированием до ароматических соединений и изомеризации легких н-парафинов. В зависимости от качества сырья, жесткости режима и типа используемого катализатора в процессе риформинга могут иметь место различные реакции.

Рис. 54. Процесс платформинга ЮОП с непрерывной регенерацией с двухступенчатым реконтактом встречного потока. 1 — реактор; 2 — печь; 3 — теплообменник комбинированного сырья; 4 — сепаратор; 5 — емкость реконтакта; 6 — дебутанизатор; 7 — ресивер; 8 — секция конвекции

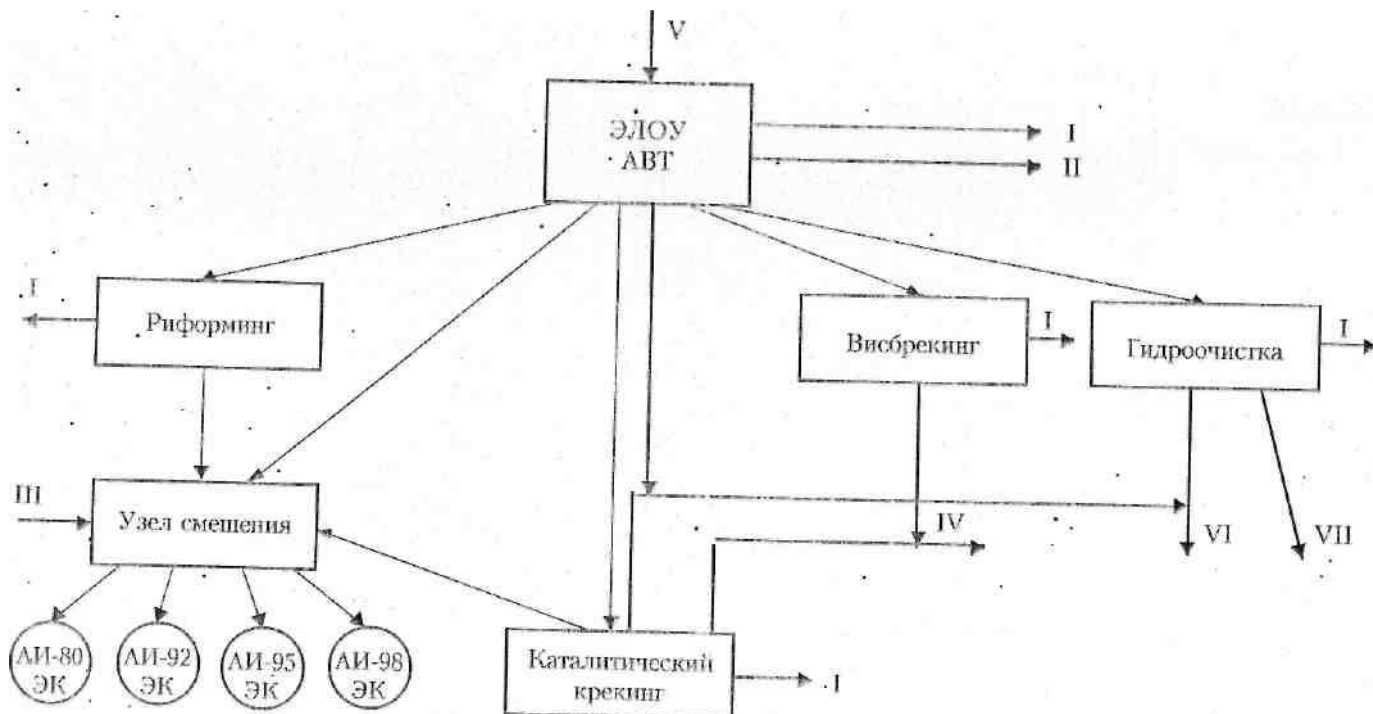


Рис.55 Принципиальная схема технологии производства топлив с улучшенными экологическими характеристиками. Потоки: I — газы; II — топливо; III — компоненты приготовления бензинов (элкилат, МТБЭ); IV — котельное топливо; V — нефть; VI — "на производство серы; VII — топливо гидроочищенное

Таблица 30. Характеристики бензинов с улучшенными экологическими показателями

наименование	АИ-80ЭК	АИ-92ЭК	АИ-95ЭК	АИ-98ЭК
	ТУ 38.401-58-171-96			
Октановое число, моторный метод	76,0	83	85,0	88,0
Октановое число, исследовательский метод	80	92	95	98
Содержание Свинца, г/дм ³ , не более	0,01	0,01	0,01	0,01
Смолы, мг/100см ³ , не более	5	5	5	5
Индукционный период, мин, не менее	360	360	360	360
Объёмная доля, % Бензол, не более	3	3	5	5

Давление насыщенных паров, кПа с апреля по октябрь	35-70	35-70	35-70	35-70
Массовая доля серы, % масс., не более	0,05	0,05	0,05	0,05
Плотность при 15 °С, кг/м ³	780	780	780	780

11.4 Реактивное топливо

В связи с развитием гражданской и военной авиации, авиакосмической техники и систем вооружения различного типа, оснащенных реактивными двигателями, актуальна проблема разработки новых видов реактивных топлив.

В настоящее время авиация использует главным образом воздушно-реактивные двигатели (ВРД). Принцип работы ВРД основан на непрерывной подаче компрессором топлива в смеси с воздухом в камеру сгорания, процесс горения протекает постоянно.

Газообразные продукты сгорания из камеры сгорания поступают в турбину и осуществляют механическую работу, вращая колеса турбины, от вала которого приводится в движение ротор компрессора и соответствующие насосы. Затем продукты сгорания топлива в виде газового потока проходят реактивное сопло и, расширяясь в нем, создают реактивную силу тяги, необходимую для полета самолета.

В ВРД топливо из баков самолета под небольшим давлением (0,02-0,03 МПа) подается подкачивающим насосом через систему фильтров тонкой очистки к основному топливному насосу-регулятору высокого давления (0,8-1,0 МПа).

Топливо, проходя через форсунки, оапыляется в камерах сгорания. Это обеспечивает увеличение поверхности испарения топлива и равномерное распределение его паров по всему объему камеры сгорания двигателя. В турбореактивных двигателях топливо, проходя через топливо-масляный радиатор, снижает температуру смазочного масла и выполняет функцию охлаждающей среды. Кроме того, топливо используют для смазывания деталей топливных насосов. Реактивные топлива должны обладать следующими свойствами:

- высокой летучестью для обеспечения полноты-сгорания;
- высокой теплотворной способностью, предопределяющей дальность полета самолета;
- минимальной нагарообразующей способностью;
- хорошей прокачиваемостью и низкотемпературными свойст-
- химической и термоокислительной стабильностью;
- хорошей совместимостью с материалами — низкими коррозионными свойствами по отношению к металлам и отсутствием воздействия на резиновые технические изделия;
- противоизносными свойствами, обуславливающими небольшое изнашивание

деталей ВРД;

- антистатическими свойствами, препятствующими накоплению зарядов статического электричества, что снижает опасность воспламенения топлива при заправке летательных аппаратов.

Вполне понятно, что авиационные бензины, которые в основном используются в поршневых авиационных двигателях, для малой авиации не подходят к ВРД. В табл.31 приведены данные по пределам температур кипения топлив для, различных летательных аппаратов:

с увеличением скорости летательных аппаратов ~~возрастает~~ температурный интервал кипения топлив и снижается их испаряемость. Для сверхзвуковых аппаратов регламентируются более высокие температуры начала кипения.

Другое важное требование — высокие объемные теплоты сгорания топлив. Объемные теплоты сгорания зависят от массовой теплоты сгорания и плотности. Наибольшая массовая теплота сгорания у парафиновых углеводородов, наименьшая — у ароматических. При переходе к объемным теплотам ситуация противоположная, вследствие больших плотностей ароматических- углеводородов их объемная теплота сгорания больше чем у парафинов. С другой стороны, слишком большое количество ароматических соединений в топливе ведет к увеличению кагарообразования, что снижает летные ресурсы двигателей. Основные характеристики современных отечественных и зарубежных реактивных топлив даны в табл. 32, 33,

Таблица 31. Основные типы реактивных топлив

Летательные аппараты	топлива	Интервал температур кипения топлива, °C
дозвуковые	ТС1,РТ,Т1 Т2(бензино-керосиновая фракция)	136-156, 250-280 60-280
сверхзвуковые	Т-8В Т-6	165-280 195-315

Таблица 32. Основные показатели качества зарубежных топлив

Показатели	ДжетА (А-1) ASTMD-1655	JP-5
Плотность при 20°C, кг/м³, не менее	775-840	775-840
Фракционный состав: 10% отгоняется при температуре, °C 98% отгоняется при температуре, °C	204 300	205 300

Высота некоптящего пламени, мм, не менее	20-25	10
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-47	-46
Объёмная доля ароматических углеводородов, %, не более	25	25
Массовая доля, %, не более:		
Общей серы	0,3	0,4
Меркаптановой серы	0,003	0,001

656

Словарь терминов

Таблица 33. Основные показатели качества отечественных топлив

показатель	ТС-1	Т-1	Т-1С	Т-2	Р
Плотность при 20°С, кг/м ³ , не менее	780(775)	800	810	755	7
Фракционный состав:					
Температура начала перегонки, °С:					
Не ниже	-	-	-	60	13
Не выше	150	150	150	-	13
Отгоняется при температуре, °С,					
Не выше:					
10%	165	175	175	145	17
50%	195	225	225	195	22
90%	230	270	270	250	27
98%	250	280	280	280	28
Кинематическая вязкость, м ² /с					
При температуре					
20°С, не менее	1,30(1,25)	1,50	1,50	1,05	1,5
-40°С, не более	8	16	16	6	16
Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120(42900)	42900	42900	43100	43
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	20	20	25	25
Кислотность, мг КОН/100см ³ топлива	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	0,7
Иодное число, г I ₂ /100г топлива, не более	2,5(3,5)	2,0	2,0	3,5	0,5
Температура, °С:					
Вспышки в закрытом тигле, не ниже	28	30	30	-	28
Начала кристаллизации, не выше	-60	-60	-60	-60	-5

Содержание осадка, мг/100см ³ топлива	18	35	6	18	6
Содержание растворимых смол, мг/100см ³ топлива			-		3

2.11.5. Дизельные топлива с улучшенными экологическими характеристиками

Дизельные топлива относятся к углеводородным системам, оказывающим масштабное загрязняющее действие на окружающую среду. Поэтому повышение экологического качества дизельного топлива (ДТ) актуально, так как по существующим прогнозам потребность в ДТ будет расти быстрыми темпами и уже к 2005 г. мировой объем производства увеличится и составит в среднем 30% от объема перерабатываемой нефти. Суммарный спрос на ДТ в мире постоянно растет. В Западной Европе удельный вес. ДТ в общем потреблении топлив составляет около 1/3. Потребление экологически чистого ДТ в отдельных странах мира (в % от общего потребления) _ составляет: Великобритания - 8; Австрия - 30; Германия — 20; Скандинавские страны — 67; Италия — 3; США — 35. В Российской Федерации и странах СНГ объем производства ДТ' составляет около. 70 млн. т/год, из них около 40% топлива содержит повышенное количество серы.

2.11.5.1. Загрязнение окружающей среды при использовании дизельных топлив

Дизельные топлива, газообразные к твердые продукты их сгорания являются одними из главных источников загрязнения окружающей среды. Атмосфера загрязняется оксидами серы, азота, а также твердыми углеводородными системами, в том числе опасными ароматическими углеводородами (АУ). С продуктами - сгорания ДТ в России ежегодно выбрасывается до 500 тыс. т сернистого ангидрида, около 1,5 млн. т углеводородов и 1-1,5 млн.-т твердых частиц, основная масса которых приходится на сажу. Суммарный выброс вредных веществ с учетом действующих норм составляет около 14 млн. т/год; по некоторым данным этот показатель на 45-50% выше.

Установлена зависимость между содержанием в дизельном топливе серы (S, %). АУ (А, %), температурой 90%-ной точки перегонки (Т_{до}, "С) и количеством твердых частиц (ТЧ, г/кВт-ч) отработанных газов (ОГ) дизельного двигателя:

$$ТЧ = 10^{-4} (18А + 5,6Т_{90} + 5200S + 400).$$

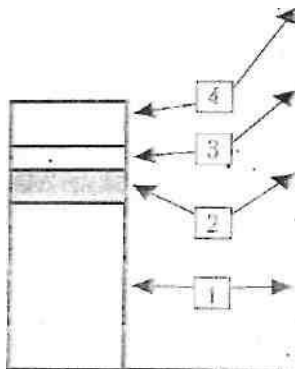


Рис. 56 Влияние содержания серы(А-0,2%, Б-0,55%) в дизельном топливе на выбросы ТЧ в составе ОГ:1-твердые углеродистые частицы, 2-связанная вода, 3-сульфаты, 4-растворимая органическая фаза, ТЧ-твердые частицы дизельного топлива

Экологическая опасность дизельной сажи увеличивается за счет адсорбции на ее поверхности полициклических ароматических углеводородов, в том числе высококанцерогенных бенз(а)пирена и нитрозоаминов.

Обычно содержание АУ в дизельных топливах, вырабатываемых отечественной промышленностью, колеблется в пределах 20-35%'. Установлена общая тенденция, характерная для всех типов двигателей; чем выше общее содержание АУ, тем больше в выхлопе пирена и бенз(а)пирена. Косвенными характеристиками содержания АУ являются такие показатели, как плотность, цетановое число, вязкость. Повышение плотности с 800 до 860-870 кг/м² приводит к увеличению количества ТЧ в 2-3 раза, а увеличение содержания АУ с 15 до 27% — в 5 раз. Уменьшение цетанового числа с 52 до 40 ед. приводит к увеличению эмиссии ТЧ примерно в 2 раза.

Наибольшее влияние на выбросы ТЧ оказывают АУ. Так, при увеличении содержания АУ в топливе с 5 до- 24% удельные выбросы сы ТЧ возрастают на 54%. При повышении конца кипения ДТ увеличивается содержание би- и полициклических АУ, причем наиболее значительно для образцов, выкипающих в пределах 180-380 и 180-400°С по ИТК (табл. 34), что, в свою очередь, приводит к повышению дымности.

Таблица 34. Влияние температуры кипения дизельного топлива на содержание и состав ароматических углеводородов

показатель	Конец кипения по ИТК, °С*					
	300	320	340	360	380	400
Фракционный состав, °С:						
10%	226	230	237	238	242	245
50%	253	264	277	287	294	305
90%	279	294	317	336	353	-
К.к./выход, %	293/99	308/98	332/98	352/98	360/95	360/85

Содержание АУ, %, в т.ч.:						
моноциклические	25,1	13,5	14,0	19,8	15,6	18,1
бициклические	8,7	6,7	8,7	8,8	10,9	9,3
полициклические	0,33	0,82	1,50	1,90	2,60	3,10

* н.к. 180°C

Из гетероорганических соединений, входящих в состав ДТ, наиболее опасным воздействием на окружающую среду отлагаются сернистые и азотистые соединения. Сернистые соединения сгорают в дизельных двигателях в основном до диоксида серы и частично до триоксида (1-2%). Эти вещества - вызывают коррозию металлов, разрушение металлоконструкций и дорог, кислотные дожди. В России вырабатывается более 40 млн. т/год ДТ. Как уже отмечалось, выпуск малосернистых-ДТ (содержание серы менее 0,2% масс.) составляет до 60%_, остальные содержат серу до 0,2-0,5% масс. За рубежом проблема производства малосернистых топлив не менее актуальна, что учтено в последних европейских и американских национальных и международных стандартах.

2.11.5.2. Характеристики отечественных и зарубежных дизельных топлив

В табл. 35 приведены требования на дизельные топлива в соответствии с европейским стандартом EN590,

Важнейшими показателями ДТ являются цетановые числа и температура застывания. Из приведенных данных следует, что к 2005 г. планируется Переход на экологически чистые ДТ с наилучшими качественными показателями. При этом содержание серы планируется снизить на порядок. Это понятно, так как в основных требованиях зарубежных спецификаций на дизельные топлива содержание серы нормируется не более 0,05% масс. (США и страны-члены ЕС, в Швеции для некоторых марок не более 0,005 и 0,001 %

Таблица 35 Европейская спецификация на дизельное топливо EN590

показатель	1993г.	1998г.	2005г.*
Цетановое число	45	49	53
Плотность (15°C), г/л	-	820-860	<845
Фракционный состав (95% об.), °C	-	370	340
Тк. к, °C	-	-	350
Полиароматические соединения, %	-	-	2
Содержание серы, %	0,2	0,05	0,003-0,005

Смазывающая способность	-	460**	-
Защита коррозии	-	-	ВВОДИТСЯ
Моющая способность	-	-	ВВОДИТСЯ

*Европейский парламент одобрил спецификацию до 2005г.

**действует до 1999г.

660

Словарь терминов

Таблица 36 Нормы токсичности ОГ дизелей мощностью более 150 кВт, г/кВт*ч

Страна	СО	Углеводороды	NO _x	ТЧ
ЕЭС	4	1,1	7,0	0,15
	4	1,1	7,0	0,15
Швейцария	4,9	1,23	9,0	0,7
Австрия	4,9	1,23	9,0	0,4
Швеция	4,9	1,2	9,0	-
	4,9	1,2	9,0	0,35-0,45
	2,0	0,6	7,0	0,15
Норвегия	4,9	1,2	7,0	0,4
Нидерланды	5	1,25	9,0	-
США	20,9	1,76	6,7	0,34
	20,9	1,76	6,7	0,14

Таблица 37 Нормы вредных выбросов для автомобилей, г/км

Выбросы	США	Россия	ЕЭС
Оксид углерода, СО	2,1	13-25*	2,72
Углеводороды, СН	0,25	-	-
Оксиды азота, NO _x	0,63	-	-
Сумма СН + NO _x	-	4,8-7*	0,97

*-в зависимости от контрольной массы

Содержание ароматических углеводородов не более 10% нормируется только в штатах США. В европейском стандарте ЕК-590 содержание АУ не нормируется; содержание серы не должно превышать 0,05% масс.

Нормы на предельные уровни выбросов автомобилями ОГ постоянно ужесточаются (табл. 36, 37)

Требования к современным и перспективным топливам в США определяются поправкой к Закону о чистом воздухе и предложениями,

разрабатываемыми Агентством по охране окружающей среды (ЕРА). В России экологическое законодательство базируется на Законе об охране окружающей среды.

Кроме того, в Европе действует спецификация EN590, в которую входит шесть классов топлив-в зависимости от климатических поясов.

В табл. 4.48 приведены показатели качества различных дизельных топлив: ДК-1 — дизельное топливо США низкого качества; ДК-2 — дизельное топливо США среднего качества; ДК-3 — западноевропейское дизельное топливо хорошего качества; ДК-4⁶⁶¹ — экспериментальное топливо, полученное в результате глубокой гидроочистки дизельных фракций к характеризующееся высоким значением цетанового числа и низким содержанием серы.

В табл. 40 показаны относительные величины выбросов вредных веществ автомобилем, эксплуатируемым на указанных топливах (за 100% приняты выбросы при работе на дизельном топливе ДК-3).

Во всех странах принимаются правительственные постановления, ужесточающие требования к моторным топливам, в частности к дизельным, по содержанию серы, азота и ароматических углеводородов. Некоторые действующие нормы и экологически чистые дизельные топлива (ЭЧДТ) представлены в табл. 41

Нефтеперерабатывающей промышленностью России вырабатывается дизельное топливо (в соответствии с ГОСТом) трех марок:

-Л — летнее, применяемое при температурах окружающего воздуха 0°С и выше;

-З — зимнее, применяемое при температурах до -20 °С (в этом случае зимнее" дизельное топливо должно иметь $T < -35^{\circ}\text{C}$ и $T^{\wedge} < -25^{\circ}\text{C}$);

или зимнее, применяемое при температурах до -30°С (тогда 'топливо должно иметь $T_{\text{заст}} < 45^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{п}} = -33^{\circ}\text{C}$);

марки А — арктическое, температура которого устанавливается до -50 °С

Таблица 38 Классификация дизельных топлив по климатическим поясам

Страна	Класс	ПТФ*, °С	
		зимнее	летнее
Австрия	F	-20	5
Бельгия	E	-15	0
Дания	F	-20	0
Франция	E,F	-20;-15	0
Германия	F	-20	0
Великобритания	E	-15	-5
Греция	C	-5	5
Италия	D	0	0
Нидерланды	E	-15	0

Португалия	D	-10	0
Испания	D	-10	0
Швейцария	F	-20	-10
Финляндия	Арктическое, кл.2	-16**	-32
Норвегия	Арктическое, кл.1	-10**	-20
Швеция	Арктическое, кл.1,2,3	-10;-16;-20**	-20;-26;-32

*ПТФ – предельная температура фильтруемости

**ТП – температура помутнения

662

Словарь терминов

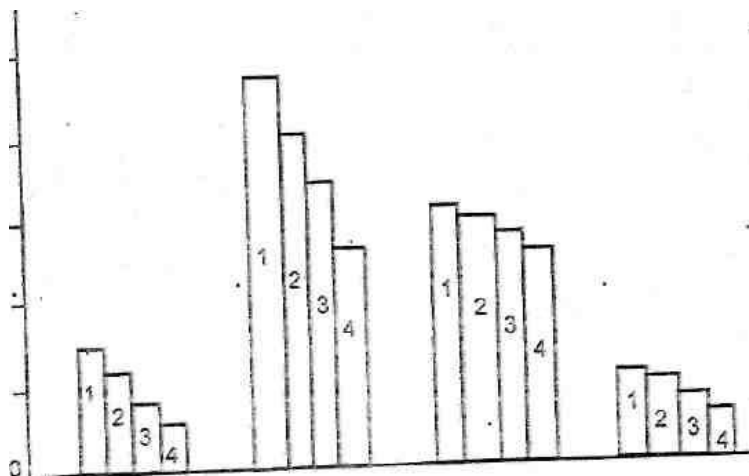
Таблица 39 Свойства дизельных топлив

Показатель	ДК – 1	ДК – 2	ДК – 3	ДК – 4
Плотность при 15 ⁰ С, г/м ³	0,870	0,871	0,842	0,816
Цетановое число	40,2	45,6	52,2	64,3
Содержание: Серы, % масс. Ароматических углеводородов, % об.	0,27 52,0	0,47 34,1	0,24 35,0	0,01 8,8

Таблица 40 Относительные величины выброса вредных веществ различных дизельных топлив, % масс.

Марка топлива	углеводороды	Оксиды углерода	оксиды азота	Твердые частицы
ДК – 3	100	100	100	100
ДК – 1	196	142	108	145
ДК – 2	151	121	103	141
ДК – 4	61	78	93	67

Выбросы, отн. ед.



Словарь терминов

Рис. 57 Влияние качества дизельного топлива на выбросы вредных веществ для автомобиля с дизельным двигателем 1, 2, 3, 4-дизельное топливо ДК-1, ДК-2, ДК-3, ДК-4 соответственно.

Приняты технические условия на дизельное летнее экологически чистое топливо (ДЛЭЧ) без ограничения содержания ароматических углеводородов и ДЛЭЧ-В, с ограничением содержания ароматических углеводородов, а также дизельное арктическое экологически чистое (ДАЭЧ) с ограничением содержания ароматических углеводородов (табл. 4.51).

Содержание серы в дизельном топливе марок Л и З не превышает 0,5%, а марки А — 0,4%; для топлив высшей категории качества этот параметр не должен превышать 0,2%. Топливо получают компаундированием прямогонных гидроочисточных фракций в соотношениях, обеспечивающих требования по содержанию серы. В качестве сырья для гидроочистки нередко используют смесь среднестиллятных фракций прямой перегонки и вторичных процессов, чаще прямогонного дизельного топлива и легкого газойля* каталитического крекинга. Содержание серы в прямогонных фракциях в зависимости от перерабатываемой нефти колеблется в пределах 0,6-1,0%.

Дизельное топливо утяжеленного фракционного состава вырабатывается для применения в летний период времени. Оно отличается более высокой (на 20-30°C) температурой конца кипения — до 360°C. Вырабатывают также дизельное топливо экспортное с содержанием серы до 0,2%.

Таким образом, по уровню содержания серы и ароматических углеводородов новые, российские топлива не уступают лучшим зарубежным (кроме шведских).

Законодательство промышленно развитых стран нормирует предельные нормы токсичных выбросов двигателями внутреннего сгорания и содержание вредных компонентов в топливах. Общеизвестными лидерами в области экологического законодательства являются ФРГ, США и скандинавские страны.

Для городов с высокой плотностью автопарка разработано городское дизельное топливо, предназначенное, в частности, для использования в условиях г. Москвы, (табл. 43).

Таким образом, наиболее важной задачей в производстве топлива является удовлетворение растущего спроса в условиях более жестких

требований, на экологические и потребительские свойства топлив. Для решения этой задачи потребуется увеличить глубину очистки продуктов, степень гибкости рентабельности новых технологических решений.

Таблица 41 Показатели качества экологически чистых дизельных топлив

показатель	США с 1993 г.		Швеция			ЕЭС*	Япония с 1997г.
	Закон о чистом воздухе	Шт. Калифорния	1 кл.	2 кл.	3 кл.		
Плотность, кг/м ³	830-860	830-860	800- 820	800- 820	800- 830	-	-
Содержание серы, млн ⁻¹ не более	500	500	10	50	500	500	500
Содержание азота, млн ⁻¹ не более	-	10	--	-	-	-	-
Содержание ароматических углеводородов, % об., не более	35	10	5	10	25	-	-
Цетановый индекс, не менее	40	48(ЦЧ)	50	47	47	-	-
Температура, °С: н.к. к.к.	171 349	170-215 305-350	180 300	180 310	180 330	- -	- -

*в странах ЕЭС 25% ЭЧДТ выпускают с 1995г., полный переход – в 1996 г.

Таблица 42 Физико-химические показатели экологически чистых дизельных топлив

Показатель	Летнее		Арктическое
	ДЛЭЧ	ДЛЭЧ-В	
Цетановое число, не менее	45	45	40
Фракционный состав, °С: 50%, не выше 96%, не выше	280 360	280 360	255 330
Температура застывания, °С, не выше	-10	-10	-55
Массовая доля серы, % не более	1 вид – 0,05 2 вид – 0,2	1 вид – 0,05 2 вид – 0,2	0,05

Массовая доля ароматических углеводородов, % не более	Не нормируется	1 вид – 10 2 вид – 20	1 вид – 10 2 вид – 20
Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³ не более	860	860	860

Таблица 43 Характеристики городского дизельного топлива с улучшенными экологическими свойствами

666

Словарь терминов

показатель	Нормы для марок				
	ДЭК - Л	ДЭК -3	ДЭКп-3, - 15 ⁰ С	ДЭКп-3, - 20 ⁰ С	ДЭКП-3, - 20 ⁰ С
Цетановое число, не менее	49	45	49	45	45
Фракционный состав: перегоняется при температуре, ⁰ С, не выше: 50% 96%(конец перегонки)	280 360	280 340	280 360	280 360	280 360
Кинематическая вязкость при 20 ⁰ С, мм ² /с	3,0-6,0	1,8-5,0	3,0-6,0	1,8-6,0	1,8-6,0
Температура, ⁰ С, не выше: Застывания	-10	-35	-10	-25	-35
Предельной фильтруемости	-5	-25	-5	-15	-25
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, ⁰ С, не ниже: Для тепловозных и судовых дизелей и газовых турбин	62 40	40 35	62 40	40 35	40 35
Для дизелей общего назначения					
Массовая доля серы, %, не более, в топливе: Вида 1	0,05 0,10	0,05 0,10	0,05 0,10	0,05 0,10	0,05 0,10
Вида 2					
Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Кислотность, мг КОН/100см ³ топлива, не более	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

Иодное числ, г I ₂ /100 г топлива	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,04	0,04	0,04
Коксуемость 10%-ного остатка, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Коэффициент фильтруемости (до введения присадки в топливо), не более	2	2	2	2	2
Цвет, ед. ЦНТ, не более	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³ , не более	860	860	860	860	860

Словарь терминов

Примечание. Для дизельных топлив всех марок: содержание сероводорода, водорастворимых кислот и щелочей, механических примесей и воды – отсутствие; испытание на медной пластине – выдерживают.

Основными направлениями увеличения ресурсов ДТ являются:

расширение фракционного состава топлива;

вовлечение в состав суммарного фонда ДТ дистиллятов вторичного происхождения — газойлей каталитического крекинга и коксования.

Важно отметить, что, несмотря на качественное улучшение отечественных топлив за последние годы, снижение содержания серы и АУ в дизельных топливах по-прежнему остается актуальной проблемой.

В соответствии с требованиями ЕН 590 основные прогнозируемые показатели качества дизтоплива в России (по материалам "О стратегии развития нефтеперерабатывающей промышленности в России до 2020") следующие:

Показатели	2000г.	2010г.	2020г.
Массовая доля серы, %	0,035-0,05	0,035	0,005
Содержание АУ, % -	-	15	-
Содержание полициклических АУ, %	Не нормируется	11	3
Цетановое число	45	49-51	53

Для обеспечения качества и ассортимента дизельных топлив необходимо обеспечить производство депрессорных, моющих, противоизносных и других присадок, особая роль отводится процессам гидроочистки.

2.11.6 КОТЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Ограниченность нефтяных ресурсов и рост перспективной потребности в моторных топливах определяют в качестве основного направления развития нефтеперерабатывающей отрасли до 2010 г. глубокую переработку нефтяных

остатков. Продукты горения котельных топлив - являются мощным источником загрязнения окружающей среды оксидами серы, азота, тяжелых металлов.

Поэтому намечена тенденция к снижению объемов производства и потребления остаточных котельных топлив для нужд энергетики и к замене их альтернативными энергоносителями — природным газом, углем, ядерной энергией к еградидконнымк источниками. Таким образом, производство наиболее крупнотоннажного остаточного нефтяного теплина — котельного в перспективный период будет постоянно снижаться. Несмотря на эти тенденции, доля мазута в общем расходе топлива в тепло- и электроэнергетике России по оценкам специалистов сохранится в 2000-2010 гг. на уровне 7-8%.

Производство малосернистых котельных топлив базируется главным образом на использовании малосернистых нефтей, а также на применении процессов прямого и косвенного гидрообессеривания. Косвенный метод заключается в разделении мазута на вакуумный дистиллят и гудрон с последующим гидрообессериванием дистиллята по стандартной технологии при давлении 5-10 МПа. Смешением гидроочищенного дистиллята с, гудроном получают котельное топливо с содержанием серы менее 1%. При этом в зависимости от качества мазута достигаемая глубина обессеривания составляет от 30 до 40%.

В конце 60-х годов косвенный метод гидрообессеривания получил распространение в Японии и США, где потребление высокосернистых котельных топлив в плотнонаселенных и промышленно развитых районах обусловило особую актуальность сероочистки котельных топлив.

Получение малосернистого (с содержанием серы менее 1%) котельного топлива из любых, включая высокосернистые, нефтей возможно только в процессе прямого каталитического гидрообессеривания всего остатка. Основные отличия прямого обессеривания от косвенного заключаются в следующем;

- повышенный расход водорода — в 5-10 раз выше, чем при гидроочистке средних дистиллятов. Следствием этого является необходимость ввода установки по производству водорода;
- быстрое отравление катализатора примесями, содержащимися в остатках в больших концентрациях, чем в дистиллятном сырье, поэтому необходима более частая замена отработанного катализатора;
- более жесткие технологические условия;
- плохой массообмен, вследствие протекания процесса в двухфазной системе жидкое сырье-газообразный водород;
- необходимость использования реакторов из высококачественных материалов.-

Косвенный способ гидрообессеривания мазута .по сравнению с прямым требует меньшего расхода водорода. Однако при выборе варианта получения котельного топлива следует учитывать наличие установок вакуумной перегонки к другие технико-экономические условия. Косвенный метод относительно легче осуществлять в условиях существующих схем НПЗ.

В 70-е годы в большинстве стран мира наметилась тенденция к

вовлечению в переработку тяжелых нефтей, что привело к резкому увеличению выхода остатков. Одновременно с этим увеличивался спрос на дистиллятные топлива — бензин и дизельное. В связи с этим процессам гидропереработки остатков отводилась новая роль предварительной подготовки тяжелого сырья для последующих деструктивных процессов. Наибольшее распространение нашло комбинирование процесса гидрообессеривания остатков и каталитического крекинга или коксования.

Основными зарубежными лицензиарами процессов гидрообессеривания остатков с технологией в стационарном, движущемся и кипящем слое катализатора являются фирмы: "Галф", "Шеврон", ЮОП, "Экссон", "Юникал" — стационарный слой; "Шелл" — движущийся слой; "Луммус", "Хайдрокарбон рисерч" — кипящий слой.

Итогом многолетних исследований различных фирм в области гидрооблагораживания тяжелого сырья явилось создание различных модификаций промышленных процессов гкдробессеривания мазута и гудрона на основе технологии со стационарным, движущимся и кипящим слоями. Наибольшее распространение ввиду относительной простоты аппаратного оформления и относительной дешевизны получили процессы со стационарным слоем катализатора. Установки гидрообессеривания в движущемся и кипящем слоях, как правило, эксплуатируются в режиме гидрокрекинга и предназначены для конверсии наиболее неблагоприятного сырья — тяжелых и синтетических нефтей, а также остатков, полученных из этих нефтей, в светлые нефтепродукты.

За рубежом выпускается значительное число марок промышленных катализаторов для процессов гидрометаллизации, гидро- обессеривания, гидродеазотирования и гидроконверсии остатков. Широкий спектр свойств этих катализаторов служит основой для создания эффективных многослойных каталитических систем, с помощью которых подбором оптимальных по размеру и форме частиц катализаторов с соответствующей пористой структурой, активностью и селективностью достигается глубокая очистка исходного сырья при минимальном снижении давления в реакторе и максимально возможном сроке службы каталитической системы в целом.

Значительный интерес представляют процессы гидрообессеривания остатков в стационарном слое. Процессы гидрообессеривания остатков в стационарном слое катализатора получили наибольшее распространение вследствие относительной простоты технологического и аппаратного оформления. Принципиальные схемы всех модификаций процессов гидрообессеривания в стационарном слое приблизительно одинаковы, и главные их различия заключаются в использовании каталитических систем. Процессы гидрообессеривания могут проводиться как в одну, так и в несколько ступеней (стадий). Число ступеней зависит от качества исходного сырья и требований к качеству конечных продуктов.

Подбором оптимального соотношения различных катализаторов гидрообессеривания достигается максимальный эффект. При анализе поведения катализаторов гидр обессеривания и гидродеметаллизации становится очевидным, что сочетание катализаторов или ступенчатых катализаторных

систем будут более эффективны при переработке сырья с высоким содержанием металлов по сравнению с единичным катализатором. При этом необходимо обеспечивать сочетание высокой стойкости катализатора к металлам с хорошей конверсионной активностью, так как диапазон примесей, содержащихся в перерабатываемых остатках, очень широк: содержание серы может изменяться от 0,2 до 6%, металлов — от 20 до 1000 мг/кг.

Длительный опыт эксплуатации промышленных установок гидрообессеривания остатков свидетельствует о том, что в стационарном слое в течение длительного времени можно, перерабатывать сырье без предварительной подготовки с содержанием металлов не более 50 мг/кг, а с предварительной подготовкой (деметаллизация, деасфальтизация) — не более 150 мг/кг.

Фирмой "Шелл" накоплен многолетний опыт создания процессов гидропереработки нефтяных остатков в движущемся слое. Для технологии гидрообессеривания и гидрокрекинга в стационарном слое фирмой разработана серия уникальных катализаторов, в том числе деметаллизирующего широкопористого катализатора с высокой емкостью по металлам. Предложен ряд мер для предотвращения слипания катализатора гидрообессеривания остатков:

- двухступенчатое обессоливание исходной нефти,
- фильтрация гидроочищаемого мазута или гудрона,
- очистка циркулирующего водорода,
- установка фильтров над верхним слоем катализатора, которые могут быть заменены без его выгрузки.

Недостаток процесса — ухудшение распределения поступающего в реактор сырья. Аналогичные меры по повышению эффективности гидрообессеривания остатков используются в процессах других фирм.

Осуществление деметаллизации в отдельном реакторе и необходимость его отключения для замены отравленного катализатора деметаллизации (при сохранении работоспособности последующих реакторов гидрообессеривания) ускорило создание реакторов с быстрой заменой катализатора бункерного типа.

Созданы реакторы, в которых замена катализатора осуществлялась без остановки реактора. Это система с движущимся слоем, из которой непрерывно выводится отработанный катализатор и вводится свежий. В подобном реакторе с системой непрерывной замены катализатора обеспечивается движение катализатора как монолитной массы так, что он удаляется с низа реактора в том же порядке, в каком вводится сверху.

Дальнейшим этапом развития этой технологии явилось создание комплекса "Хаккон" для переработки тяжелого гудрона. В состав комплекса входила система двух параллельных линий, состоящих из трех бункерных реакторов деметаллизации и двух реакторов гидроконверсии со стационарным слоем катализатора. Комплекс "Хайкон" дает возможность превращать гудрон с высоким содержанием металлов и серы в дистиллятные продукты, а также в малосернистый гудрон с низким содержанием металлов, который направляется

в топливную сеть или в суммарный фонд котельного топлива.

Фирма "Хайдрокарбон рисерч" запатентовала способ создания трехфазного кипящего слоя, с помощью которого достигается более совершенный контакт паровой и жидкой фаз за счет их пря-

моточного движения в реакторе снизу вверх (гидрообессеривание остатков в трехфазном кипящем слое). Частицы катализатора, заполняющие реактор, находятся в движении, образуя расширенный слой, который поддерживается движущимися потоками газа и жидкости.

Преимущества процесса в кипящем слое: — возможность переработки сырья с высоким содержанием металлов (до 500 мг/кг) путем постоянного замещения отработанного катализатора свежим;

— высокое качество продуктов гидрообессеривания;
— изотермичность процесса;
— достижение любой глубины обессеривания сырья, практически любого качества.

Недостатками процесса с кипящим слоем являются:

— большой расход катализатора;
— высокая энергоемкость из-за необходимости затрат энергии на рециркуляцию жидкой фазы;
— наличие сложных по конструкции горячего насоса и устройств по загрузке и выгрузке катализаторов.

При извлечении катализатора в процессе вместе с отработанными катализаторами уходит часть свежего, что дополнительно удорожает процесс. С повышением концентрации металлов в сырье эксплуатационные затраты становятся высокими, и в этих случаях предлагается использовать защитный реактор, заполненный дешевым деметаллизирующим катализатором, в котором удаляется часть отравляющих примесей.

Наибольший выход малосернистого топочного мазута на сырье (до 80%) достигается в схеме с гидрообессериванием мазута. Проблема получения малосернистого котельного топлива с содержанием серы менее 1%, применение которого позволит значительно улучшить экологическую обстановку, может быть решена за счет углубления переработки нефти путем облагораживанияудронов и удаления из них серы.

Комплексная схема процессов, которая предназначена для глубокой переработки сернистого гудрона или мазута с получением малосернистого ДТ, бензина и облагороженного котельного топлива с пониженным содержанием серы и металлов, представлена на рис. 4.6. При переработке гудрона по такой схеме количество серы в котельном топливе составляет 18-20% масс, от количества серы в исходном гудроне, выбросы диоксида серы при сжигании топлива снижаются в 5,5 раза.

Положительным отличием рассматриваемой схемы является также получение из гудрона до 45% моторных топлив, что позволяет значительно увеличить глубину переработки нефти.

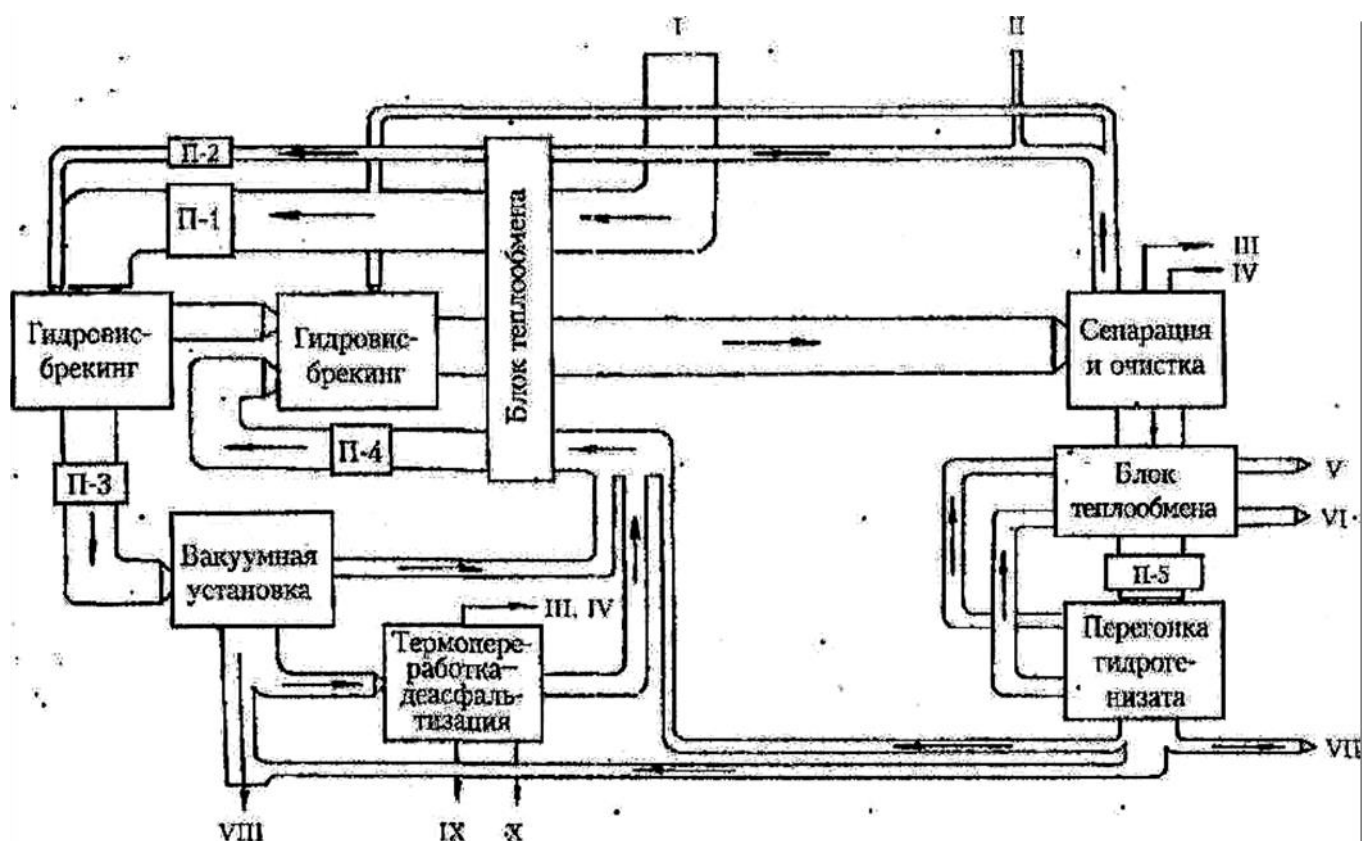


Рис. 4.6. Схема установки по переработке нефтяных остатков. Потоки: I — сырье; II — водород; III — газ; IV — сероводород; V — бензин; VI — дизельное топливо; VII — фр. 350-500°C; VIII — котельное топливо; IX — остаток; X — выжиг кокса

2.11.6.1 Улучшение присадками качества котельных топлив.

Ассортимент присадок для котельных топлив менее обширен, чем для моторных. Типы применяемых присадок и их концентрация (мг/кг) приведены ниже.

Депрессорные	100 - 200
Антикоррозионные	10 - 500
Детергентно-диспергирующие (стабилизирующие)	100 - 200
Модификаторы горения (улучшающие горение топлив)	—
Деэмульгаторы	до 0,01%

Преобладают полифункциональные присадки, представляющие собой композиции соединений, обеспечивающие набор различных свойств, например, моюще-диспергирующих, антикоррозионных, улучшающих полноту сгорания.

Присадки, улучшающие полноту сгорания остаточных топлив, позволяют получить положительный эффект за счет снижения расхода топлива и уменьшения токсичности продуктов сгорания.

По принципу действия их разделяют на катализаторы сгорания, ПАВ, окислители. В остаточных топливах наиболее эффективны соединения, улучшающие поверхностное натяжение топлива. Эффективность действия ПАВ и катализаторов горения увеличивается при их сочетании в различных композициях.

Важное значение для улучшения качества котельных топлив имеют присадки, предотвращающие высокотемпературную коррозию продуктов их сгорания.

Образование серного ангидрида при сгорании котельных топлив уменьшается при введении в сернистое топливо аминов, хотя кислотность сажи при этом не снижается. Более эффективны присадки на основе композиции аминов и оксидов магния в этом случае при сгорании топлива, содержащего 0,25% азота, уменьшалась не только эмиссия оксидов серы, но и азота.

Для борьбы с химической газовой коррозией выпускают присадки, лучшими из которых являются следующие соединения магния:

- маслорастворимые органические соединения (алкилсульфонаты, магниевая соль окисленного петролатума);
- водорастворимые (соли магния и неорганических кислот);
- дисперсии оксида и гидроксида магния в воде и углеводородах.

Наиболее удобны для введения в топливо маслорастворимые присадки. Перспективны многофункциональные присадки, сочетающие (наряду с антикоррозионными) антидымные и диспергирующие свойства.

Диспергирующие присадки добавляются к котельным топливам для улучшения их стабильности при хранении, а также при их распылении при подаче в топку, что увеличивает полноту сгорания.

Для улучшения эксплуатационных свойств тяжелых (судовых, газотурбинных, котельных) топлив помимо присадок, улучшающих полноту сгорания, добавляют также стабилизаторы — дисперсанты, функции которых:

- улучшение стабильности к совместимости компонентов мазутов;
- разрушение водно-мазутных эмульсий;
- предотвращение сернокислотной коррозии поверхностей котлов.

Дезэмульгаторы — присадки, облегчающие выделение воды из тяжелых топлив, содержащих природные эмульгаторы. Отделение воды осуществляется на центрифугах, при этом часть топлива уходит со шламом и водой в виде устойчивой эмульсии. Потери могут достигать 5%, но их можно уменьшить, применяя дезэмульгаторы (поверхностно-активные вещества — ПАВ). На практике обычно применяют неионногенные ПАВ — оксизтилированные жирные кислоты и амины. Иногда в состав присадки входят ингибиторы и другие компоненты. — рекомендуемые концентрации: 0,005-0,01%.

Среднедистиллятные и особенно котельные топлива — сравнительно дешевые нефтепродукты, и применение присадок удорожает их стоимость. Однако преимущества, реализуемые за счет улучшения потребительских свойств и удовлетворения требований по охране окружающей среды, обеспечивают растущий спрос на облагороженные присадками топлива.

2.11.7. Рациональные направления переработки углеводородных газообразных систем.

Рассмотрим некоторые направления переработки газообразных углеводородных систем — пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций, которые образуются на установках каталитического крекинга и

риформинга, первичной переработки нефти, вторичной перегонки и стабилизации бензинов, разделения и очистки жирных газов. Обычно эти газы поступают в топливную сеть завода, но существуют и более эффективные пути их переработки (рис. 58).

Эти направления включают производство пропилена и полимерных материалов и изделий на его основе, а так же метил-трет-бутилового эфира. Далее рассмотрены основные достижения по разработке указанных выше технологических процессов. Внедрение этих производств позволяет не только снизить экологическую напряженность, но и значительно повысить технико-экономическую эффективность производства.

Производство полипропилена (МП). Основными исследованиями, направленными на повышение эффективности технологического процесса производства полипропилена явились: перевод процесса поликеризации на непрерывный режим работы, повышение интенсивности теплосъема; использование более эффективных каталитических систем.

Существующие в настоящее время технологии производства ПП основаны на использовании следующих способов полимеризации;

- полимеризация в "тяжелом" растворителе;
- полимеризация в "легком" растворителе-мономере;
- газофазная полимеризация.

Во всех способах используются металлоорганические каталитические системы, основным компонентом которых является трех-хлористый титан или нанесенный титан-магний катализатор (ТМК), а сокатализаторами являются диэтилалюминийхлорид ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) или триэтилалюминий ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$).

Наиболее перспективной является полимеризация пропилен в среде сжиженного мономера из газовой фазы. В промышленности реализована технология полимеризации пропилен в среде жидкого мономера с использованием реактора с газовой фазой. В основу технологии заложен периодический процесс полимеризации пропилен на катализаторах Циглера-Натта $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Преимуществом этого процесса являлась высокая концентрация мономера в зоне реакции, отсутствие растворителя и установок, связанных с его очисткой и регенерацией. Недостатки процесса; отложение

полимера на стенках реактора; необходимость сохранения стадии обеззоливания полимера; относительно низкое качество продукции.

Использование высокоактивного микросферического TiCl_3 позволило увеличить выход ПП в 4-5 раз по сравнению с выходом на обычном катализаторе, увеличить стереоспецифичность с 90% до 97%, снизить долю атактической фракции с 6-8% до 0,5-1,5%, почти в 3 раза уменьшить зольность ПП и улучшить дисперсность полимера.

Проведены исследования по использованию данных катализаторов в процессе полимеризации пропилен в среде жидкого мономера. Исследование проводилось с использованием ТМК и заключалось в: изучении влияния условий полимеризации и способов формирования каталитической системы на

ее активность; исследовании закономерности процесса полимеризации пропилена в массе на ТМК в присутствии водорода; изучении свойств полученного ПП; разработке математической модели непрерывного процесса получения ПП в среде сжиженного пропилена в реакторах идеального смешения.

Изучена каталитическая активность при полимеризации пропилена в массе в интервале температур 30-80°C при концентрации H_2 — $2 \cdot 10^{-2}$ моль/г. При использовании ТМК и осуществлении процесса в среде жидкого мономера выход ПП достигает 1400-1550 кг

ПП/г Ti (33-36 кг ПП/г кат.). Увеличение температуры полимеризации от 30 до 80°C привело к изменению фракционного состава образующегося ПП. Максимальная степень изотактичности ПП, полученного при температурах 70-80°C, достигает 97-98%.

Исследована активация ТМК введением водорода. Установлено, что при концентрациях водорода ($\sim 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) наблюдается существенное (в 3-5 раз) увеличение каталитической активности, но при этом система менее стабильна во времени. Полипропилен, синтезированный на ТМК, характеризуется высокими физикомеханическими показателями (табл. 42).

Результаты исследования кинетических закономерностей полимеризаций пропилена и разработанная на их основе математики, включающих стадии: смешения в холодном смесителе и гранулирование смеси в экструдере. Разработана' рецептура и технология для получения эластичного и морозостойкого материала на основе ПП — "Элпона", содержащего в качестве добавки дивинил-стирольный термоэластопласт ДСТ-30 в виде гранул.

Для расширения температурного интервала эксплуатации изделий при сохранении высоких прочностных показателей проведены исследования по модификации полипропилена различными силоксановыми каучуками: СКТ — диметилсилоксановый каучук; ОКТВ, СКТВ-1, СКТВ-2, СКТВ-2Т - метилвинилсилоксановые каучуки, отличающиеся содержанием винильных групп; СКТФВ-803, СКТФВ-2101, СКТФВ-2001 — метилфенилвинилсилоксановые каучуки, отличающиеся содержанием фенильных и винильных заместителей; СКТФТ-50 — термостойкий фторсодержащий каучук с улучшенными диэлектрическими свойствами. Для промышленного

использования рекомендованы силоксановые каучуки, введение которых обеспечивает получение морозостойких композиций различного применения (табл. 4.62).

Изменение прочностных показателей от содержания силокса-новых каучуков аналогично введению добавок других каучуков
ря хорошей совместимости силоксановых каучуков с полипропиленом, достигаемой тонким измельчением, а также обусловленной химическим строением силоксановых каучуков, композиции обладают более низкой температурой хрупкости, чем, например, композиции полипропилен-термоэластопласт.

Введение силоксановых каучуков изменяет не только физико-механические, но и электрофизические свойства полипропилена.

Таблица 43

Вид каучука	Содержание каучука, %	Предел текучести, н/м ²	Относительное удлинение, %	Теплостойкость Вика, %	Температура хрупкости, °С
СКТ	5	270	500	135	-70
СКВ	5	270	500	135	-70
СКТФВ-803	5	270	500	135	-80
СКТН	1-2	280	500	150	-60
ДСТ-30	10	250	300	130	-50

При добавлении метилвинилсилоксановых каучуков типа СТВ, СКТВ-1, СКТВ-2 улучшаются диэлектрические свойства ПП в области высоких радиочастот. Полипропилен, содержащий СКТВ, по электрофизическим свойствам превосходит образцы с другими пластификаторами. Введение СКТФВ-803 улучшает радиационную стойкость полипропилена, что объясняется, по-видимому, экранированием молекул полипропилена фенильными или дифенильными группами каучука, частично рассеивающими энергию излучения. Полипропилен, модифицированный СКТФВ-803, не изменяет своих физико-механических свойств при облучении до дозы 20 мрад, в то время как исходный ПП резко ухудшает механические свойства при дозе 5-6 мрад. Каучуки СКТФВ-2101 и СКТФВ-2001 повышают радиационную стойкость полипропилена и одновременно придают морозостойкость. Получены высокие показатели по теплостойкости — 95°C, прочности — 300 кг/см², температуре хрупкости — минус 53°C при содержании каучуков 3%.

Высокие показатели прочности, относительного удлинения и температуры хрупкости композиций с содержанием 1% и выше СКТФТ-50 при сохранении теплостойкости (96°C) показывают хорошее распределение каучука при данных концентрациях. Лучшим сочетанием свойств обладает композиция с 1,5% СКТФТ-50, имеющая температуру хрупкости — минус 71°C и теплостойкость — 100°C при максимальных прочностных характеристиках.

Разработан морозостойкий материал ("Мопрон"), обладающий диэлектрическими свойствами при работе при высоких частотах — 10⁶ и 10¹⁰ Гц (табл. 4.63). Определены добавки, обеспечивающие диэлектрические характеристики морозостойкой композиции "Мопрон-К".

В качестве наполнителей изучены керамические порошки: алунд "К", алунд "КО", алунд "П" и поликор "31". Показано преимущество наполнителей типа алундов по сравнению с керамикой КМ-1, которое заключается в меньшей абразивности, что способствует уменьшению износа оборудования при изготовлении и переработке "Мопрон-К". В результате исследований выбраны

керамики, отвечающие требованиям по диэлектрическим характеристикам и по доступности использования (электрокорунд марки "К" к алунд марок "КО", "П").

Высокочастотный диэлектрический материал "Мопрон-К", представляющий композицию ПЦ, термоэластопласта к порошка керамики, внедрен на ряде предприятий радиотехнической промышленности для изготовления плат, колодок и других деталей СВЧ-техники.

2.11.8 Экологически эффективные технологии переработки остаточных фракций в битумы.

Один из вариантов экологически эффективных технологий — переработка нефтяных остатков в высокомолекулярные углеводородные системы — битумы. Битумы находят широкое применение во многих отраслях хозяйства. Это обусловлено их высокими технологическими, эксплуатационными и экономическими показателями: возрастанием пластичности при нагревании; быстрым увеличением вязкости при остывании; высокой адгезией к камню, дереву, металлам; гидрофобностью; водонепроницаемостью; стойкостью против действия кислот, щелочей, агрессивных жидкостей и газов; электро- и звукоизолирующей способностью; малой плотностью;

низким коэффициентом теплопроводности; погодостойкостью и низкой стоимостью.

Битумы используются для строительства и ремонта дорожных и аэродромных покрытий и оснований, полов промышленных зданий; стабилизации грунтов; защиты от коррозии металла и бетона; изготовления кровельных, гидро-, тепло- и пароизоляционных покрытий, материалов и изделий; защиты от радиоактивных излучений; в производстве лакокрасочных материалов. Вследствие этого вопросам исследования и производства битумов уделяется большое внимание.

В зависимости от вида сырья и способа производства битумы классифицируют на природные (находящиеся в природе в чистом виде или извлекаемые из асфальтовых горных пород) и нефтяные (продукт переработки нефти или ее остатков).

"По способу" производства битумы различают: остаточные, окисленные, осажденные (асфальты), компаундированные. Для производства нефтяных битумов используют процессы вакуумной перегонки, окисления и деасфальтизации. Сырьем вакуумной перегонки обычно является мазут, для окисления и деасфальтизации применяют гудрон.

Свойства битумов зависят от природы нефти, их компонентного состава и режимных характеристик технологических процессов.

Характерными свойствами остаточных битумов в отличие от окисленных являются высокие плотность, твердость, сопротивление разрыву, а также чувствительность к изменению температуры. Для получения остаточных битумов пригодны лишь определенные сорта нефти — нафтенowego и нафтенароматического основания, т. е. тяжелые с малым содержанием

парафинов. Производство остаточных битумов основывается на атмосферно-вакуумной перегонке нефтей. Основные параметры перегонки: температура, глубина вакуума и расход водяного пара. Обычно поддерживается температура 400-420⁰С, остаточное давление 30-70 мм рт. ст. (параметры процесса определяются природой сырья).

Осажденные битумы (асфальты) получают в процессе деасфальтизации гудрона. Режим деасфальтизации (температурный градиент в экстракционной колонне, соотношение пропан/сырье) регулируют в зависимости от требуемого качества битума. В таком процессе деас-фальтизат (сырье для каталитического крекинга, гидрокрекинга) является уже побочным продуктом. Обычно для процесса используют нефти парафинового или смешанного основания, непригодные для непосредственного производства битумов. Процесс позволяет расширить сырьевые ресурсы битумного производства.

Асфальты деасфальтизации гудронов различных нефтей по своим свойствам могут быть разделены на две группы. К первой относятся асфальты с температурой размягчения по КиШ ниже 40⁰С..Они характеризуются относительно низкой вязкостью и отличаются

относительно малым содержанием смолисто-асфальтеновых веществ.

Эти асфальты получают при переработке западно-сибирских нефтей. Ко второй группе относятся асфальты деас-фальтизации с температурой размягчения по КиШ выше 40⁰С. Они получают при переработке смолистых парафинистых нефтей или малосернистых нефтей с относительно высоким содержанием парафина. На основе сульфирования асфальта деасфальтизации гудрона пропаном, а также ряда других остатков и кубовых остаточных фракций непредельных углеводородов получены асфальто-смолистые олигомеры АСМОЛ1, АСМОЛ2, КУБОЛ и т. д., которые могут найти широкое применение как антикоррозионные покрытия, материалы для электротехники, различные адгезивы и т.д. Асфальты деасфальтизации могут быть переработаны в битумы: окислением; компаундированием с прямогонным гудроном; окислением в смеси с прямогонным гудроном; окислением асфальта до температуры размягчения около 100⁰С с последующим разжижением его гудроном или экстрактом селективной очистки масел. Асфальты пропановой деасфальтизации, преимущественно первой группы, используются в производстве дорожных и строительных битумов и могут служить основным компонентом для получения битумполимерных составов для кровельных работ.

Глубокая вакуумная перегонка тяжелой нефти часто не обеспечивает необходимых качественных показателей битума. Для повышения вязкости и температурных характеристик вакуумных остатков используют процесс окисления, позволяющий получать из сырья широкого ассортимента окисленные битумы, которые по сравнению с остаточными имеют при одинаковой пенетрации более высокие температуры размягчения и вязкость. Широкое развитие получило использование остатков как сырья для получения окисленных битумов.

Процесс окисления сырья при получении битумов протекает по

радикально-цепному механизму. При этом происходит образование свободных радикалов и гидроперекисей в качестве промежуточных продуктов. Кроме того, возникают цепные реакции; обрыв цепей происходит в результате рекомбинации радикалов. В системе устанавливается равновесная концентрация свободных радикалов. Одновременно протекает множество реакций: окислительное дегидрирование, деалкилирование, окислительная полимеризация, поликонденсация, крекинг с последующим уплотнением его продуктов. В зависимости от условий окисления: возможны взаимные превращения кислых и нейтральных продуктов окисления.

Образование в процессе окисления смол и асфальтенов в значительной мере определяет свойства полученного битума. В зависимости от природы и консистенции сырья меняется качество окисленного битума. Влияние природы нефтяного сырья на химические превращения компонентов в процессе окисления заключается в различной способности ароматических молекул асфальтенов и смол масляных фракций и гудронов к слоевой ориентации фрагментов и определяется степенью их ароматичности и замещенности.

Наиболее ценным сырьем по своим качествам для выработки битумов всех марок является гудрон прямой перегонки нефти. В зависимости от качества нефти путем регулирования глубины вакуума, температуры процесса и объема отбора дистиллятных фракций получают гудрон требуемого качества вплоть до готового битума.

Классификация нефтей как сырья для битумов основывается на содержании в них асфальтенов, силикагелевых смол и парафинов. Известна классификация нефтей различных видов и их остатков, направляемых на битумное производство:

- высокосернистые, высокосмолистые нефти с содержанием 25-36% смолисто-асфальтеновых компонентов и 3-5% твердых парафиновых углеводородов;
- смолистые, парафинистые нефти с содержанием 10-20% смолисто-асфальтеновых компонентов и 3-5% твердых парафиновых углеводородов;
- малосмолистые, малопарафинистые нефти с содержанием 7-10% смолисто-асфальтеновых компонентов и 0,2-2,5% твердых парафиновых углеводородов;
- ~ парафинистые, малосмолистые нефти с содержанием 7-10% смолисто-асфальтеновых компонентов и 5-7% твердых парафиновых углеводородов;
- малосмолистые, высокопарафинистые нефти с содержанием 5-10% смолисто-асфальтеновых компонентов и 7-12% твердых парафиновых углеводородов.

Для создания оптимальной технологии производства высококачественных битумов необходима отдельная переработка нефтей с учетом их пригодности для выработки битумов соответствующих марок. Лучшим сырьем для получения битумов являются высокосмолистые высокосернистые малопарафинистые тяжелые нефти.

Основными видами сырья для получения нефтяных битумов являются гудрон прямой гонки (76%), асфальт деасфальтизации (~19%), экстракт

селективной очистки масел и другие тяжелые и высокосмолистые отходы переработки нефти (~5% от всего перерабатываемого сырья). При глубоком отборе вакуумных дистиллятов используют добавку к гудрону необходимого количества вакуумного погона. Необходимые характеристики битума можно получить смешением гудронов различных нефтей.

Асфальт деасфальтизации, вовлекаемый в качестве сырья в производство окисленных битумов, способствует увеличению объемов выработки. Так, результаты опытно-промышленного пробега показали, что перевод окислительной установки с чистого гудрока

на смесь гудрона и асфальта (до 30%) позволяет увеличить выработку битума марок БНД 60/90 и БНД 90/130.

Тяжёлые остатки каталитического крекинга могут быть использованы в качестве сырья в окислительном процессе получения битумов. Оптимальными технологическими условиями окисления остатков каталитического крекинга являются: температура 238-315⁰С, скорость подачи кислородсодержащего газа 12,5-50 л/ч на 1 кг сырья (в зависимости от эффективности использования воздуха в окислительной колонне). Продолжительность окисления определяется задаваемой температурой размягчения битума. В производство битумов могут быть вовлечены отработанные минеральные масла. Установлено, что битумы, получаемые окислением (при 240-250⁰С) гудрона и отработанного масла, удовлетворяют требованиям ГОСТ на дорожные битумы.

Характеристики вяжущих, получаемых компаундированием перекисленных асфальтов деасфальтизации, показывают, что в зависимости от степени переокисления и количества добавляемого отработанного масла могут быть получены разные марки битумов. Оптимальным сырьем для производства битумов являются остатки тяжелых нефтей ароматического основания. С вовлечением в битумное производство менее качественных парафинистых нефтей и различных остатков вторичных процессов переработки нефти большое значение приобретает обогащение перерабатываемого сырья ароматическими углеводородами, использование оптимальных технологических режимов и схем процессов окисления.

Основными параметрами процесса окисления, определяющими качество битума, являются: температура, расход воздуха и продолжительность окисления. Предельно допустимое содержание кислорода в газах окисления - не выше 6% об. при 250⁰С, в охлажденных газах — 7,2% об. Повышенная концентрация кислорода в газовом пространстве куба обуславливает возможность закоксовывания стенок этого пространства и взрыва в газовой фазе. Продолжительность процесса окисления зависит от температуры, расхода воздуха, в значительной степени от свойств сырья и необходимой марки битума.

Гудроны могут быть активированы непосредственно перед окислением введением в них концентратов ароматических углеводородов: крекинг-остатков, полиалкилбензольных смол, каменноугольных смол, экстрактов селективной очистки масел, кубовых остатков производства оксиамина,

смолистых отходов промышленности, отходов производства липких изоляционных лент и т. д. Разработана технология окисления гудронов ультразвуковым воздействием, в результате чего время окисления снижается на 30%.

Длительность процесса окисления в битумы является одним из узких мест производства. В качестве катализаторов окисления гудрона в битум предложены: отработанный катализатор полимеризации олефинсодержащих нефтяных газов. — фосфор на кизельгуре, ортофосфорная кислота. Процесс окисления гудронов может быть интенсифицирован: изменением растворяющей силы дисперсной среды; путем изменения глубины отбора дистиллятных фракций при подготовке сырья; термическим уплотнением сырья; рециркуляцией продуктов в реакционном устройстве; добавкой в сырье эффективных комплексообразователей; регулированием температуры. Кроме того, интенсификация процесса может осуществляться созданием в реакционном объеме локальных температурных градиентов за счет подачи охлажденных или перегретых потоков продуктов, размещением в реакторе охлаждаемых (либо нагретых до более высоких температур) поверхностей или наличия в реакторе адсорбционных поверхностей (металлов или оксидов металлов).

Обычно схемы производства окисленных битумов основаны на последовательном проведении процессов вакуумной перегонки мазута и окисления полученного гудрона воздухом, причем вакуумные колонны входят в состав установок атмосферно-вакуумной перегонки. Процессы окисления в отечественной практике проводят в окислительных аппаратах четырех типов: кубы, бескомпрессорные реакторы, трубчатые реакторы, колонны. Разработан двухсекционный реактор окисления, в котором секции окисления и сепарации (квенчинг-секция) совмещены в одном колонном аппарате.

Широко ведутся исследования по разработке процесса производства битумов по схеме: окисление мазута-вакуумная перегонка. Такая схема переработки позволяет вовлечь в сырье производства окисленных битумов остатки высокопарафинистых нефтей. При переработке этих нефтей по обычной технологической схеме (перегонка-окисление) получаемые битумы характеризуются низкой растяжимостью из-за малого содержания ароматических углеводородов в конечном продукте, что обусловливается их невысоким содержанием в исходном сырье

Таблица 44 Прочностные свойства ПП, полученного в присутствии ТМК

Текучесть расплава ПТР, г/10 мин	Предел текучести, σ_T , МПа	Предел прочности σ_P , МПа	Деформация при пределе текучести, ε_T , %	Деформация при разрыве, ε_P , %	Модуль упругости при растяжении $E \cdot 10^{-3}$, МПа
0,04-0,06	36,8	48,9		790	1,44

1,2	37,3	32,4	10	400	1,55
1,9	40,1	36,3	8,9	500	1,72
4,2	40,7	37,8	8,7	12,0	1,51
12,4	41,2	39,7	6,8	8	1,83
32	40,8	40,2	7,0	7,3	1,64

Непрерывный процесс полимеризации пропилена обеспечивает высокий уровень автоматизации управления процессом и позволяет значительно увеличить производительность установки. Использование петлевого реактора в непрерывном процессе вместо емкостного позволило за счет высокой скорости циркуляцией реакционной массы в реакторе исключить отложение полимера на стенках реактора. Кроме того, непрерывный процесс является малоотходным производством, так как основные отходы вновь используются или утилизируются. С пуском нового комплекса техногенная нагрузка уменьшилась в 15 раз.

Сравнительная характеристика технико-экономических показателей полупериодического и непрерывного процессов производства ПП свидетельствует, что расход показателей на 1 т производимого ПП для непрерывного процесса значительно ниже (табл.45)

Таблица 45 Сравнительная характеристика технико-экономических показателей полупериодического и непрерывного комплексов по производству полипропилена

Показатель	Полупериодическая установка	Установка непрерывного типа
Установка подготовки сырья. Нормы расхода на 1 т чистого пропилен		
Электроэнергия, кВт·ч	268	170
Пар(тепло), Гкал	1,05	0,56
Каустическая сода, 100%, кг	1,74	0,27
Сжатый воздух, м ³	179	10
Оборотная вода, м ³	82	56
Установка полимеризации и грануляции. Нормы расхода на 1 т гранулята		
Пропилен, кг	1528	1050
Изопропиловый спирт, кг	20	Не используется
Окись пропилен, кг	5	Не используется
Электроэнергия, кВт·ч	1190	540
Пар(тепло), Гкал	1,47	0,20
Сжатый воздух, м ³	390	40
Оборотная вода, м ³	76	111
Химически очищенная вода, м ³	10	0,24
Питьевая вода, м ³	1,8	Не используется

Новые материалы на основе пропилена. Эколого-экономические аспекты повышения эффективности производства достигаются повышением технических характеристик и расширением ассортимента выпускаемых изделий. Такие недостатки полипропилена, как низкие морозостойкость и стойкость к ударным нагрузкам при пониженных температурах ограничивают его применение в ряде областей. Поэтому одновременно с совершенствованием производства полипропилена проведены исследования по улучшению его свойств путем компаундирования (смешения) полипропилена с различными каучуками. Одним из методов улучшения свойств полипропилена является его модифицирование путем введения различных добавок на стадии смешения.

Эффективность модифицирования полипропилена каучуками зависит от многих факторов, в т.ч. от степени совместимости модификатора с полипропиленом. Для достижения необходимого совмещения компонентов используются горячие смесители «тяжелого» типа, в которых совмещение происходит за счет больших сдвиговых напряжений и высоких температур. Такая технология не всегда дает хорошие результаты при модификации полипропилена: жесткие условия переработки снижают термостабильность и прочность полипропилена, который в силу особенностей химической структуры подвергается деструкции.

КОНТРОЛЬ ЗНАНИЙ МОДУЛЯ 2_11

Контрольные вопросы 11.2:

- Охарактеризуйте основные этапы развития технологии топливных присадок.
- В чем заключается положительная роль присадок к моторным топливам?
- За счет каких факторов проявляется экономическая эффективность присадок?

Какие функции присадок к моторным топливам вам известны?

Контрольные вопросы 11.5.1

1. В чем заключаются факторы отрицательного воздействия на окружающую среду дизельного топлива?
2. Перечислите твердые, газообразные и жидкие опасные для человека продукты горения дизельных топлив?
3. Как связаны между собой эксплуатационные и экологические характеристики дизельных топлив?
4. Какие углеводороды, содержащиеся в дизельных топливах, наиболее опасны для окружающей среды?

Контрольные вопросы

В чем заключается техническое назначение дизельного топлива?

Какие продукты горения дизельных топлив наиболее опасны для среды обитания человека?

« Чем различаются стандарты на дизельное топливо, существующие в России и за рубежом?

« Какие показатели качества отечественных дизельных топлив наиболее важны с точки зрения экологии?

Назовите физико-химические свойства и дайте классификацию дизельных топлив. Дайте характеристику, основным маркам отечественного дизельного топлива

Контрольные вопросы 11.6.1

* Какие нефтяные фракции являются основным сырьем для производства котельного топлива?

* Чем обусловлено вредное воздействие продуктов сгорания котельного топлива?

* В чем заключаются процессы прямого и косвенного гидро-обессеривания котельных топлив?

* Как связаны между собой процессы гидрообессеривания котельных топлив и проблема углубления переработки нефти?

* Какие преимущества и недостатки имеет процесс переработки тяжелых нефтяных остатков в кипящем слое?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ 11.8

1. Какие существуют способы переработки нефти?
2. Какие способы переработки нефти относятся к процессам её первичной переработки?
3. Какие виды продукции получают при первичной переработке нефти?
4. Назовите способы термодеструктивной переработки нефти и получаемые при этом продукты.
5. В чем заключается сущность каталитических процессов переработки нефти?
6. С какой целью производят промышленную переработку природного газа?
7. В чем заключается глубокая переработка природного газа?
8. В каких регионах России осуществляется глубокая переработка природного газа?
9. Какие методы лежат в основе процесса переработки газа?

2.. Требования к качеству товарного природного газа и продуктов газопереработки

Требования к качеству товарных газов

При установлении показателей качества товарного газа за основу взяты следующие условия:

- газ при транспортировании не должен вызывать коррозию трубопроводов, арматуры, приборов и т.п.,
- качество газа должно обеспечивать его транспортирование в однофазном состоянии, т.е. в газопроводе не должны образовываться углеводородная жидкость, водяной конденсат и газовые гидраты,
- товарный газ не должен вызывать осложнений у потребителя при его использовании.

Показатели качества природного газа, приведенные в табл. 8.

По ГОСТ 5542-87 и ОСТ 51.40-95 к сернистым газам относятся газы с содержанием сероводорода более 0,0014% об (или 0,02 г/куб м). Запрещается использовать их в качестве бытовых, технологических и топливных газов по санитарным требованиям и технике безопасности. Они требуют очистки от сернистых соединений.

Показатели качества ШФЛУ

Широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) является сырьем для производства сжиженного газа и для химической переработки. На основе углеводородов входящих в состав ШФЛУ, можно получить разнообразные ценные химические продукты. При ее выделении из жидкого конденсата получают также стабильный газовый конденсат. Технические требования к качеству ШФЛУ разных марок, получаемых при переработке попутного нефтяного газа, приведены в табл. 9. Газовые конденсаты значительно различаются по групповому составу (кроме парафиновых углеводородов, в них содержатся нафтеновые и ароматические) и фракционному составу; такие показатели газоконденсатов, как плотность, вязкость, температура начала кристаллизации, застывания и вспышки, молекулярная масса также различны. Различаются газовые конденсаты и по содержанию серы. Ввиду этих различий бензиновые и дизельные фракции, выделенные из них, также значительно отличаются друг от друга. Поэтому классификация газовых конденсатов приобретает важное значение, она позволяет выделять основные группы газоконденсатов, требуемых определённой технологии переработки.

Таблица 8
Требования к качеству природного газа, подаваемого в газопроводы
(ОСТ 51.40-95, ГОСТ 5542-87)

Показатели	Климатический район			
	умеренный		холодный	
	лето	зима	лето	зима
Точка росы газа по влаге, °С, н.в.	0	-5	-10	-20
Точка росы по углеводородам, °С, н.в.	0	0	-5	-10
Содержание г/куб м, не более:				
-механических примесей	0,003	0,003	0,003	0,003
-сероводорода	0,02	0,02	0,02	0,02
-тиоловой серы (меркаптанов)	0,036	0,036	0,036	0,036
Объемная доля кислорода, % не более	1,0	1,0	1,0	1,0

Таблица 9
Технические требования к качеству ШФЛУ разных марок

Показатели	Марка		
	А	Б	В
Углеводородный состав,% мас			
C ₁ + C ₂ , не более	3	5	-
C ₃ , не менее	15	-	-
C ₄ + C ₅ , не менее	45	40	35
C ₆ и выше, не более	11	25	50
Содержание сернистых соединений в пересчете на			
серу, %, не более	0,025	0,05	0,05
в том числе сероводорода, не более	0,003	0,003	0,003
Содержание взвешенной воды	отсутствие		
Содержание щелочи	отсутствие		

РАЗДЕЛ 2. ПОДГОТОВКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ К ПЕРЕРАБОТКЕ

2.1. Очистка газов от механических примесей

Источники и негативные последствия присутствия в газах нежелательных примесей

Природные и попутные нефтяные газы в своем составе содержат кислые газы (сероводород и CO_2), пары воды, механические примеси (песок, окалины из труб и т.д.), капли машинного масла, нефти, водного и углеводородного конденсатов.

Кислые газы (особенно в присутствии влаги) проявляют высокое коррозионное действие, отравляют катализаторы. Сероводород и продукты его сгорания ядовиты и оказывают вредное воздействие на окружающую среду. В присутствии паров воды при определенных условиях (понижение температуры, рост давления) возможно образование газовых гидратов, которые способны (особенно в зимнее время) забивать трубы, вентили и другое оборудование, что может привести к авариям. Капли жидкости и механические примеси оказывают ударное воздействие на движущиеся части газовых компрессоров, затрудняют дальнейшую переработку газа, могут забить трубы и оборудование, что приведет к нарушению их нормальной работы.

Для обеспечения нормальной работы газовых трубопроводов, компрессоров и газоперерабатывающих установок, необходимо проводить очистку газа от содержащихся в нём нежелательных примесей и влаги.

Методы очистки газов от механических примесей

В практике газоочистки известны разнообразные методы и аппараты удаления механических примесей из газов. При выборе метода учитывают вид загрязнений, их химические и физико-химические свойства, характер производства, возможность использования имеющихся в производстве веществ в качестве поглотителей, целесообразность утилизации отделенных примесей, затраты на очистку.

Очистка газа от механических примесей осуществляется сухим и мокрым методами. Для сухой очистки применяют циклоны, осадительные аппараты и электрофилтры. Действие циклонов основано на осаждении механических примесей из газа под действием центробежных сил. Осадительные аппараты представляют собой горизонтальные цилиндры диаметром 0,5-1,5 м, в которых примеси осаждаются за счет уменьшения скорости движения газа. Мокрая газоочистка основана на улавливании механических примесей из газа при их смачивании жидкостью (обычно минеральным маслом). Для этого используются мокрые циклоны, скрубберы и т.д. Наиболее эффективны так называемые пенные аппараты, в которых образуется большой слой пены, улавливающей взвешенные в газе частицы. Пенные аппараты улавливают 98-99% пыли. Наиболее эффективно осаждение механических примесей в электрофилтрах – степень очистки газа составляет 90-98%. В электрофилтрах

очистка осуществляется вследствие воздействия электрического тока.

Устройства для очистки газов от механических примесей можно разделить на следующие группы:

- устройства для механической очистки газов, в которых твердые частицы отделяются под действием силы тяжести, инерции или центробежной силы;

- аппараты мокрой очистки газов, в которых твердые частицы улавливаются жидкостью;

- фильтры из пористых материалов, на которых оседают частицы пыли;

- электрофильтры, в которых частицы осаждаются в результате ионизации газа и содержащихся в нем твердых частиц.

Словарь терминов

Метод очистки и тип аппарата выбирают с учетом степени запыленности газа, измельченности частиц и требований к очистке газа.

Эффективность очистки характеризуется так называемой эффективностью по массе или коэффициентом улавливания. Этот коэффициент показывает, какая доля общей массы частиц будет улавливаться, т. е. является обобщенным параметром, отражающим эксплуатационные качества газоочистного устройства. Коэффициент улавливания рассчитывают по формуле:

$$\eta = (C_n - C_k) \cdot 100 / C_n,$$

где C_n и C_k — нагрузка или концентрация пыли в газе до и после очистки;

Эффективность улавливания зависит от размера частиц.

Устройства для механической очистки газов от твердых частиц

Основное достоинство этих устройств - простота конструкции. Они пригодны, главным образом, для предварительной грубой очистки.

Пылеосадительные камеры. Это наиболее простые устройства для улавливания твердых частиц. Они предназначены для предварительной очистки газов с улавливанием грубодисперсных частиц размером от 50 до 500 мкм. Взвешенная в потоке газа пыль осаждается под действием силы тяжести.

Камера представляет собой пустотелый или с горизонтальными полками во внутренней полости металлический прямоугольный короб с бункером внизу для сбора пыли (рис. 6). Площадь короба значительно больше сечения подводящих газоходов. Вследствие этого скорость газового потока резко снижается, и частицы пыли под действием силы тяжести оседают. Преимущества пылеосадительных камер — малое гидравлическое сопротивление, простота конструкции и малая стоимость; недостатки — громоздкость, небольшой коэффициент улавливания (не выше 40—45%). Этот коэффициент можно довести до 80—85%, если в камерах установить горизонтальные полки, увеличивающие длительность пребывания газа в камере. Однако такие камеры громоздки, очистка их затруднена, и поэтому пылеосадительные многополочные камеры не нашли широкого применения.

а)

б)



Рис. 6. а - Пылеосадительная камера; б - Осадительная камера Говарда:

I— запыленный газ, II— очищенный газ; III — пыль

Инерционные пылеуловители. В этих аппаратах резко изменяется направление газового потока, частицы пыли по инерции сохраняют направление своего движения, ударяются о поверхность и осаждаются в бункере. Наиболее простые пылеуловители (рис. 7) способны задерживать только крупные частицы пыли размером более 25—30 мкм. Поэтому их используют для предварительной очистки газов. Более мелкие частицы можно выделить из газового потока под действием инерционных сил при изменении направления движения газового потока с помощью жалюзийных пластин. Жалюзийный пылеуловитель (рис. 8) состоит из двух основных частей: жалюзийной решетки и выносного пылеуловителя (обычно циклона). При прохождении через жалюзийную решетку газовый поток разделяется на два: поток, очищенный от пыли (80—90% всего количества газа), и поток, в котором сосредоточена основная масса пыли, улавливаемая затем в циклоне.

Центробежные обеспыливающие устройства (циклоны). Циклоны широко применяют для очистки различных газов от пыли. Частицы пыли выделяются в циклоне под действием центробежной силы в процессе вращения газового потока в корпусе аппарата. Циклон состоит из цилиндрической трубы и суживающегося книзу конуса. Запыленный газ вводится в циклон по спирали (тангенциальный ввод).

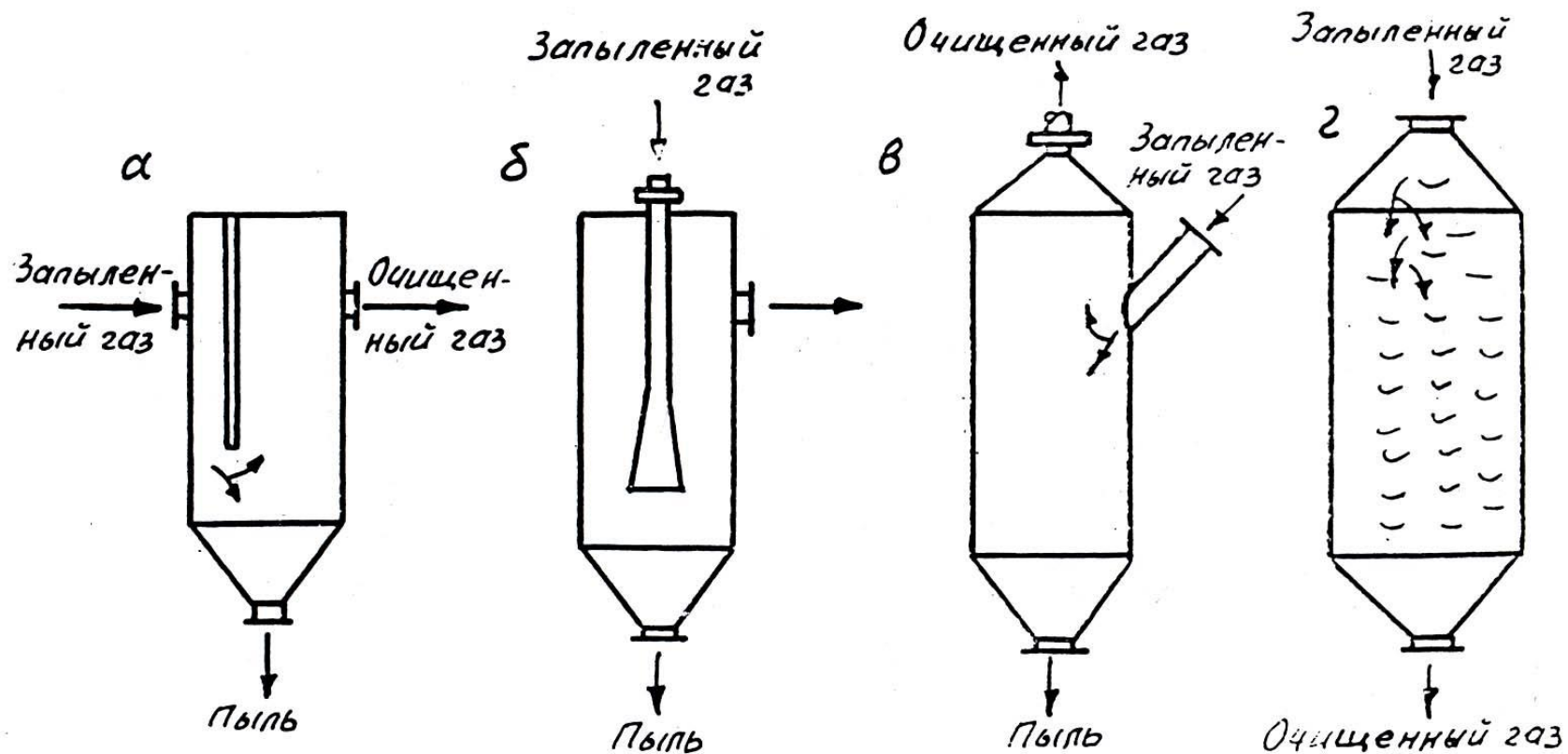


Рис. 7. Инерционные пылеуловители с различными способами подачи и распределения газового потока:
а — с помощью перегородки; б — через центральную трубу; в — через боковую трубу; г — с помощью пылеуловительных элементов.

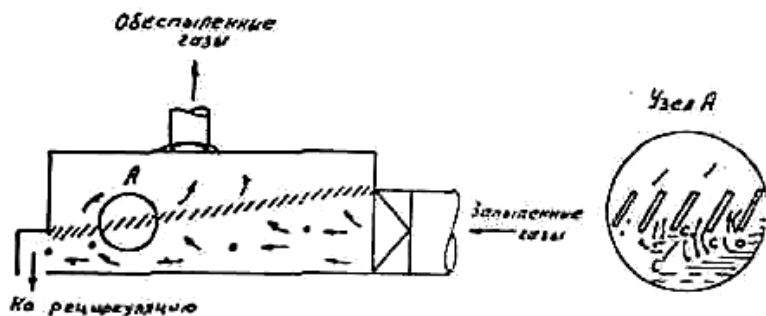


Рис. 8 Жалюзийный пылеуловитель

Под действием центробежной силы в процессе вращения газового потока в корпусе аппарата частицы пыли отбрасываются к стенкам циклона и по ним опускаются в коническую часть. Эффективность очистки зависит от скорости газового потока (при прочих равных условиях): чем выше скорость газа, тем выше ее эффективность, тем меньше габариты аппарата.

В промышленности используют циклоны, рассчитанные на скорость газового потока от 5 до 20 м/с (обычно 15 м/с). В процессе работы установки скорость газового потока может изменяться. Поэтому в последнее время широко применяют батареи циклонов (мультициклоны), в которых газовый поток распределяется по нескольким параллельно работающим циклонам и в зависимости от расхода газа действует то или иное их число.

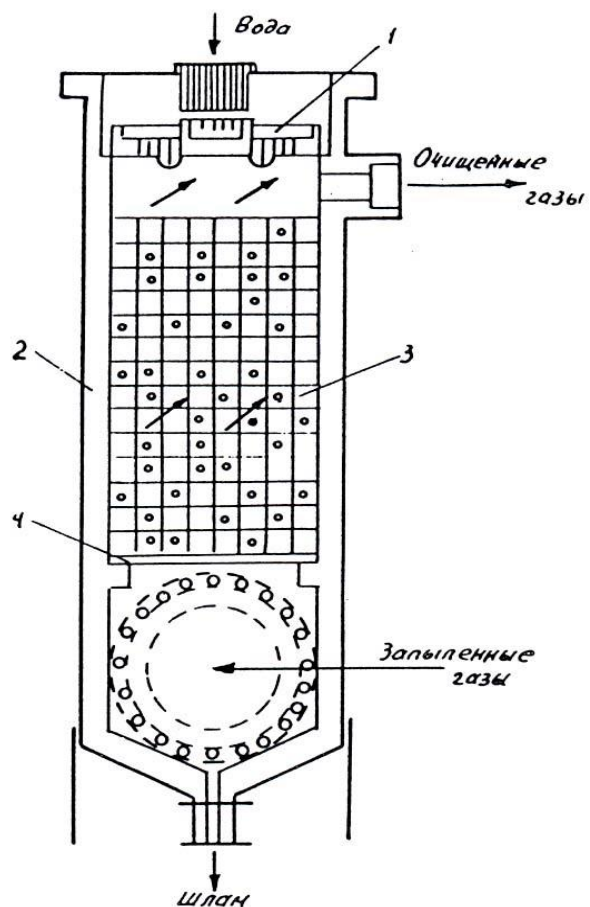
КПД циклонов зависит от концентрации пыли и размеров ее частиц и резко снижается при уменьшении этих показателей. Средняя эффективность обеспыливания газов в циклонах составляет 98% при размере частиц пыли 30—40 мкм, 80%—при 10 мкм, 60%—при 4—5 мкм.

Преимущества циклонов — простота конструкции, небольшие размеры, отсутствие движущихся частей; недостатки—затраты энергии на вращение и большой абразивный износ частей аппарата под воздействием пыли. Поэтому наиболее уязвимые части циклона покрывают синтетическими материалами или высокопрочными сплавами.

Аппараты мокрой очистки газов от твердых частиц

Эти аппараты применяют в тех случаях, когда возможно увлажнение очищаемого газа. Запыленный газ контактирует с жидкостью или орошаемыми ею поверхностями.

Промывные башни. Эти аппараты наиболее просты по конструкции (рис. 9), в них имеется насадка из колец Рашига, орошаемая водой или другой жидкостью. Газ подают в нижнюю часть аппарата, после очистки его выводят сверху. Недостаток — частая забивка насадки при очистке газов.



Словарь терминов

Рис. 9. Промывная башня

1- распределитель, 2- корпус, 3- насадка, 4- опорная пластина

Скоростные газопромыватели. В этих аппаратах под влиянием движущегося с большой скоростью газового потока капельки жидкости раздробляются, распыляются. В результате этого увеличивается поверхность их соприкосновения. Образование капель небольшого размера, высокая турбулизация потока способствуют улавливанию частиц субмикронных размеров.

Наиболее распространенный аппарат этого типа — скруббер Вентури (рис.10).

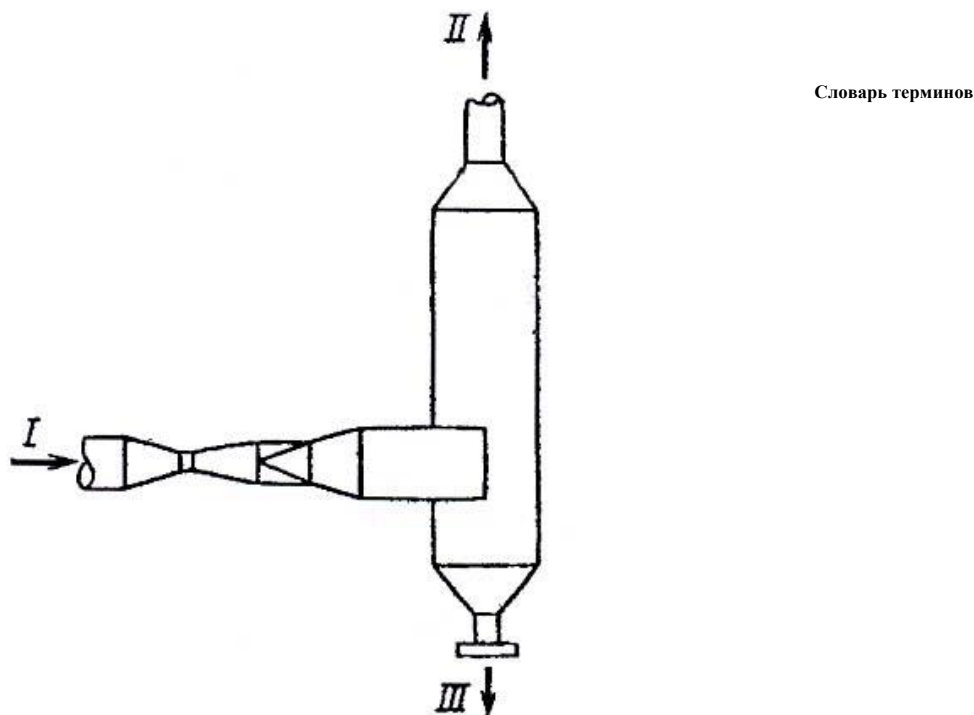


Рис. 10. Скруббер Вентури

I - запыленный газ, II – очищенный газ, III – шлам, IV - жидкость

Он состоит из двух усеченных конусов: конфузора и диффузора. Наиболее узкая часть трубы Вентури называется горловиной. В конфузоре на некотором расстоянии от горловины с помощью форсунок подают жидкость, где она под действием движущегося с большой скоростью газового потока раздробляется. В результате возникает хороший контакт газа с жидкостью, что приводит к улавливанию частичек пыли.

В зависимости от способа подвода орошающей жидкости различают аппараты с центральным подводом жидкости в конфузор, периферийным орошением (в конфузоре и в горловине), пленочным орошением, бесфорсуночным и форсуночным орошением (рис. 11).

Барботажные и пенные аппараты. В барботажных аппаратах очищаемые газы в виде пузырьков проходят через слой жидкости. Вследствие большой поверхности контакта с жидкостью эффективность очистки газов от твердых частиц высокая. Однако сложность изготовления этих аппаратов ограничивает их применение в промышленности.

В пенных аппаратах очищаемый газ движется через слой пены, которая формируется на решетке, куда подают жидкость, при продувке ее снизу воздухом или при ударе воздушного потока о поверхность жидкости. Эти

аппараты просты по конструкции и эффективны. Они представляют собой вертикальный аппарат круглого или прямоугольного сечения, внутри которого расположены перфорированные либо щелевые решетки. Очищаемый газ поступает вниз к решеткам, интенсивно перемешивается с жидкостью в слое пены, в результате чего смачивается и выделяется пыль (рис. 12).

Эффективность мокрых пылеуловителей зависит, в основном, от смачиваемости механических примесей. При улавливании плохо смачивающейся пыли в жидкость вводят поверхностно-активные вещества. Для частиц размером 5 мкм эффективность достигает 92—95%, а в пенных аппаратах даже 99%. Недостатки мокрых пылеуловителей — большой расход воды при отсутствии ее циркуляции, необходимость иметь отстойники и периодически их очищать в случае циркуляции, возможность щелочной или кислотной коррозии; отрицательное влияние влаги на процесс дальнейшей переработки газа.

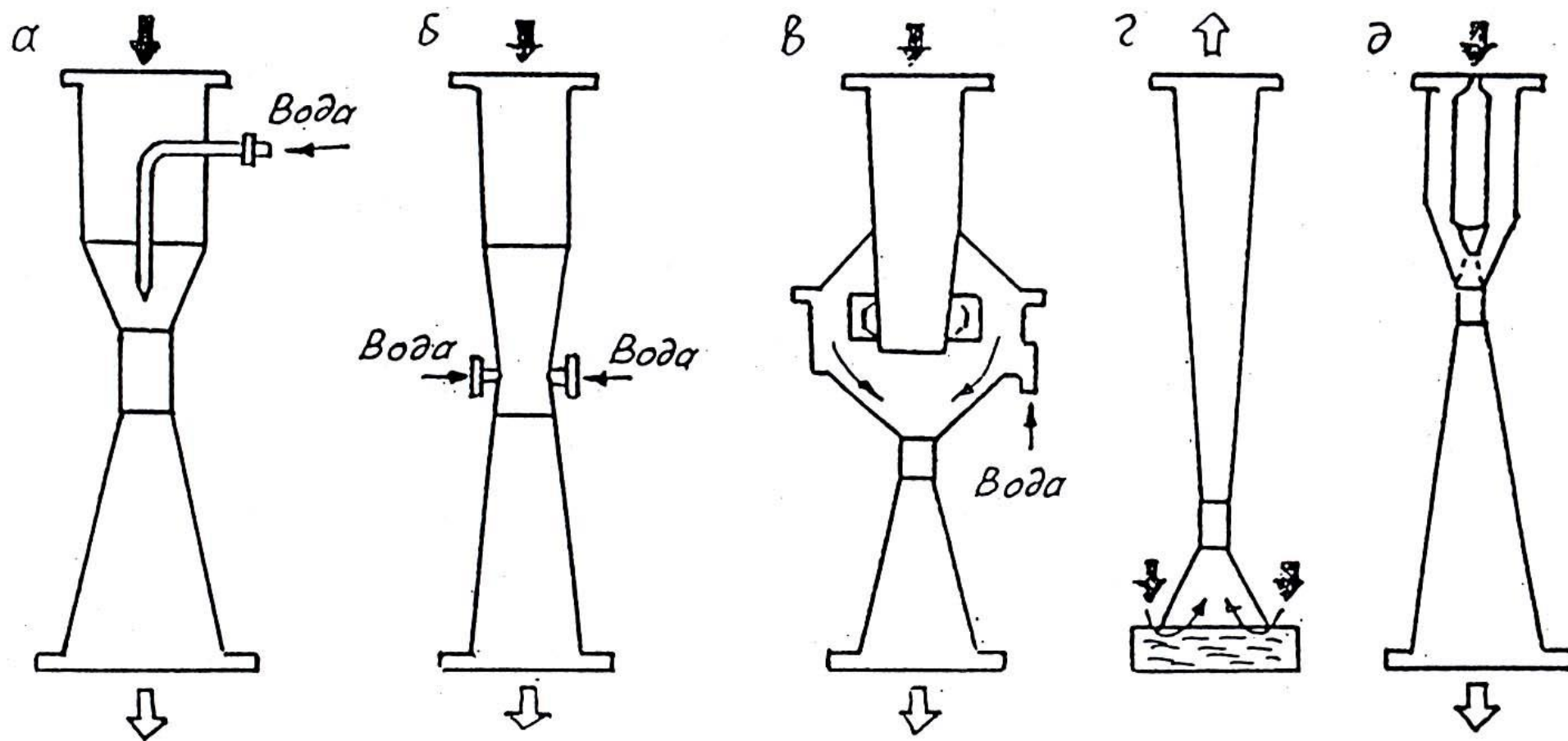


Рис. 11. Скоростные газопромыватели:

а—с центральным подводом жидкости; б—с периферийным орошением, в—с пленочным орошением, г—с бесфорсуночным орошением, д—с форсуночным орошением

а)

б)

в)

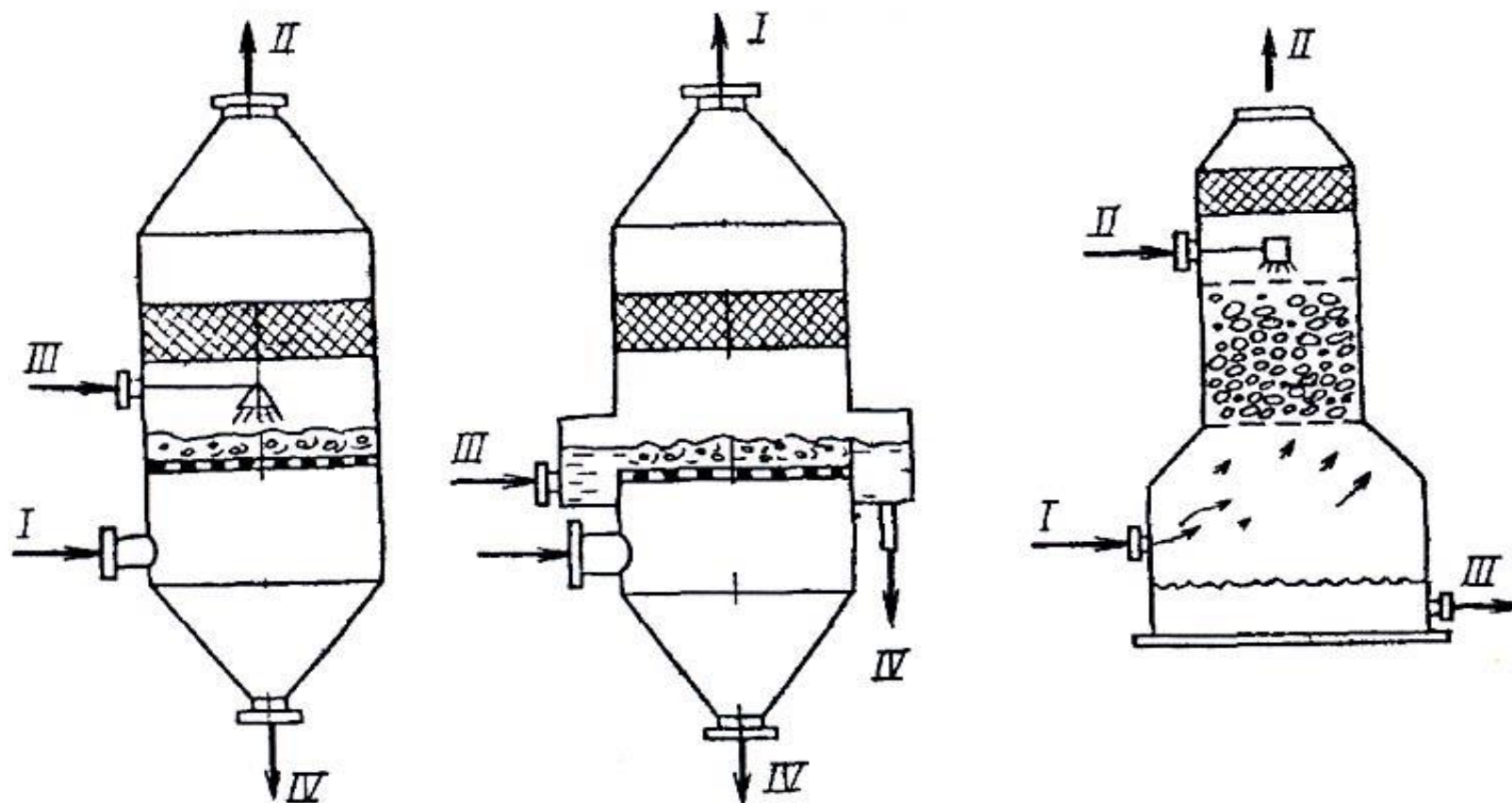


Рис. 12. Пенные аппараты:

а—с провальной решеткой; б—с переливной решеткой, в—скруббер с псевдоожиженной шаровой насадкой, I—запыленный газ, II—очищенный газ, III—жидкость; IV—шлам

Фильтры

Фильтрация через пористые материалы — один из наиболее совершенных методов очистки газов от твердых частиц. Газовый поток проходит через пористый материал различной плотности и толщины, в котором задерживается основная масса механических примесей. Для очистки газов применяют два вида промышленных фильтров: тканевые и зернистые.

Тканевые фильтры. В зависимости от формы фильтрующей поверхности различают рукавные и рамочные фильтры. Наиболее распространены рукавные фильтры (рис. 13), состоящие из ряда тканевых рукавов, подвешенных в металлической камере.

Словарь терминов

Запыленный газ поступает в нижнюю часть аппарата и проходит через тканевые рукава. На поверхности ткани и в ее порах осаждается пыль. В качестве фильтрующих тканей используют синтетические ткани, которые менее влагоемки по сравнению с натуральными. Они не гниют, стойки при температуре выше 150°C, термопластичны. От осевших частиц их очищают встряхиванием или обратной продувкой, либо встряхиванием и продувкой одновременно.

Хорошие результаты достигнуты при внедрении тканевых фильтров из коррозионно- и термостойких материалов, в том числе на металлической основе, которые могут работать при температуре до 900 °C.

Зернистые фильтры. Могут работать при очень высоких температурах и в агрессивных средах, способны выдерживать большие механические нагрузки, резкие перепады давления и температуры.

Различают зернистые фильтры: насыпные и жесткие пористые.

В насыпных фильтрах в качестве насадки используют песок, гальку, шлак, дробленые горные породы, древесные опилки, крошку резины, кокс, пластмассы, графит и стандартные насадки типа колец Рашига.

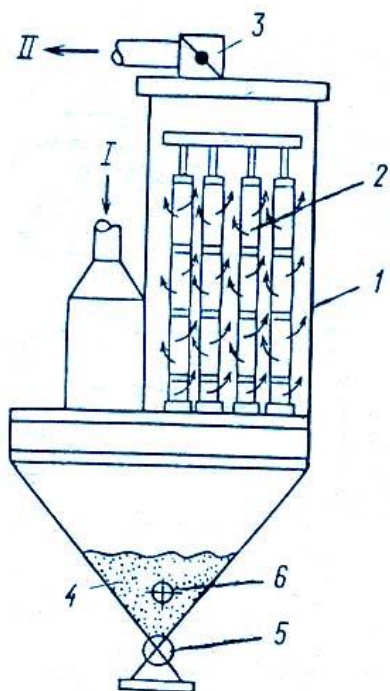


Рис. 13. Рукавный фильтр:
1—корпус, 2—рукава; 3—дроссель;
4—пыль; 5—затвор; 6—шнек;
I—запыленный газ, II—очищенный газ

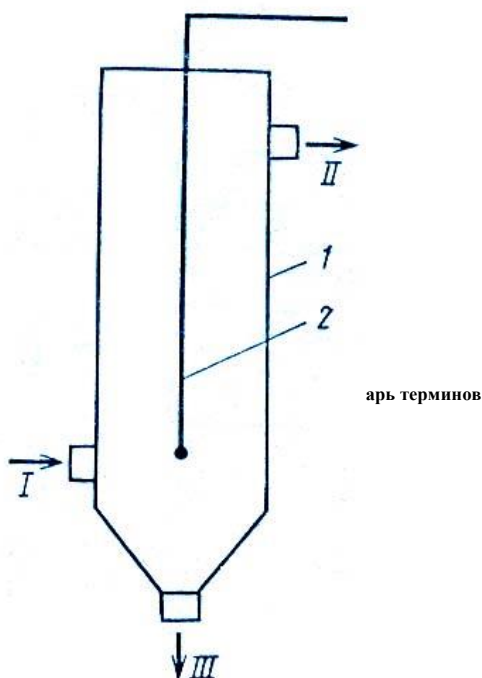


Рис. 14. Электрофильтр:
1—осадительный электрод (корпус);
2—коронирующий электрод;
I—запыленный газ; II—очищенный газ; III—пыль.

Жесткие пористые фильтры (керамические, металлокерамические, металлопористые и др.) отличаются повышенной устойчивостью к высокой температуре, коррозии и механическим нагрузкам. Их недостатки — высокая стоимость, большое гидравлическое сопротивление и необходимость частой регенерации.

Электрофильтры

Электрофильтры обеспечивают высокую степень очистки газов при сравнительно низких энергозатратах. Эффективность очистки газов достигает 99%, а в ряде случаев—99,9%. Электрофильтр — аппарат или установка, в которых для отделения взвешенных частиц от газов используют электрические силы.

По конструкции электрофильтры разделяют на трубчатые и пластинчатые. В трубчатых электрофильтрах запыленный газ пропускают по вертикальным трубам диаметром 200—250 мм. по оси которых натянут коронирующий электрод (провод) диаметром 2—4 мм. Осадительным электродом служит сама труба, на внутренней поверхности которой оседает пыль (рис. 14). В пластинчатых электрофильтрах коронирующие электроды (провода) натянуты между параллельными, плоскими пластинами.

Осадительные электроды очищают встряхиванием, ударом, вибрацией или смыванием. В последнем случае электрофильтры называют мокрыми. В них обычно применяют трубчатые осадительные электроды, так

как обеспечить хорошее встряхивание трубчатых электродов сложно, а по характеристикам электрического поля они предпочтительнее пластинчатых. В основном используют системы встряхивания двух типов: магнитные импульсные и с вращающимися молотками.

Недостатки электрофильтров — высокая стоимость, сложность эксплуатации.

2.2 Осушка природных углеводородных газов

Общие положения

Наличие паров воды в углеводородных газах связано с контактом газа и воды в пластовых условиях, а также с условиями их последующей обработки (сепарации, очистки от примесей и др.).

Обычно тяжелые углеводородные газы при тех же условиях содержат паров воды меньше, чем легкие. Наличие в газе H_2S и CO_2 увеличивает содержание паров воды, а наличие азота — уменьшает.

Влагоемкость (влагосодержание) газа — это количество паров воды (в $г/м^3$) в состоянии их насыщения при данных температуре и давлении.

Абсолютная влажность газа — это фактическое содержание паров воды (в $г/м^3$ газа).

Относительная влажность — это отношение массы водяного пара, фактически находящегося в газовой смеси, к массе насыщенного пара, который мог бы находиться в данном объеме при тех же давлении и температуре, т.е. это отношение абсолютной влажности к влагосодержанию. Относительную влажность также выражают отношением парциального давления водяных паров в газе к давлению насыщенного пара при той же температуре.

Осушка газа — это процесс удаления из него влаги, т.е. снижение абсолютной и относительной влажности. Обычно глубина осушки (остаточное содержание влаги) регламентируется точкой росы.

Точка росы — это температура при данном давлении, при которой пары воды приходят в состояние насыщения, т.е. это наивысшая температура, при которой при данном давлении и составе газа могут конденсироваться капли влаги. Чем глубже осушка, тем ниже точка росы, которая обычно составляет, в зависимости от последующего назначения газа, от -20 до -70 °C.

Реже этот показатель может определяться как давление, при котором происходит начало конденсации водяных паров при заданной температуре, называется в этом случае точкой росы газа по давлению.

Точка росы по углеводородам — характеризует конденсацию углеводородов из газа. Этот показатель может быть при постоянном давлении (температура точки росы) и при постоянной температуре (давление точки росы).

Абсолютная точка росы — это температура, при которой из газа начинает выделяться жидкая фаза.

Депрессия точки росы — это разность точек росы влажного и осушенного газа.

Присутствие в газе влаги нежелательно (а иногда опасно) для процесса его транспортировки, поскольку влага может выпадать в чистом

виде или в виде гидратов с углеводородами, приводя к осложнениям в работе систем транспортного устройства. Нежелательна влага в газе, если последующая его переработка ведется при низких температурах, при этом точка его росы должна быть ниже температур технологической переработки газа. Влага может также отравлять ряд катализаторов, используемых при дальнейшей переработке газа.

Степень осушки газа (депрессия точка росы) задается в зависимости от того, куда предполагается направлять газ — потребителю или на дальнейшую переработку. Если газ направляют потребителю, то выбор точки росы осушенного газа осуществляют исходя из того, чтобы точка росы газа по влаге была на несколько градусов ниже минимальной температуры, до которой газ может охлаждаться в процессе транспортировки, во избежание конденсации влаги и образования жидкостных пробок в трубопроводе. Если же газ предполагается направлять на дальнейшую переработку, например на разделение методом низкотемпературной конденсации или ректификации, то точка росы осушенного газа задается исходя из предполагаемой рабочей температуры последующих стадий переработки.

Методы осушки природных газов

Осушка газа может быть осуществлена различными методами: прямым охлаждением, абсорбцией, адсорбцией или комбинированием этих способов.

Осушка охлаждением

При охлаждении газа при постоянном давлении избыточная влага конденсируется, а точка его росы соответственно снижается. На этом основана осушка газа охлаждением, причем нижний предел охлаждения газа ограничивается условиями образования гидратов.

Самостоятельного значения для осушки газа такой метод не нашел и применяется обычно как элемент в комбинации с другими методами (для предварительного удаления основного количества влаги).

Абсорбционная осушка

Такая осушка основана на селективном поглощении (растворении) паров воды жидкими абсорбентами, в качестве которых применяют ди- и триэтиленгликоли. Частичная осушка газа происходит в ряде процессов очистки его от соединений серы (например, в процессе "Селексол" или при очистке газа от сернистых соединений растворами гликолей). В качестве абсорбента первоначально использовали этиленгликоль и глицерин, в дальнейшем перешли на использование менее летучих — диэтиленгликоля и триэтиленгликоля. В настоящее время для абсорбционной осушки применяются, в основном, диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ). Реже, при осушке впрыском в теплообменники в качестве ингибитора гидратообразования используется этиленгликоль (ЭГ). Ряд производных ди- и триэтиленгликоля или побочные продукты, получаемые при их производстве (этилкарбинол, тетраэтиленгликоль, пропиленгликоль и др.), хотя и обладают высокой гигроскопичностью, широкого применения в качестве осушающих агентов не нашли.

Установки осушки газа с использованием жидких поглотителей

(гликолей) бывают двух типов: с барботажными аппаратами и с впрыском гликоля в поток газа. В абсорбционных установках осушки первого типа влажный газ, очищенный в пылеуловителе от мехпримесей, поступает вниз абсорбера 3 (рис. 15). Сверху в колонну подается осушенный поглотитель. После выхода с глухой тарелки низа колонны насыщенный абсорбент проходит последовательно теплообменник 5, выветриватель 7, теплообменник 6 и поступает в отпарную колонну (десорбер) 10. Десорбер обычно имеет 10-16 тарелок колпачкового или клапанного типа и одну глухую тарелку внизу колонны. Стекающий на глухую тарелку абсорбент самотеком поступает в низ выносного кипятильника 11. Вышедший через верх кипятильника абсорбент сливается вниз колонны 10 и через систему теплообменников 5 и 6 и холодильников 4 поступает в промежуточную емкость 8, откуда насосом направляется на орошение абсорбера 3.

Пары воды и газы сверху колонны проходят холодильник-конденсатор 13. Часть сконденсировавшейся влаги используется для орошения колонны, а избыток сбрасывается в канализацию. Несконденсировавшиеся пары и газы стравливаются в атмосферу. Абсорбер работает при давлении, до которого сжат газ, а десорбер — обычно при атмосферном давлении или чуть выше. Для уменьшения уноса гликоля с осушенным газом часто в верхнюю часть абсорбера добавляют секцию отмывки газа пентаном, устанавливают отбойники, для коагуляции пены добавляют в гликоль ингибиторы пенообразования.

Осушка газа впрыском гликоля

В Западной Европе широкое распространение получили распыливающие абсорберы. Распыление гликоля производится в аппарате, диаметр которого близок к диаметру подводящего газопровода. Эффективность процесса определяется степенью распыления раствора, осуществляемого специальными форсунками. Распыленная жидкость создает большую поверхность контакта фаз, а большие скорости газа (1-10 м/с) обеспечивают интенсивный массообмен и хорошее распределение частиц в потоке. Наилучший массообмен происходит при высоких относительных скоростях газа и капель, что достигается путем впрыска гликоля навстречу газовому потоку. Пределом дробления частиц жидкости является образование тумана, выделение частиц которого лимитируется существующими конструкциями сепараторов. Оптимальная температура осушки составляет 15-30°C. При низких температурах сказывается вязкость гликолей, при высоких — увеличивается упругость паров гликолей и соответственно возрастают потери. Следует отметить, что подачу гликоля к форсункам можно осуществлять при температуре выше 30°C, когда вязкость его невелика. Во время контакта с газом гликоль принимает температуру потока мгновенно, так как относительное количество его незначительно.

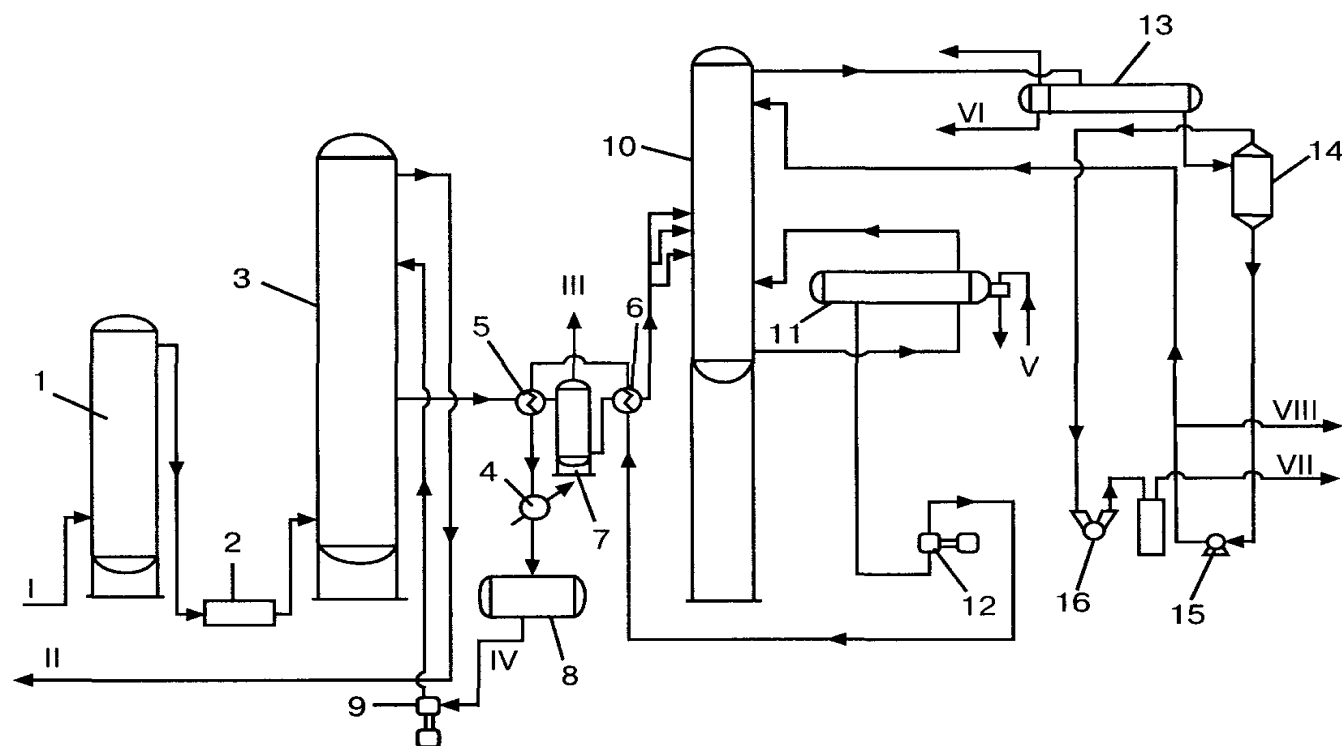


Рис. 15. Технологическая схема промышленной установки осушки газа:

1 — пылеуловитель; 2 — замерный пункт; 3 — абсорбер; 4 — холодильник; 5, 6 - соответственно первая и вторая секции теплообменников; 7 — выветриватель; 8 - промежуточная емкость ДЭГ; 9, 12 и 15 — насосы; 10 — десорбер; 11 — кипятильник; 13 — конденсатор; 14 — емкость конденсата; 16 — вакуум-насос РМК-3. Потoki: I — сырой газ с промысла; II — осушенный газ; III — газы выветривания; IV — регенерированный ДЭГ; V — водяной пар; VI — охлаждающая вода; VII — выброс паров в атмосферу; VIII — выброс конденсата в канализацию.

Процесс осушки в каждой ступени проходит в конусе форсунки преимущественно в момент образования капель гликоля и заканчивается в объеме аппарата и сепараторе. Для фильтрации гликоля предусматриваются фильтры, обеспечивающие удаление взвеси, частицы которой выше 5 мкм, так как механические примеси забивают сопла форсунок и вызывают вспенивание раствора.

Если процесс осушки газа гликолем проводят при низких температурах, то используют 70-85%-ный раствор моноэтиленгликоля и подачу гликоля осуществляют впрыском в теплообменник. Такой вариант схемы осушки газа используется на Оренбургском ГПЗ.

Словарь терминов

В состав установки осушки газа с впрыском гликоля входят три основных узла: впрыска гликоля, трехфазный разделитель и узел регенерации гликоля. Эффективность осушки зависит от площади контакта газ/гликоль, т.е. от степени распыления осушителя. Для тонкого распыления гликоля применяют специальные распылительные сопла. По мере движения газа внутри труб происходит укрупнение капель жидкости, что облегчает разделение осушенного газа и насыщенного осушителя, а также сконденсированных углеводородов. Десорбцию воды проводят в регенераторе гликоля. Принципиальная схема промышленной установки приведена на рис. 16. Сжатый сырой газ проходит водяной холодильник 1, водоотделитель 2, узел впрыска гликоля 3 и теплообменник 4. Затем газ поступает в пропановый холодильник 5 и далее в трехфазный разделитель 6.

Осушенный газ и углеводородный конденсат из трехфазного разделителя направляются на дальнейшую переработку, а насыщенный гликоль на регенерацию. После прохождения выветривателя 7 насыщенный водой гликоль поступает в змеевик 8, смонтированный в верхней части отпарной колонны 9. Змеевик охлаждает и частично конденсирует пары воды в колонне, что обеспечивает орошение колонны. Затем насыщенный гликоль через теплообменник поступает в куб отпарной колонны. Отпаренные пары воды сбрасываются в атмосферу, а регенерированный гликоль через регулятор уровня поступает в теплообменник и далее через водяной холодильник 1 стекает в емкость 11.

Из ёмкости регенерированный гликоль насосом 12 прокачивается через фильтр и направляется на узел впрыска.

Каждая из схем осушки газа имеет свои преимущества и недостатки. Метод впрыска в сочетании с охлаждением газа позволяет значительно понижать точку росы, одновременно осушать газ и образующийся газовый конденсат, позволяет использовать в качестве осушителя гликоли с концентрацией 70-80%. Недостаток метода осушки впрыском гликоля заключается в больших потерях осушителя с газовым конденсатом. Осушка газа методом абсорбции сводит к минимуму потери гликоля, однако требует более высокой степени регенерации гликоля (до 95-99%).

Факторы, влияющие на процесс абсорбционной осушки

В последние годы, в связи с использованием при переработке нефтяных газов низких температур, резко возросли требования к степени осушки газа.

На эффективность процесса осушки влияют следующие параметры: давление, температура контакта, природа абсорбента и его концентрация.

Повышение давления снижает влагосодержание газа и, следовательно, уменьшает количество раствора, которое необходимо подавать на осушку для получения газа с заданной точкой росы.

В значительной степени осушка зависит от температуры контакта газ - абсорбент. Повышение температуры контакта увеличивает парциальное давление воды над абсорбентом и тем самым повышает точку росы осушаемого газа. При понижении температуры контакта наблюдается обратный эффект. Обычно абсорбционная осушка проводится при температуре осушаемого газа не выше 45-50°C.

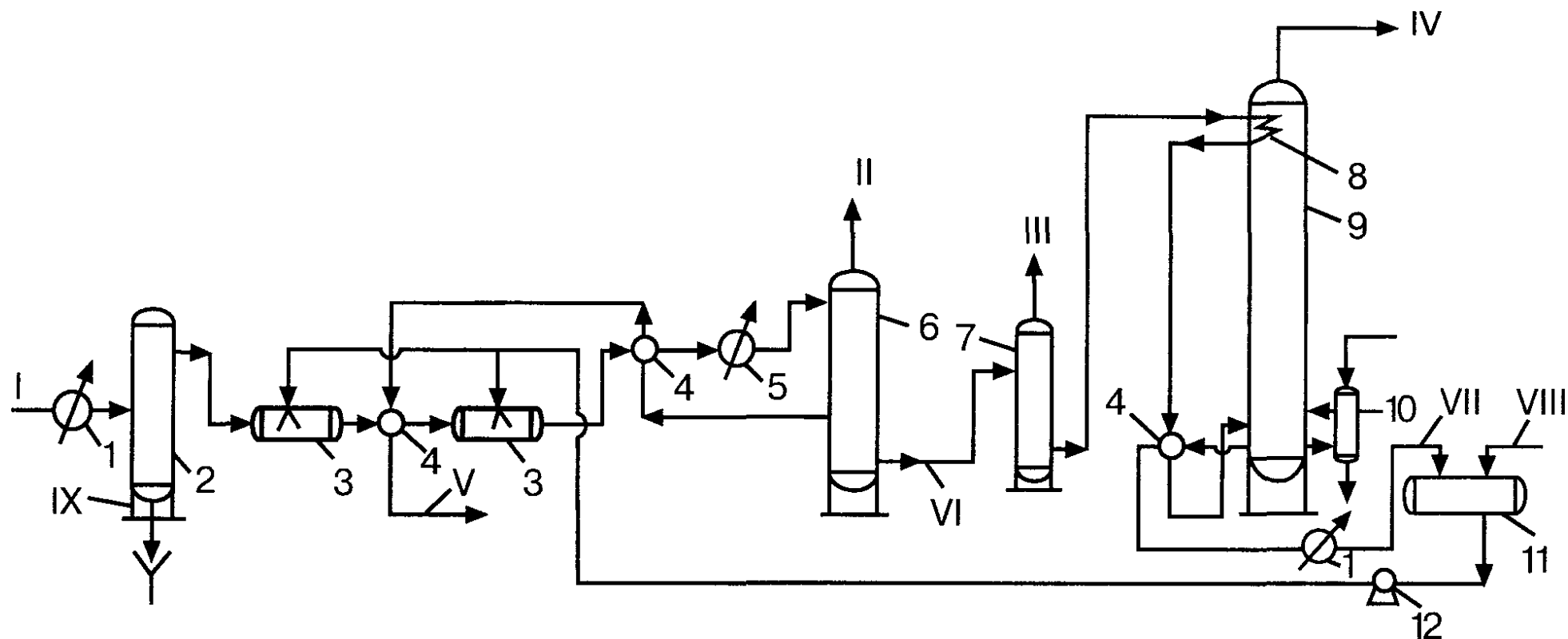


Рис. 16. Принципиальная схема установки осушки газа с впрыском гликоля:

1 — водяной холодильник; 2 — водоотделитель; 3 — узел впрыска гликоля; 4 — теплообменник; 5 — пропановый холодильник; 6 — трехфазный разделитель; 7 — выветриватель; 8 — змеевик; 9 — отпарная колонна; 10 — кипятильник; 11 — емкость для гликоля; 12 — насос. Потoki: I — сырой газ; II — осушенный газ; III — газы выветривания; IV — пары воды; V — углеводородный конденсат; VI — насыщенный гликоль; VII — регенерированный гликоль; VIII — свежий гликоль; IX — вода.

Экономически важным параметром процесса осушки является кратность абсорбента, т. е. количество гликоля, циркулирующее в системе, на 1 кг извлекаемой влаги. На большинстве установок, использующих ТЭГ, кратность составляет 10 - 35 л/кг влаги. На установках двухступенчатой глубокой осушки с депрессией точки росы до 90°C кратность возрастает до 70 л/кг.

Очень важна роль концентрации абсорбента. Чем меньше воды содержится в абсорбенте, тем ниже точка росы осушаемого газа. Обычно для осушки газов, имеющих температуру 0-40°C, применяют растворы, содержащие 90-98,5 % ДЭГ или 95-99 % ТЭГ.

Словарь терминов

Глубина осушки газа от влаги существенно зависит от концентрации гликоля на входе в абсорбер, т.е. от степени регенерации гликоля. Однако термическая десорбция воды не позволяет достичь концентрации выше 97% из-за того, что при температурах 164°C (ДЭГ) и 206°C (ТЭГ) гликоли начинают разлагаться. При этих условиях максимальная (теоретическая) степень регенерации составляет для диэтиленгликоля — 96,7%, для триэтиленгликоля — 98,1%. При концентрации гликоля 96 -97% точка росы газа после осушки снижается не более чем на 30°C (это депрессия точки росы). Если же концентрация гликоля на входе в абсорбер составляет 99%, то депрессия точки росы возрастает до 40°C. Такая депрессия точки росы оказывается в ряде случаев (низкотемпературная переработка газа) также недостаточной, и поэтому для углубления осушки газа используют вакуумную десорбцию влаги из гликоля (при давлении 0,06 - 0,08 МПа и температуре около 200°C). Концентрация регенерированного гликоля в этом случае повышается до 99,5%, а депрессия точки росы возрастает до 50 - 70°C.

Более широкое распространение получили схемы десорбции гликоля с вводом отпарного агента в десорбер. В качестве такого агента используют обычно осушенный газ с верха абсорбера, предварительно нагреваемый до 180 - 200°C и подаваемый через маточник в низ десорбера. Ввод этого агента позволяет снизить парциальное давление паров воды в десорбере, т. е. обеспечить эффект вакуума и за счет этого довести концентрацию гликоля до 99,3 - 99,6%.

Максимально возможную депрессию точки росы газа (80 -90°C) можно достичь, используя двухступенчатую осушку. В этом случае установка имеет две системы абсорбции и десорбции. На первой ступени газ грубо осушается гликолем с концентрацией 96 - 97%, а затем поступает в абсорбер второй ступени, где гликолем с концентрацией 99,5-99,6% глубоко доосушается. Соответственно в десорбере первой ступени влага десорбируется при давлении, близком к атмосферному, а на второй ступени -под вакуумом или с вводом в десорбер отпарного агента.

Можно использовать также регенерацию гликоля при пониженном давлении, добавление в состав гликоля гигроскопичных солей (хлоридов кальция, цинка и т.д.), использование азеотропной регенерации и отдувку воды нагретым газом (очищенного и осушенного природного газа или любого инертного газа, например азота и т.п.). Применение данных способов позволяет

получать гликоль со степенью регенерации 99% и выше.

При использовании азеотропной перегонки в качестве азеотропообразователей вводят низкокипящие вещества, образующие с водой азеотропные смеси: бензол, толуол, ксилол и др. Их вводят в количестве не более 10 % от массы абсорбента через перфорированную трубу под уровень горячего раствора гликоля. Температура кипения образующегося азеотропа ниже температуры кипения воды, что позволяет повысить массовую долю регенерированного гликоля до 99,9 % и достигать точки росы осушенного газа минус 75 °С.

Экономичность работы установок осушки зависит от потерь гликолей, связанных, в основном, с механическим уносом, разложением и окислением при регенерации, испарением в потоке осушенного и отпарного газов, уносом с конденсатом воды и ее парами, выходящими с верха десорбера и отводимыми в канализацию или атмосферу. На установках НТС гликоль теряется также за счет растворения в углеводородном конденсате.

Наибольшей летучестью (большие потери) характеризуются ЭГ, наименьшей ТЭГ, поэтому для осушки газов при обычных температурах применяют ДЭГ и ТЭГ. В процессе осушки газов при низких температурах, когда осушающий раствор впрыскивается в поток охлаждаемого газа для разрушения гидратов, чаще всего используется ЭГ, так как он менее растворим в углеводородном конденсате, выделяющемся из газа.

Присутствие ароматических углеводородов в бензине и конденсате повышает растворимость в них гликолей, а, следовательно, и потери их. Разбавление гликолей водой снижает их растворимость в углеводородах.

Ориентировочные потери ДЭГ за счет уноса с газом составляют до 80 %, с конденсатом - 12 %, за счет утечек в сальниках и прочих - 8 % от общего количества потерь. Годовые потери ДЭГ на установках НТС достигают 43 г/1000 м³. Для хорошего разделения смеси рекомендуется закладывать в проект фазового разделителя нагрузку 385 л/ч жидкости на 1 м² поверхности раздела фаз.

На вспениваемость гликолей существенное влияние оказывают механические примеси и углеводородный конденсат. Для снижения потерь ДЭГ с сухим газом за счет механического уноса иногда применяются антивспениватели (триалкил-фосфат, октиловый спирт, силиконы).

При огневом подогреве в системе регенерации необходимо контролировать условия работы топливных форсунок, чтобы исключить местный перегрев, вызывающий разложение гликолей и повышающий кислотность раствора. Кислотность следует поддерживать на уровне рН 7,3 путем периодической добавки тетрабората натрия, меркаптобензотиазола или МЭА. Рост рН выше 8-8,5 за счет ввода избытка указанных реагентов вызывает вспенивание раствора и увеличение потерь.

Адсорбционная осушка

Сущность адсорбционной осушки состоит в избирательном поглощении поверхностью пор твердого адсорбента молекул воды с последующим извлечением их из пор внешними воздействиями (повышением температуры

адсорбента или снижением давления среды).

Осушка газа твердыми осушителями осуществляется в аппаратах периодического действия с неподвижным слоем осушителя. Полный цикл процесса осушки состоит из стадий адсорбции, регенерации и охлаждения адсорбента. В качестве осушителей применяют силикагели, алюмосиликагели, активированный оксид алюминия, бокситы и молекулярные сита (цеолиты). Их адсорбционная емкость существенно зависит от размера пор и соответственно удельной поверхности последних. Особенность молекулярных сит заключается в способности поглощать не только влагу, но и сероводород и углекислоту, т.е. очищать газ от кислых компонентов. Для уменьшения сопротивления движению газа адсорбенты изготавливают в виде шариков или гранул. Требования к осушителю очень жесткие: он должен быстро поглощать влагу из газа и легко регенерироваться, выдерживать многократную регенерацию без существенной потери активности и прочности, иметь высокую механическую прочность и поглощательную способность, оказывать малое сопротивление потоку газа, иметь невысокую стоимость. Иногда применяют комбинацию двух осушителей в одном аппарате, например, силикагеля и активированного оксида алюминия, что позволяет сочетать высокую поглощательную способность силикагеля с высокой степенью осушки газа оксидом алюминия. Для регенерации осушителя используют нагретый газ. Температура десорбции обычно равна 160-180°C (для молекулярных сит — 280 - 290°C).

Установка осушки адсорбцией состоит, как минимум, из двух адсорбционных аппаратов. Принципиальная схема установки приведена на рис. 17.

Влажный газ, пройдя через каплеотбойник, поступает сверху в один из адсорберов и проходит его насквозь. Другой адсорбер в это время находится на стадии регенерации или охлаждения. Осушенный газ поступает на дальнейшую переработку или в газопровод. Часть исходного газа, пройдя через трубчатый подогреватель, направляется в низ другого адсорбера для регенерации осушителя. Газ с регенерации проходит теплообменник для охлаждения, сепаратор для отделения воды и смешивается с основным потоком влажного газа.

Полный цикл работы одного аппарата включает четыре следующих периода:

- адсорбция при температуре 35 - 50°C, давлении 8-12 МПа, длительности контакта газа с адсорбентом не менее 10 с (скорость газа в аппарате 0,15 - 0,30 м/с). Длительность адсорбции выбирают исходя из адсорбционной емкости поглотителя, начальной и конечной влажности газа, загрузки адсорбента в аппарате;
- нагрев адсорбента, который производится после переключения аппарата с режима адсорбции на десорбцию. Нагрев ведется горячим газом из трубчатого нагревателя со скоростью не более 60°C в час. Время, затрачиваемое на нагрев, составляет 0,6 - 0,65 от периода адсорбции;
- десорбция - вытеснение из пор адсорбента поглощенной воды и восстановление его адсорбционной активности. Она начинается происходить,

когда температура адсорбента достигнет 200 -250 °С (для силикагелей) или 300 - 350 °С (для цеолитов). Горячий газ в периоды нагрева и десорбции проходит слой адсорбента в направлении, противоположном направлению осушаемого газа в периоде адсорбции (т. е. снизу вверх);

- охлаждение адсорбента, его начинают после завершения десорбции и переключения аппарата на режим адсорбции (осушки). Охлаждение ведут исходным холодным газом. Период охлаждения занимает 0,35 - 0,40 от времени, затрачиваемого на адсорбцию.

При адсорбционной осушке наличие в газе углеводородов от бутанов и выше осложняет процесс, потому что эти углеводороды поглощаются в стадии адсорбции на выходной части слоя адсорбента и при десорбции воды при высокой температуре склонны к образованию коксовых отложений в порах адсорбента. Постепенное закоксовывание адсорбента ведет к снижению его адсорбционной емкости, поэтому требуется периодически регенерировать адсорбент, т. е. выжигать из его пор кокс.

При осушке газов, содержащих кислые компоненты, наиболее надежными в работе являются цеолиты.

Отличительной особенностью адсорбционного метода осушки по сравнению с абсорбционным является высокая степень осушки газа вне зависимости от его параметров, компактность установки, малые капитальные затраты для установок малой мощности. Недостатками метода являются большие расходы на адсорбент, высокое сопротивление потоку газа и большие затраты при строительстве установок большой мощности.

Развитие адсорбционного метода идет в направлении разработки короткоцикловых процессов осушки газов. Продолжительность циклов адсорбции и десорбции составляет 1,5-10 ч, причем адсорбция ведется при повышенном давлении и температуре окружающего воздуха, а десорбция — при атмосферном давлении и той же температуре. Преимущество короткоциклового адсорбции заключается в повышении производительности и возможности полной автоматизации процесса.

Адсорбционная осушка позволяет достичь депрессию точки росы до 100°С (точка росы до минус 90°С). Поэтому этот метод применяют, когда требуется высокая глубина осушки. Очищенный природный газ, направляемый, например, на гелиевый завод, обязательно подвергают адсорбционной осушке на цеолитах, так как к сырью установок

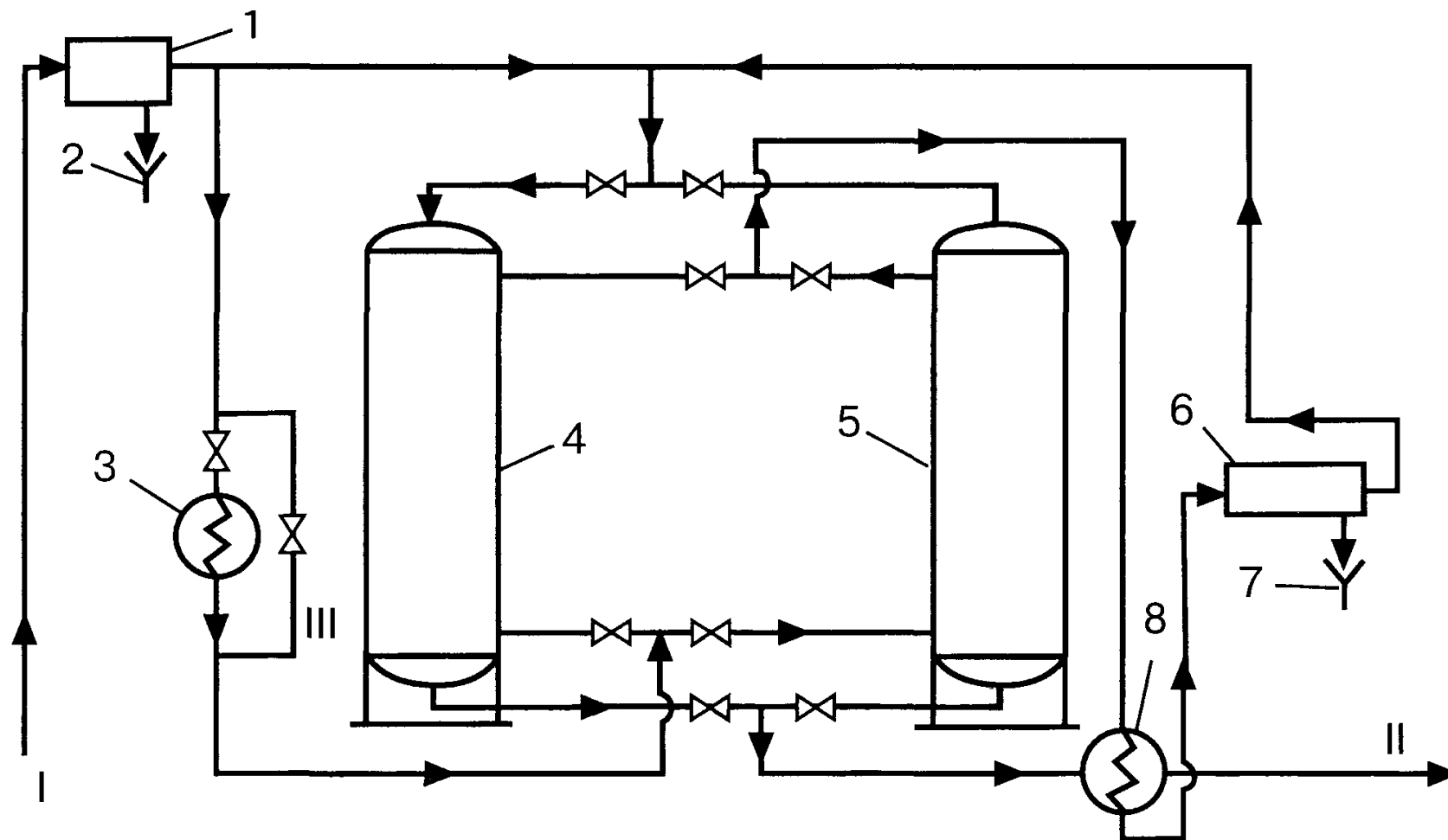


Рис. 17. Технологическая схема осушки газа твердыми поглотителями:

1—водоотбойник; 2, 7 — воронка; 3 — трубчатый нагреватель; 4, 5 — адсорберы; 6 — сепаратор; 8 — теплообменник
 Потoki: I — влажный газ; II — осушенный газ; III — обводная линия.

низкотемпературной переработки предъявляются жесткие требования по содержанию влаги (точка росы должна быть не выше минус 70 °С).

2.3. Очистка газов от химических примесей

К числу нежелательных химических примесей, содержащихся в природных нефтяных газах относятся токсичные и коррозионно-агрессивные серосодержащие соединения, а также негорючие инертные газы, снижающие теплоту сгорания углеводородного газа.

Среди серосодержащих примесей чаще всего присутствуют сероводород (H_2S), серооксид углерода (COS), сероуглерод (CS_2) меркаптаны ($C_nH_{2n-1}-SH$), а в газовом конденсате – также сульфиды ($R-S-R$) и дисульфиды ($R-S-S-R$).

В состав инертных газов входят диоксид углерода, азот и гелий.

Характеристика химических примесей

Сероводород (H_2S). Из сернистых соединений, входящих в состав природных газов, сероводород является наиболее активным. В нормальных условиях - это бесцветный газ с запахом тухлого яйца, плотностью 1,93 кг/куб м. Сероводород – сильный нервно-паралитический яд: острое отравление человека наступает при концентрации 0,2-0,3 мг/л, а концентрация 1 мг/л – смертельна. При вдыхании сероводорода в этой концентрации отравление развивается почти мгновенно: судороги и потеря сознания оканчиваются смертью от остановки дыхания. Индикатором на повышение концентрации сероводорода являются глаза – жжение, покраснение, опухание век. Его токсичность проявляется также в раздражающем действии на слизистые оболочки верхних дыхательных путей. Предельно-допустимая концентрация его в воздухе рабочих помещений составляет 0,01 мг/л.

Сероводород обладает также высокой коррозионной агрессивностью, наличие влаги в газе усиливает коррозионное действие сероводорода и других кислых компонентов.

В настоящее время добыча сероводородсодержащего природного газа в странах СНГ составляет около 10% всего объема потребляемого газа. При этом содержание сероводорода в газах колеблется в широких пределах – от нескольких долей до нескольких десятков процентов. Такой газ перед подачей потребителю подвергают очистке ввиду ядовитости сероводорода, его коррозионной агрессивности, отравляющему действию на многие катализаторы, применяемые при химической переработке природных газов.

От сероводорода очищают природный газ, газы различных нефтеперерабатывающих и нефтехимических процессов (гидроочистки, крекинга, риформинга, пиролиза и др.). Газы различаются содержанием сероводорода. Природные газы могут быть бессернистыми или содержать значительные количества сероводорода. Например, природные газы Оренбургского месторождения содержат 4—6% сероводорода, Астраханского—25%, а в некоторых природных газах содержание сероводорода достигает 50 - 70% (об.), например в месторождениях Харметтен, Пантер-Ривер и Барберри в Канаде, Миссисипи в США, Жаолангиуанг в КНР и др. Газы нефтепереработки и нефтехимии могут содержать от 0,5 до 15%

сероводорода.

Требования к степени очистки от сероводорода зависят от назначения газа. При очистке газов, выбрасываемых в атмосферу, содержание сероводорода должно соответствовать ПДК. При очистке технологического газа содержание сероводорода регламентируется требованиями процессов дальнейшей переработки. В частности, для химических синтезов содержание сероводорода в технологическом газе иногда может находиться в пределах от 1 до 50 мг/м³. Природный газ очищают даже при малых количествах в нем сероводорода, поскольку его допустимое содержание в газе, закачиваемом в магистральные газопроводы, не должно превышать 20 мг/м³.

В большинстве же случаев очистку газов предпринимают не только для доведения содержания в нем вредных примесей до установленных норм, но и для их извлечения с целью промышленной утилизации. Сероводород, выделяемый при очистке, перерабатывают в элементарную серу или серную кислоту. Так, например, более 30% мирового производства серы - из природных газов, богатых сероводородом; более 5 млн.т./год серы производят в настоящее время Оренбургский и Астраханский ГПЗ.

Сероуглерод (дисульфид углерода, CS₂) – летучая бесцветная жидкость плотностью 129.7 кг/куб м, кипящая при температуре 46,3°C. В воде не растворяется, но придает ей запах, хорошо растворим в этаноле и хлороформе. В воздухе легко воспламеняется. При повышенных температурах реагирует с водородом, образуя сероводород.

Сероуглерод ядовит, вызывает острые отравления при концентрациях в воздухе даже 0,001 мг/куб м.

Серооксид углерода (COS) - бесцветный легко воспламеняющийся очень ядовитый газ не имеющий запаха, конденсирующийся при температуре 50,2°C, ПДК серооксида углерода – не более 1 мг/куб м в производственных помещениях, не более 0,15 мг/куб м – в населенных пунктах. При нагревании разлагается с образованием диоксида углерода, сероуглерода, оксида углерода и серы.

Меркаптаны (тиолы, RSH) – аналоги спиртов, в которых кислород замещен атомом серы. В связи с тем, что энергия диссоциации связей S-H меньше, чем связей O-H, меркаптаны химически более активны, чем спирты. Это сероорганические соединения с резким неприятным запахом, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в органических растворителях. Резкий запах меркаптанов используется при применении их в качестве одорантов природного газа, особенно при испытании на плотность газовых сетей и систем. При контакте с металлами меркаптаны реагируют с ними с образованием меркаптидов металлов, то-есть протекает так называемая меркаптановая коррозия. При нагревании до 300°C меркаптаны разлагаются с образованием сероводорода и сульфидов. Для большинства катализаторов меркаптаны являются ядами.

Сульфиды и дисульфиды (R-S-R, R-S-S-R) - хорошо растворимые в углеводородах, но практически нерастворимые в воде вещества. Они нейтральны, но реагируют со щелочью. При нагревании до 400°C сульфиды

разлагаются с образованием сероводорода и алкенов, а дисульфиды – дополнительно к этим соединениям – меркаптанов. По сравнению с сульфидами дисульфиды более реакционноспособны.

Диоксид углерода – бесцветный негорючий газ, обладающий кислыми свойствами. При температуре минус 78,5°C при нормальном давлении образует «сухой лед», минуя жидкое состояние. Термически устойчив, диссоциирует при температурах выше 200°C. В воде растворим ограниченно.

Азот и гелий – негорючие инертные газы, ухудшающие теплоту сгорания газов. Гелий, хотя и содержится в газе в небольших количествах, но специально извлекается из газа для целевого использования.

Методы очистки газов от кислых компонентов

В настоящее время для очистки газа от кислых компонентов используют три группы методов: абсорбционные, адсорбционные и каталитические.

Абсорбционные методы включают три различные группы очистки в зависимости от природы взаимодействия кислых компонентов с активной частью абсорбента.

✓ Процессы физической абсорбции, в которых извлечение кислых компонентов происходит за счет их растворимости в органическом абсорбенте.

✓ Хемосорбционные процессы основаны на химическом взаимодействии сероводорода и диоксида углерода с активной частью абсорбента.

✓ Процессы физико-химической абсорбции используют комбинированные абсорбенты – смесь физического абсорбента с химическим.

Адсорбционные методы очистки газов основаны на селективном извлечении кислых компонентов твердыми поглотителями – адсорбентами. В том случае, когда извлекаемый компонент удерживается адсорбентом только физическими силами, имеет место физическая адсорбция. Если извлекаемый компонент вступает с адсорбентом в химическое взаимодействие говорят о химической адсорбции.

Каталитические методы очистки газов применяют в тех случаях, когда в газе присутствуют соединения, недостаточно полно удаляемые с помощью жидких или твердых поглотителей, например сероуглерод, серооксид углерода, сульфиды, дисульфиды, тиофен, а также в тех случаях, когда требуется тонкая очистка газа. В промышленности нашли применение два вида каталитических процессов – окислительные и восстановительные.

✓ Окислительные методы заключаются в проведении реакций каталитического окисления сероводорода до элементарной серы или каталитического окисления меркаптанов до дисульфидов.

✓ Восстановительные методы заключаются в восстановлении сернистых соединений при взаимодействии их с водородом (гидрирование) или с водяным паром (гидролиз), а также в гидрировании диоксида углерода до метана. При восстановлении сернистых соединений все они превращаются в сероводород. После проведения любых каталитических процессов очистки от сернистых соединений требуется последующее отделение продуктов каталитических превращений, например, после каталитического гидрирования газ направляют на очистку от сероводорода. Кроме перечисленных

промышленных методов очистки газов от кислых примесей, разрабатываются новые методы: микробиологические, мембранные, фотохимического разложения. Выбор процесса очистки природного газа от кислых компонентов зависит от многих факторов: состава и параметров сырьевого газа, требуемой степени очистки, области использования товарного газа и др.

Очистка газов от диоксида углерода

Методы очистки газов от диоксида углерода можно разделить на следующие группы:

- физическая абсорбция, основанная на хорошей растворимости диоксида углерода в полярных растворителях (вода, метанол);
- хемосорбция, основанная на химическом связывании диоксида углерода при взаимодействии его с соединениями щелочного характера (щелочь, этаноламины, растворы карбонатов);
- адсорбция, основанная на адсорбции диоксида углерода различными адсорбентами (например, цеолитами);
- каталитическое гидрирование.

Физическая абсорбция

Абсорбция водой — распространенный метод улавливания диоксида углерода из газов. Основные преимущества метода — доступность и дешевизна абсорбента, недостатки — невысокая поглотительная способность водой диоксида углерода (8 кг CO_2 на 100 кг абсорбента) и небольшая селективность. Наряду с диоксидом углерода в воде растворяются водород, оксид углерода, азот и др. Поэтому выделяющийся диоксид углерода недостаточно чистый.

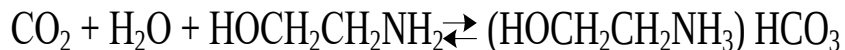
Схема установки очистки газа от диоксида углерода этим методом весьма проста. Газ промывают холодной водой в башнях с насадкой (скрубберах) под давлением 1,5—2,5 МПа, так как растворимость диоксида углерода в воде возрастает с повышением давления. При этом из газа удаляется частично и сероводород, растворимость которого также увеличивается. Затем давление снижают, и из воды выделяется (десорбируется) газ, содержащий до 85% диоксида углерода (остальное — водород, азот, сероводород), который используют для получения сухого льда, карбамида, соды и других продуктов.

Абсорбция метанолом («ректизол»-процесс) — более выгодный метод, его можно использовать при температуре до -60°C , когда резко повышается поглотительная способность метанола. Так, при -60°C и давлении около 0,4 МПа в 1 г метанола может раствориться до 600 см³ диоксида углерода. Избирательность метанола по отношению к диоксиду углерода значительно выше, чем воды. Диоксид углерода из раствора выделяют понижением давления и повышением температуры. Кроме метанола можно использовать и другие органические растворители: N-метилпирролидон, сульфолан, пропиленкарбонат. Однако широкого распространения они пока не получили.

Хемосорбционные методы.

Очистка газов водными растворами этаноламинов. При подготовке различных технологических газов к переработке (в частности, пирогаза к разделению) используют хемосорбцию диоксида углерода этаноламинами. Схема установки этаноламиновой очистки газа приведена на рис. 18.

Максимальной абсорбционной способностью по отношению к диоксиду углерода обладает моноэтаноламин:



Равновесная растворимость диоксида углерода зависит от давления газа, температуры абсорбции и концентрации раствора. Обычно используют 15—20%-ные растворы моноэтаноламина. Абсорбция протекает при 40—45°C и давлении 1,5–3,0 МПа (в зависимости от схемы производства). Образовавшиеся в результате хемосорбции карбонаты и бикарбонаты разлагаются в десорбере с выделением диоксида углерода при нагревании потока до 120°C.

Получаемый при этом высококонцентрированный диоксид углерода (99%-ный) используют для производства соды, карбамида, сухого льда. Остаточное его содержание в очищенном газе—0,01—0,1% (масс.).

Этот процесс с экономической и экологической точек зрения — один из лучших.

Сырой газ подается в низ, а поглотитель кислых газов — в верх абсорбера 2. Выйдя из колонны, очищенный газ поступает в сепаратор 1 для отделения унесенных капель раствора МЭА. Насыщенный раствор поглотителя поступает в ёмкость 3 для отделения от растворенных углеводородных газов, проходит через теплообменник 6 и попадает в отпарную колонну 7. Кислые газы, пары воды и МЭА сверху отпарной колонны 7 после охлаждения поступают в сепаратор 10, откуда конденсат откачивается на орошение колонны. Регенерированный раствор с низа колонны проходит через теплообменник 6, холодильник 5 и поступает в ёмкость 4, откуда направляется на орошение абсорбера 2.

Основной недостаток — значительный расход тепла на регенерацию сорбента, возрастающий с увеличением концентрации диоксида углерода в очищенном газе, а также потери относительно летучего абсорбента, хотя моноэтаноламин недефицитный и недорогой.

Очистка растворами карбонатов. Основана на взаимодействии диоксида углерода с водными растворами карбонатов натрия и калия (обычно поташа) с активирующими добавками оксидов поливалентных металлов. Для повышения растворимости карбонатов в воде и скорости хемосорбционного процесса используют горячие растворы карбонатов (110—120°C). Обычно применяют 25%-ный водный раствор поташа, активированный мышьяком. Скорость абсорбции практически полностью лимитируется скоростью реакции в жидкой фазе: $\text{CO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HCO}_3$



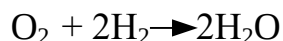
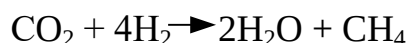
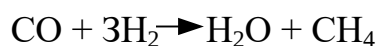
Давление на стадии абсорбции 1—2 МПа. Раствор регенерируют снижением давления при близких с процессом хемосорбции значениях температуры. Степень очистки газа от диоксида углерода несколько ниже, чем при очистке раствором моноэтаноламина. Остаточное содержание диоксида углерода — 0,05—0,1% (масс.), но поташ дешевле, чем моноэтаноламин.

Адсорбционные методы.

Эффективные адсорбенты диоксида углерода — цеолиты. Молекулы диоксида углерода довольно малы. Их диаметр составляет около 0,31 нм (3,1 Å), что позволяет им проникать во внутреннюю структуру большинства цеолитов. Наиболее часто для адсорбции используют ^{оптвар}цеолит СаА. Вместе с диоксидом углерода цеолиты поглощают и пары воды. Поэтому одновременно с очисткой газов от диоксида углерода происходит их осушка. Десорбцию поглощенных компонентов осуществляют понижением давления и повышением температуры.

Каталитическое гидрирование.

Этот метод применяют для удаления небольших количеств (порядка долей процента) диоксида и оксида углерода, кислорода (т. е. каталитических ядов), например, 0,2—0,4% оксида углерода. Метод основан на следующих реакциях:



Они протекают при давлении 32 МПа, температуре 300—350 °С (катализатор Fe) и 200 °С (катализатор Ni—Cr или Ni—Al).

Очистка газов от сероводорода и других серосодержащих примесей

Состав сернистых соединений и их концентрации в природном и попутных нефтяных газах различных месторождений варьируются в очень широких пределах.

В основном, сернистые соединения в указанных газах представлены сероводородом и, в некоторых случаях, серооксидом углерода и легкими меркаптанами, концентрация которых существенно ниже концентрации сероводорода.

Количество сернистых соединений, извлекаемых на каждой конкретной установке, зависит от расхода очищаемого газового потока и начального содержания сернистых соединений и колеблется от нескольких тонн до нескольких миллионов тонн в год.

В то же время важно отметить, что и требования к очищенному газу по остаточной концентрации сернистых соединений различаются на много порядков. Так, при очистке водородсодержащего потока на установках гидроочистки в очищенном газе должно оставаться не менее 5 г/м^3 сероводорода, а при очистке этилена, идущего на производство оксида этилена, суммарное содержание сернистых соединений не должно превышать $0,0001 \text{ мг/м}^3$.

Естественно, что такое разнообразие задач привело к разработке целого ряда процессов по очистке газов от сернистых соединений, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. При этом, для каждого процесса газоочистки есть некоторые области предпочтительного применения (объем очищаемого газа, исходная концентрация сернистых соединений и требования к очищенному газу), где использование именно этого процесса обеспечивает решение поставленной задачи с наилучшими технико-экономическими показателями. В тех случаях, когда технико-экономические показатели двух или более процессов оказываются близкими, выбор процесса определяется конкретными условиями и ограничениями данной промышленной площадки (наличие свободных площадей, различных ресурсов, возможностью утилизации уловленных сернистых соединений и др.).

Методы очистки газов от сероводорода можно разделить на две основные группы: сорбционные и каталитического окисления.

Сорбционные методы можно условно отнести к двум основным группам – абсорбционные и адсорбционные методы. Наиболее широко распространены первые, допускающие любое начальное содержание примесей в газе. Адсорбционные процессы используют при малых начальных содержаниях примесей [до 3 - 5% (об.)], но они позволяют глубоко очистить газ.

Абсорбционные методы по характеру используемого абсорбента делят на методы химической сорбции (хемосорбции), физической абсорбции и комбинированные.

Хемосорбционные процессы основаны на химическом взаимодействии H_2S с активным компонентом абсорбента, в качестве которого в этих процессах применяют амины (моно-, ди- и триэтаноламины, диизопропаноламин) и щелочи.

Физическая абсорбция основана на физическом растворении сероводорода в абсорбенте, в качестве абсорбента используют N-метилпирролидон, гликоли (ди- и триэтиленгликоли), трибутилфосфат, сульфолан, метанол и др.

В комбинированных процессах используют обычно смешанные поглотители (хемосорбенты и абсорбенты). Одним из широко распространенных сейчас процессов является «Сульфинол», в котором в качестве поглотителей применяют сульфолан и диизопропаноламин.

Адсорбционные процессы основаны на селективном физическом поглощении H_2S в порах твердых поглотителей, которыми являются активные угли или синтетические цеолиты.

Методы каталитического окисления основаны на превращении сероводорода в элементарную серу в присутствии катализаторов, например, комплексных соединений хлорида железа с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) или горячего раствора мышьяковых солей щелочных металлов.

Выбор того или иного метода очистки газа зависит от многих факторов (это начальные и конечные допустимые концентрации сероводорода, область применения очищенного газа - в быту, в химии или в двигателях, а также возможность использования определенного поглотителя и экономические факторы), но основными из них являются концентрации сероводорода и сероорганических соединений в исходном газе.

При высоких парциальных давлениях кислых компонентов в газе предпочтение отдается абсорбционным методам, основной недостаток которых - низкая избирательность в отношении углеводородов и обусловленная этим необходимость предварительного удаления из газа тяжелых углеводородов.

Хемосорбционные и комбинированные процессы рекомендуются при средних парциальных давлениях кислых примесей в газе, а адсорбционные и окислительные - при низких.

Очень важное значение в любом методе очистки имеет правильный выбор поглотителей, которые должны удовлетворять следующим общим требованиям:

- поглотитель должен иметь низкое давление насыщенного пара при температурах сорбции, чтобы потери его с очищаемым газом были минимальны;
- поглотитель должен обладать высокой способностью поглощать кислые соединения из газа в широком интервале их парциальных давлений;
- поглотитель должен иметь невысокую вязкость, обеспечивающую хороший межфазный контакт с газом, малую растворяющую способность в отношении углеводородов;
- поглотитель должен обладать низкой коррозионной активностью, высокой стойкостью к окислению.

Конечно идеальных поглотителей, максимально удовлетворяющих всем этим требованиям, не существует, а используемые на практике поглотители в чем-то максимально удовлетворяют этим требованиям, а в чем-то - явно

недостаточно.

Хемосорбционные процессы очистки

Процессы очистки аминами

Наибольшее распространение получил метод хемосорбции, обеспечивающий степень очистки до 99,9%. При этом широко используют этаноламиновую очистку. Моно- и диэтанол амины извлекают из газов как сероводород, так и диоксид углерода, а триэтанол амин—только сероводород.

Моноэтанол аминовый процесс очистки газов является старейшим, до конца 1950-х годов он был практически единственным процессом очистки газов от вредных⁷³ кислых примесей.

Словарь терминов

При температурах 20-40°C и повышенном давлении равновесие реакций сдвинуто вправо (т.е. идет поглощение кислых газов), а при температуре 105-130°C и давлении, близком к атмосферному, происходит регенерация поглотителя и выделение кислых газов. Обычно применяют 15-20%-ные растворы моноэтанол амина, а также смеси моно- и диэтанол амина.

При взаимодействии с кислыми компонентами газа этанола амины образуют химические соединения, легко распадающиеся на исходные компоненты при повышении температуры и снижении давления.

Широкое распространение в промышленности получила схема с отдельными потоками подачи в абсорбер раствора разной степени регенерации. Принципиальная схема такой установки очистки газа приведена на рис.19.

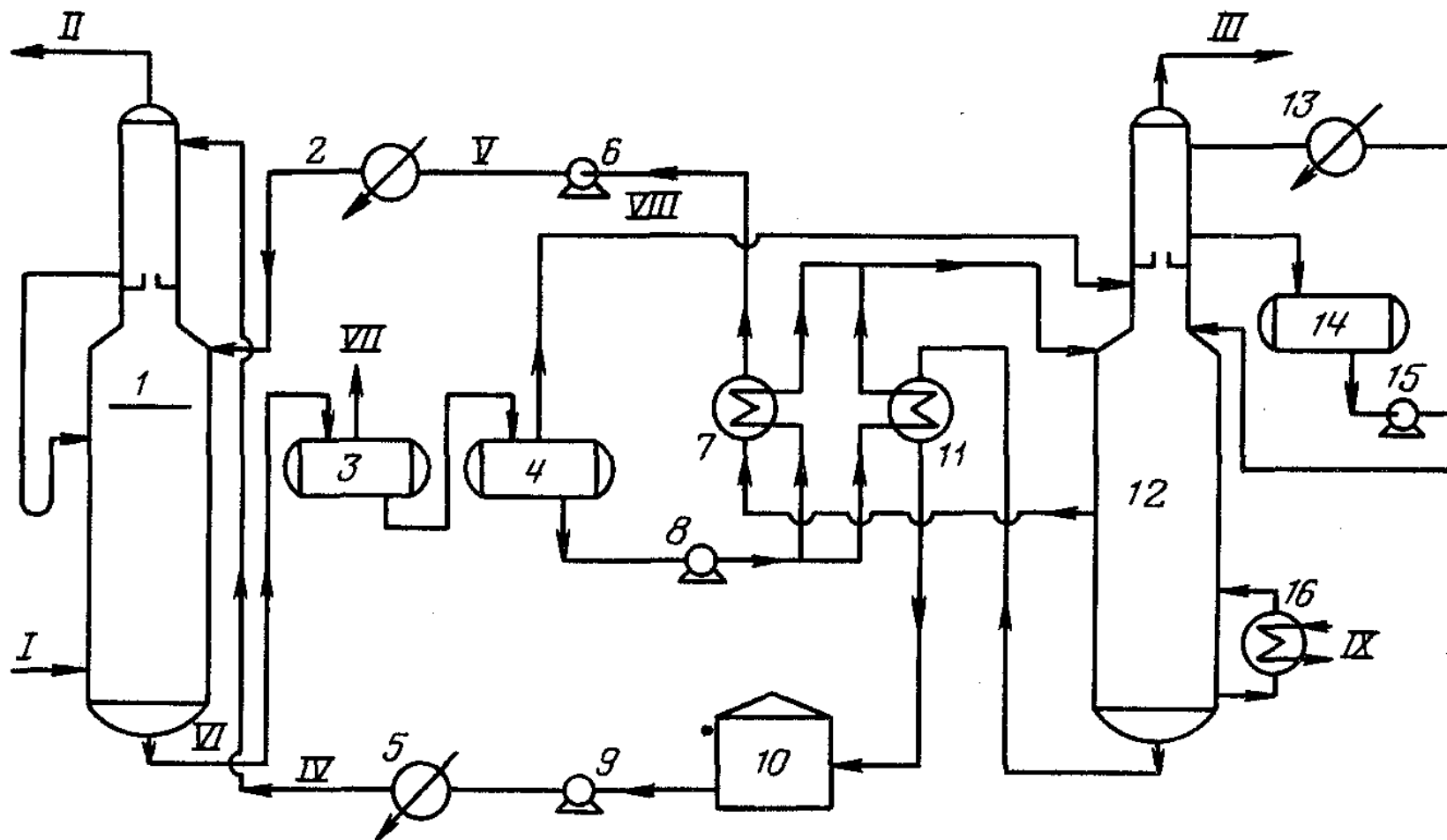
Частично регенерированный раствор из десорбера подается в среднюю секцию абсорбера. Глубокой регенерации подвергается только часть раствора, которая подается на верх абсорбера для обеспечения тонкой очистки газа. Такая схема позволяет по сравнению с обычной схемой до 10-15% снизить расход пара на регенерацию раствора.

При очистке газа с высоким содержанием кислых компонентов целесообразно осуществить двойное расширение (выветривание) насыщенного амина при разном давлении.

На первой ступени при давлении 1,5-2 МПа из раствора выделяется основное количество растворенных углеводородов, что обеспечивает в дальнейшем низкое (< 2%) содержание их в кислом газе - это гарантирует высокое качество получаемой серы. Этот поток экспанзерного газа либо используется после очистки от сероводорода в качестве топливного газа, либо компримируется и смешивается с основным потоком очищаемого (сырого) газа.

На второй ступени при давлении, близком к атмосферному, без тепловой регенерации выделяется из раствора поток кислого газа, который, после выделения из него воды и охлаждения, может быть непосредственно направлен на установку получения серы. За счет этого сокращается до 10% расход пара на регенерацию насыщенных растворов амина.

В схеме дополнительно устанавливается насос для подачи насыщенного раствора из второго выветривателя в десорбер, который работает в неблагоприятных условиях (высокая степень насыщения амина кислыми газами и относительно высокая температура раствора) -это недостаток



схемы.

Рис. 19. Схема аминовой очистки газа с разветвленными потоками раствора разной степени регенерации:

I-газ на очистку; II-очищенный газ; III -кислый газ; IV- тонко регенерированный амин; V- грубо регенерированный амин; VI-насыщенный амин; VII, VIII - экспанзерные газы; IX- водяной пар; 1 -абсорбер; 2, 5, 13- холодильники; 3, 4- экспанзеры; 6, 8, 9, 15- насосы; 7, 11 -теплообменники; 10-емкость регенерированного амина; 12-десорбер; 14- рефлюксная емкость, 16 —кипятильник

При очистке газа, содержащего COS наряду с H_2S и CO_2 , в абсорбере может быть предусмотрена зона поглощения и гидролиза COS, состоящая из пяти-восьми тарелок, куда подается регенерированный раствор амина с повышенной температурой 70-80 °С.

В отличие от стандартной в указанной схеме охлаждение и конденсация парогазовой смеси, выделяющейся в десорбере, проводятся в верхней части колонны путем непосредственного контакта с флегмой, циркулирующей в замкнутом цикле. Такая схема позволяет снизить коррозию технологического оборудования и сократить количество аппаратов (конденсатор-холодильник, сепаратор и др.).⁷²⁵

Словарь терминов

В производственных схемах аминовой очистки газа предусматривается также система фильтрации раствора и ввода антивспенивателя в систему.

По такой схеме работает большая часть установок очистки газа от кислых компонентов в Канаде, Франции, США. Аналогичная схема применена для очистки газа водным раствором ДЭА на Астраханском ГПЗ.

Достоинствами моноэтаноламиновой очистки являются высокая скорость поглощения кислых газов, низкая стоимость реагентов, легкость регенерации и низкая растворимость углеводородов. При всех достоинствах МЭА-процесс имеет ряд существенных недостатков, основными из которых являются:

- необратимо образование химических соединений МЭА с COS, CS_2 и O_2 ;
- большие потери от испарения;
- низкая эффективность по меркаптанам;
- неселективность к H_2S в присутствии CO_2 ;
- вспениваемость в присутствии жидких углеводородов, ингибиторов коррозии и механических примесей.

Вспенивание растворов аминов – одна из серьезных проблем при эксплуатации установок очистки газа. Вспенивание приводит к нарушению режима работы установки, ухудшению качества очищенного газа и, как следствие этого, к необходимости снижения производительности установок по газу. При вспенивании возрастают потери аминов в результате уноса с газом.

Вспенивание возникает, как правило, в абсорберах. Но бывают случаи, когда начавшееся вспенивание раствора переносится в десорбер. Вспенивание чаще возникает в аппаратах с высокими нагрузками по газу и раствору. Признаками вспенивания являются увеличение объема пены на контактных тарелках, резкое увеличение перепада давления в аппарате, появление значительного уровня жидкости в сепараторах очищенного (абсорбер) и кислого (десорбер) газов.

Основная причина вспенивания – это примеси, поступающие вместе с сырым газом и попадающие в абсорбент (жидкие углеводороды, пластовая вода, механические примеси, ингибиторы коррозии, различные ПАВ, смолистые вещества и др.). Пенообразователями являются также смазочные масла, продукты коррозии и деградации амина. Все эти продукты накапливаются, и при определенной их концентрации начинается вспенивание

раствора.

Для предотвращения пенообразования обычно перед входом регенерированного поглотителя в абсорбер он подвергается сепарации от механических примесей и фильтруется.

Для полного решения этой проблемы необходима реализация следующих основных мероприятий:

1. Сведение к минимуму содержания в поступающем на очистку газе примесей, вызывающих или способствующих вспениванию.

2. Подача регенерированного амина при температуре на 2-5 °С выше температуры уходящего из абсорбера газа для предотвращения конденсации углеводородов.

3. Периодическая промывка и очистка аппаратов от шлама.

4. Наиболее эффективное средство - вывод примесей из системы путем непрерывной фильтрации раствора амина. На фильтрацию направляют часть циркулирующего раствора. Как правило, фильтрации подвергается регенерированный раствор амина.

Вначале раствор прокачивается через фильтр для вывода из раствора механических частиц. Отфильтрованный от механических примесей раствор подается в абсорбер с активированным углем для улавливания углеводородов, продуктов деградации амина и других примесей. После угольного фильтра устанавливается фильтр для улавливания частиц угля, уносимых раствором из адсорбера. Рекомендуются на угольный фильтр подавать 5-20% раствора, а на механический - максимальное количество, вплоть до 100%.

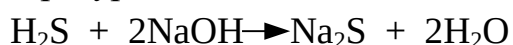
При фильтрации через уголь рекомендуется поддерживать скорость раствора около 10 л/(мин·м²), хотя в ряде случаев скорость может достигать 20-60 л/(мин·м²). Высота фильтрующего слоя в одном адсорбере составляет 3-4 м. По практическим данным для нормального ведения технологического процесса содержание примесей в растворе не должно превышать 2 г/л.

5. Эффективное средство против вспенивания - применение антивспенивателей (пеногасителей). В качестве антипенных добавок используются различные силиконовые композиции, высококипящие спирты и другие вещества при массовой доле их в растворе 0,001-0,01%.

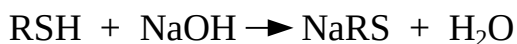
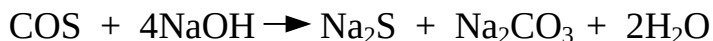
Пеногасители используют в виде растворов в амине или других растворителях и подают в систему либо постоянно небольшими порциями, либо осуществляют кратковременную подачу их в момент вспенивания раствора. Второй путь является более предпочтительным, так как чрезмерное количество антивспенивателя может привести к обратному явлению - к стабилизации пены.

Этаноламиновая очистка не позволяет очистить газ до содержания сероводорода меньше 0,5%.

Поэтому для достижения требуемой степени очистки после этаноламиновой очистки обычно проводится горячая щелочная очистка при температуре 50—80°С и давлении до 2 МПа:



Горячая щелочная очистка позволяет удалять из очищаемых газов не только сероводород, но и другие сернистые соединения, например:



Одновременно щелочь хорошо поглощает и диоксид углерода:



Остаточное⁷²⁷ содержание серы в очищенном газе^{Словарь терминов} составляет до 0,5 мг/м³. Щелочь подвергается регенерации паром при 100-110°C.

Основные преимущества процесса – непрерывность при высокой степени очистки (остаточное содержание серы в очищенном газе составляет не более 0,5 мг/м³).

Однако при щелочной очистке процесс необратим – щелочь связывает серосодержащие примеси в нерегенерируемые соединения. Это приводит к расходу щелочи, образованию шлама в виде Na₂S и потере сероводорода для дальнейшей переработки. Поэтому процесс является неэкономичным. Еще одним недостатком процесса является плохая очистка газа от дисульфидов и тиофенов.

В качестве хемосорбентов для очистки от кислых компонентов, кроме МЭА, широко применяются и другие амины.

Селективными абсорбентами для сероводорода служат также диэтаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА), дигликольамин (ДГА) и диизопропаноламин (ДИПА). Первые три абсорбента более устойчивы к действию COS, CS₂ и CO₂, меньше подвергаются уносу. Недостатками являются меньшая химическая активность и поглощающая способность. ДИПА обеспечивает тонкую очистку газа и, несмотря на высокую стоимость, получил широкое распространение за рубежом для очистки газов от сероводорода.

Характеристики применяемых хемосорбентов приведены в табл.11.

ДЭА-процесс очистки газов стал широко использоваться в последние годы, поскольку он лишен недостатков, присущих МЭА. В частности, этот процесс используется для очистки газов, содержащих COS и CS₂, так как образует с ними соединения, легко гидролизующиеся при повышенных температурах с выделением H₂S и CO₂.

Существует две разновидности ДЭА-процесса - обычный ДЭА- процесс (концентрация ДЭА в растворе 20-25%, поглощательная способность 0,6 - 0,8 моль/моль) и ДЭА - SNPA-процесс (концентрация ДЭА в растворе 25 - 35%, поглощательная способность 1,0 - 1,3 моль/моль). Первый обычно используют при парциальном давлении кислого газа в сыром углеводородном газе порядка 0,2 МПа и выше, второй - при парциальном давлении выше 0,4 МПа.

Обладея неоспоримыми преимуществами перед МЭА-процессом, ДЭА-процессы тем не менее не лишены ряда существенных недостатков, к числу которых следует отнести:

-высокую стоимость ДЭА;

-меньшую поглотительную способность, чем у МЭА (так как молярная масса ДЭА в 1,7 раза больше, чем у МЭА);

-для одинаковой с МЭА степени очистки требуются более высокие скорости циркуляции растворителя.

Наиболее важными преимуществами ДЭА-очистки по сравнению с очисткой МЭА являются следующие:

-обеспечение тонкой очистки газов в присутствии COS, CS₂ и тяжелых углеводородов,

-более легкая регенерация абсорбента, благодаря меньшей прочности образующихся ⁷²⁸ при хемосорбции ^{40 раз меньше} соединений,

Таблица 11
Структура и некоторые свойства аминов (хемосорбентов)

Соединение	Структурная формула	Молекулярная масса	Свойства				
			Плотность ρ_4^{20}	Температура, °С		Давление насыщенного пара при 20 °С, Па	Вязкость, 10^{-3} Па · с
				кипения при 0,1 МПа	застывания		
Моноэтаноламин (МЭА)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	61,1	1,018	171	10,5	48	24,1 (20 °С)
Дигликольамин (ДГА)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	105,1	1,055	221	-9,5	1,3	26 (24 °С)
Диэтаноламин (ДЭА)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	105,1	1,092	Расп.	28	1,3	380 (30°С)
Диизопропаноламин (ДИПА)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	133,2	0,989	249	42	< 1,3	198 (45 °С)
Триэтаноламин (ТЭА)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	149,2	1,1258	360	21,2	< 1,3	1013 (45 °С)
Метилдиэтаноламин (МДЭА)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	119,2	1,030	231	-2,1	< 1,3	101 (20 °С)

меньшие потери при испарении с кислым газом в десорбере, так как ДЭА имеет более низкое парциальное давление насыщенных паров,

-меньшая вспениваемость при очистке газа с повышенным содержанием тяжелых углеводородов, так как абсорбция проводится при температурах на 10-20°C выше, чем в МЭА-процессе.

В усовершенствованном французской фирмой SNPA ДЭА-способе очистки существенно увеличена массовая доля ДЭА в поглотительном растворе – до 40% и степень насыщения амина кислыми газами – до 1,1 моль/моль. Этот усовершенствованный способ в настоящее время широко и успешно применяется при очистке сернистых газов.

Одна из крупнейших установок очистки газа ДЭА-SNPA-процессом мощностью по газу 2,7 млрд м³/год, содержащему 19% H₂S (после очистки содержание H₂S в газе составляет 5,7 мг/м³), построена на месторождении Вайтни-Каньон (США).

ДГА-процесс использует в качестве поглотителя 60-75%-е водные растворы дигликолямина HOCH₂CH₂OCH₂CH₂NH₂. Такая высокая концентрация амина в растворе позволяет снизить количество циркулирующего поглотителя и соответственно уменьшить энергозатраты и габариты оборудования.

Процесс обеспечивает глубокую очистку от H₂S и CO₂, а также от COS, CS₂ и меркаптанов. Раствор ДГА в очень малой степени растворяет углеводороды. Регенерацию насыщенного примесями раствора ДГА проводят обычно под вакуумом (10-20 КПа) с тем, чтобы обеспечить температуру регенерации не выше 170 °C. Этот процесс в последние годы находит все более широкое применение и известен под названием «Эконамин». Недостатком ДГА является его высокая стоимость и сравнительно большие потери при эксплуатации.

В МДЭА / ДЭА-процессе используется смесь диэтаноламина (ДЭА) с метилдиэтаноламином (МДЭА) при содержании ДЭА в смеси 30-50%. Применение смешанного абсорбента позволяет в 1,5-2 раза снизить удельное орошение по сравнению с чистым раствором ДЭА, что значительно улучшает технико-экономические показатели процесса. Этим же целям отвечает использование в процессе менее коррозионно-активного МДЭА. Этот способ успешно применяется на Оренбургском ГПЗ.

ДИПА-процесс в качестве хемосорбента предусматривает использование водного раствора, содержащего до 40% диизопропаноламина (ДИПА). Применение ДИПА обеспечивает тонкую очистку газа от H₂S (до 1.5 мг/куб м) и CO₂ (до 0,01%) при низкой растворимости в нем углеводородов. При этом извлекается до 50% COS и RSR. ДИПА легко регенерируется, потери его при регенерации вдвое ниже, чем у МЭА, расход пара при этом ниже, он не корродирует аппаратуру.

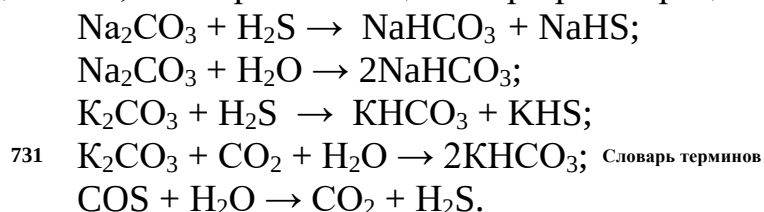
Существенный недостаток ДИПА – высокая стоимость, тем не менее этот способ широко применяется за рубежом.

Процессы очистки растворами солей щелочных металлов

Эти процессы основаны на хемосорбционной активности водных растворов карбонатов натрия и калия по отношению к основным

серосодержащим соединениям газа (кроме меркаптанов). Процесс совершенствуют путем добавок к поглотителю различных активирующих добавок, повышающих его поглотительную способность и снижающих его коррозионную активность и пенообразование.

При контакте этих растворов с сернистыми соединениями газа образуются соединения, легко разлагающиеся при регенерации:



Принципиальная технологическая схема этих процессов аналогична схеме очистки аминами, но несколько отличается режимными показателями (выше температура сорбции - 90-120 °С).

Наиболее распространен поташ-процесс, где в качестве поглотителя используют 25 - 35%-й раствор K_2CO_3 , очищающий газ от H_2S , CO_2 , COS и CS_2 . Сорбция проводится при температуре 110 - 115°С и давлении 2-8 МПа. Регенерацию насыщенного раствора осуществляют практически при тех же температурах (115 - 120°С), но при пониженном давлении, близком к атмосферному (или даже под вакуумом).

Процесс очистки горячим поташом применяют для газов с высоким содержанием CO_2 и общей концентрацией кислых газов выше 5-8%.

К недостаткам процесса можно отнести: трудность удаления меркаптанов, коррозию оборудования и необходимость иметь низкое соотношение количеств сероводорода и диоксида углерода в исходном газе.

Процессы очистки газов физической абсорбцией

В последние годы получили развитие методы очистки, основанные на использовании физической абсорбции сероводорода. Процессы физической абсорбции основаны на растворении компонента газа в жидкости, определяемом законом Генри (объем поглощаемого компонента пропорционален его парциальному давлению). Количество растворяющегося компонента тем больше, чем выше его парциальное давление и коэффициент растворимости, увеличивающийся с понижением температуры

В качестве абсорбентов используют моно-, ди- и триэтиленгликоли, их диметилловые эфиры, сульфолан (тетрагидротиофендиоксид), N-метилпирролидон, трибутилфосфат, пропиленкарбонат и др. Перечень и характеристика наиболее распространенных абсорбентов, используемых в процессах очистки газов физической абсорбцией, приведены в табл. 12.

Достоинством этих методов являются более низкие энергозатраты на регенерацию поглотителей.

Различными фирмами разработаны промышленные процессы очистки газа с использованием этих растворителей, рассчитанные на различные параметры как исходного газа (содержание и состав вредных примесей, количество выносимого конденсата и др.), так и очищенного газа (требования по глубине очистки, селективность по компонентам вредных примесей и др.).

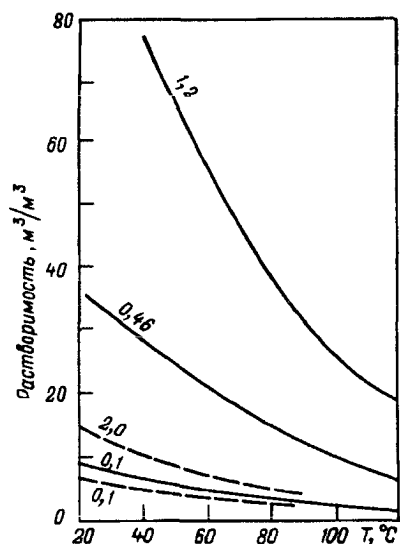
Таблица 12

Характеристики некоторых физических абсорбентов

Абсорбент	Формула	Молекулярная масса	Плотность ρ_{4}^{20}	Температура кипения, °C
Этиленгликоль	$C_6H_6O_2$	62	1,116	197
Диэтиленгликоль (ДЭГ) ⁷³²	$C_4H_{10}O_3$	106	Словарь терминов 1,118	245
Триэтиленгликоль (ТЭГ)	$C_6H_{14}O_4$	150	1,126	287
Сульфолан (тетрагидротиофендиоксид)	$C_4H_{12}O_2$	124	1,260	286
N- метилпирролидон (N-МП)	$C_5H_{11}N$	85	1,030	206
Трибутилфосфат (ТБФ)	$(C_4H_9O)_3P$ O	266	0,970	289

Рассмотрим некоторые из этих процессов.

Очистка гликолями (ДЭГ, ТЭГ) применяется обычно на промыслах в тех случаях, когда газ содержит большое количество H_2S и CO_2 и не нужно очищать газ от этих примесей до требований отраслевого стандарта (ОСТ 51.40-83). Его используют для нужд самого промысла (закачка в пласт для поддержания пластового давления, применение в качестве топливного газа). Применение гликолей упрощает технологию очистки, поскольку для очистки и осушки газа от паров воды используется один абсорбент. Кроме того, основное количество абсорбированных компонентов выделяется из насыщенного абсорбента простой дегазацией, без затрат тепла. Наибольшее распространение в таких процессах очистки получил ДЭГ, растворяющая способность которого по сероводороду и диоксиду углерода характеризуется зависимостями, показанными на рис.20. Видно, что при атмосферном давлении количества растворяемых H_2S и CO_2 близки и очень малы (3-8 мг/м³), а с повышением давления они резко возрастают до 80-100 мг/м³ по H_2S (при 1,2 МПа) и 10 -15 мг/м³ по CO_2 (при 2,0 МПа). Это свидетельствует о том, что степени очистки сырого газа от H_2S и CO_2 гликолями будут существенно различаться.



Словарь терминов

Рис. 20. Растворимость сероводорода (сплошные линии) и диоксида углерода в ДЭГ в зависимости от температуры (цифры на кривых -давление в МПа)

Принципиальная схема очистки газа диэтиленгликолем показана на рис.21. Основной поток газа с температурой до 40°C направляется в абсорбер 2 (давление 7-8 МПа), где он осушается от влаги. Другая часть сырого газа поступает в колонну 1 (давление на 0,2-0,3 МПа выше, чем в абсорбере) для глубокой очистки от H₂S абсорбцией регенерированным высококонцентрированным раствором ДЭГ, который после насыщения направляется как осушающий агент в абсорбер 2.

Осушенный газ с верха абсорбера 2 используется как топочное топливо, а насыщенный ДЭГ через дегазаторы 4 направляется в отдувочную колонну 3 (давление в ней также на 0,2 МПа выше, чем в абсорбере 2). Очищенный от H₂S газ III сверху колонны частью выводится как топливо или для других технологических нужд, а другая часть, нагретая до 120°C, подается в низ колонны 3 как отдувочный газ, который "отдувает" от раствора ДЭГ сероводород и с концентрацией его в отдувочном газе до 7% последний направляется в смеси с сырым газом в абсорбер 2.

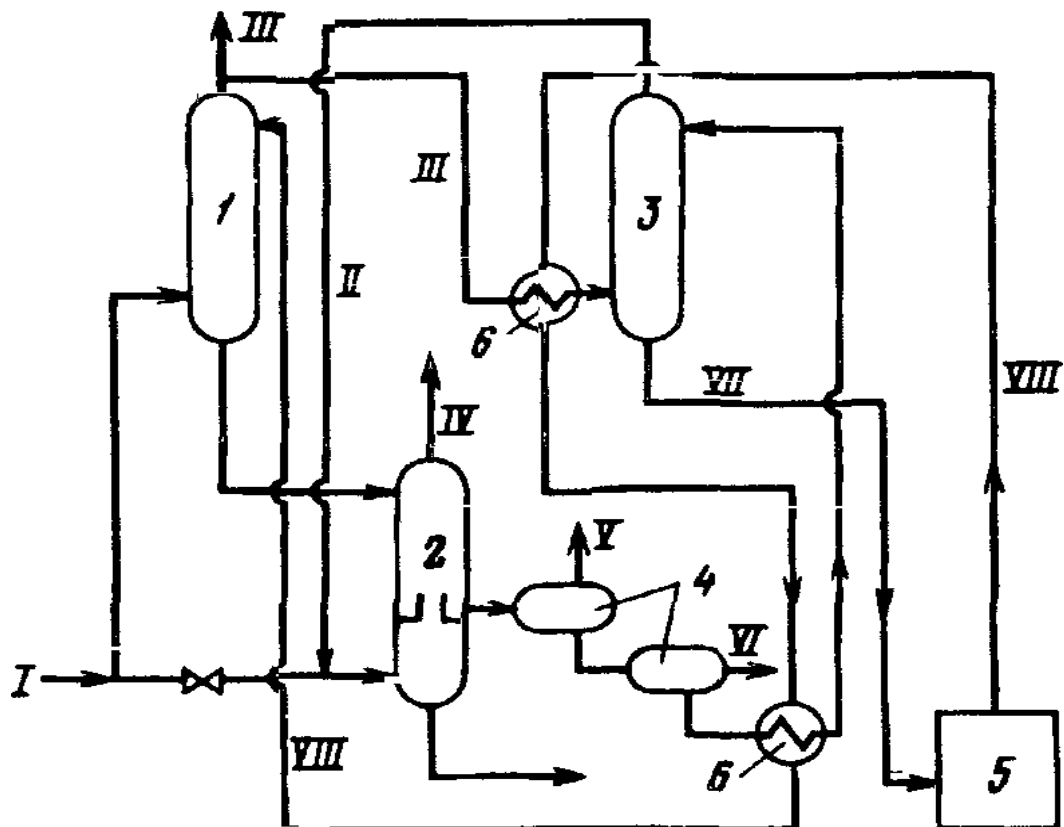


Рис. 21. Принципиальная схема очистки и осушки газа раствором ДЭГ:

1 - абсорбер очистки от сероводорода; 2 - абсорбер осушки; 3 - колонна отдувки; 4 - дегазаторы; 5 - блок регенерации ДЭГ; 6 - теплообменник; I, II и III - исходный, отдувочный и очищенный от сероводорода газы; IV - осушенный газ, V - газ дегазации; VI - жидкие углеводороды; VII - раствор ДЭГ, насыщенный сероводородом и водой, VIII - регенерированный раствор ДЭГ

Из дегазаторов выводят десорбированный газ V и жидкие углеводороды VI, поглощенные в абсорбере потоком абсорбента.

Процесс "Пуризол". В качестве абсорбента использует N-метилпирролидон (N-МП) - тяжелый малотоксичный растворитель, смешивающийся с водой в любых соотношениях.

В N-МП хорошо растворяются сероводород и меркаптаны, а также диоксид углерода (при достаточно высоких парциальных давлениях). Растворимость H_2S в N-МП в 10-12 раз больше, чем CO_2 и поэтому процесс можно использовать для селективного извлечения H_2S .

Схема процесса "Пуризол" может быть одно- и двухступенчатой. Первая применяется в случаях, когда содержание CO_2 в газе мало или существенно меньше, чем содержание H_2S . Двухступенчатая схема используется для очистки газов с большим содержанием CO_2 (равным или выше, чем содержание H_2S); на первой ступени в этом случае удаляется H_2S , а на второй - CO_2 .

Регенерация поглощенных раствором N-МП примесей производится при пониженном (близком к атмосферному) давлении и температуре от 100 до 120 °C.

Поскольку в режиме абсорбции (при высоком давлении) в растворе N-МП, кроме вредных примесей, растворяются углеводороды, то абсорбент до регенерации проходит ступень выветривания (отдува) из него углеводородов, а

отдувочный газ возвращается в поток сырого газа перед абсорбером.

В Процессе "Селексол" используют в качестве абсорбента диметиловый эфир полиэтиленгликоля (фирменное название "селексол") - комплексное вещество, хорошо поглощающее все сернистые соединения, диоксид углерода и водяные пары. Основные показатели качества селексола следующие:

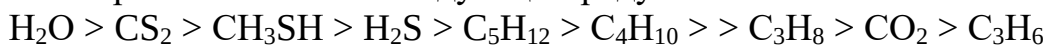
- плотность - 1031 кг/м³;
- средняя молекулярная масса - 280;
- вязкость при 25 °С - 0,0058 Па·с;
- температура застывания - 23 - 29 °С;
- давление насыщенных паров при температуре 25 °С $p_{\text{наш}} < 1,3$ Па.

Селексол для абсорбции используют в концентрированном виде [содержание воды от 0 до 5%(масс.)].

К существенным преимуществам селексола, выгодно отличающим его от других абсорбентов, можно отнести следующие:

- стабильность абсорбционной способности (до 10 лет);
- хорошая биологическая разлагаемость;
- нетоксичность и очень малая коррозионная активность;
- небольшая теплота абсорбции (не требуется промежуточное охлаждение в абсорбере);
- высокая гигроскопичность и возможность достижения низкой точки росы газа в одну ступень;
- низкая склонность к вспениванию и малое давление насыщенных паров.

По снижению поглотительной способности селексола различные компоненты газа располагаются в следующем ряду:



В этом ряду CO₂ стоит почти в конце ряда. Поэтому когда требуется глубокая очистка газа от серосодержащих соединений и не требуется отделение основной массы CO₂, процесс "Селексол" позволяет выделить из углеводородного газа кислый газ, богатый сероводородом, что значительно улучшает показатели последующего процесса получения серы из этого газа. По этой же причине процесс "Селексол" часто используют для очистки от H₂S предназначенного для закачки в пласт, газа, когда не требуется удалять его инертные компоненты.

Этот процесс внедрен на месторождении газа в Дюсте, ФРГ.

В заключение следует отметить, что процесс "Селексол" обладает высокой избирательностью по сероводороду, растворимость которого в поглотителе в 9 - 10 раз выше, чем углекислого газа, и поэтому его использование позволяет достичь глубокой очистки газа от серосодержащих компонентов. По основным экономическим показателям этот процесс превосходит другие.

Абсорбция комбинированными поглотителями

Для выделения сероводорода можно использовать смеси алканоламинов с физическими абсорбентами (метанолом, бензиловым спиртом, сульфоланом).

Таким образом один из компонентов , например сульфолан, осуществляет физическую абсорбцию, а другой—алканоламин—хемосорбцию (Сульфинол — процесс).

Процесс "Сульфинол" разработан в начале 1960-х гг. фирмой "Шелл Ойл Компани" и нашел широкое применение, благодаря своим преимуществам (к концу 1980-х гг. в мире действовало более 150 установок).

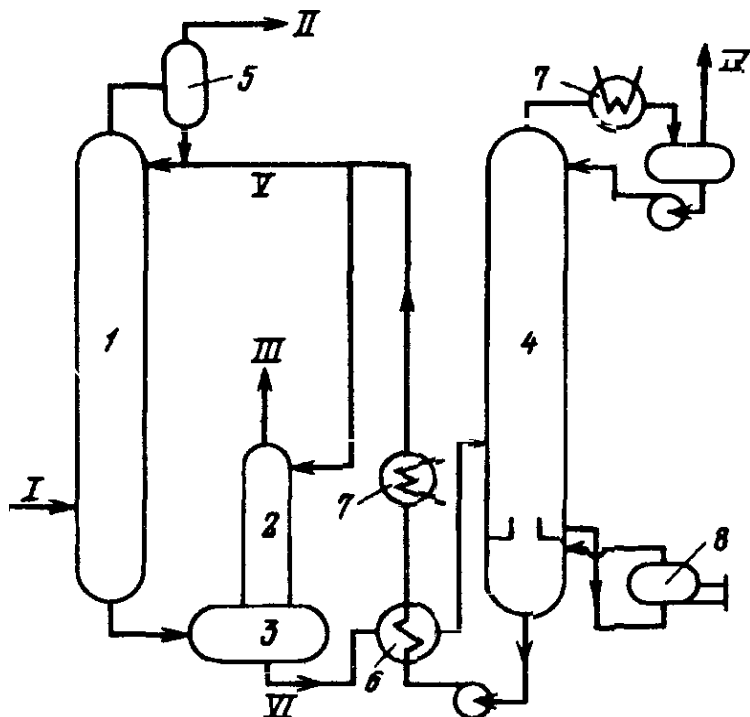
В процессе используют комплексный поглотитель, состоящий из 60 - 65% сульфолана, являющегося физическим абсорбентом кислых компонентов газа, 28 - 32% диизопропаноламина (ДИПА, хемосорбент) и около 6% воды, добавляемой в качестве депрессатора, снижающего на 10 - 12°С температуру застывания смеси.

Наличие в составе поглотителя компонента, физически растворяющего вредные примеси (сульфолан), и хемосорбента (ДИПА) позволяет придать процессу универсальность по составу исходного газа, т.е. глубина очистки при использовании такого поглотителя мало зависит от начальной концентрации примесей. При высоком содержании сероводорода значительная часть его (за счет высокого парциального давления) растворяется сульфоланом, а остаточные небольшие его количества (при малых парциальных давлениях) хемосорбирует ДИПА.

Поглотительная ёмкость такого смешанного абсорбента составляет от 30 до 120 мг/м³ в зависимости от состава исходного газа и условий процесса (для сравнения, при использовании МЭА - 25 - 30 мг/м³). Более высокая поглотительная способность абсорбента в процессе "Сульфинол" обуславливает меньшую кратность его циркуляции и меньшие габариты аппаратов. Значительно ниже (на 30 -80%) также энергозатраты на регенерацию абсорбента, поскольку десорбция основного количества растворенных в сульфолане компонентов осуществляется при снижении давления в десорбере.

Еще одним несомненным преимуществом процесса "Сульфинол" является то, что смесь сульфолана с ДИПА очищает газ как от H₂S и CO₂, так и достаточно глубоко от других серосодержащих соединений (COS, CS₂ и тиолы).

Принципиальная схема очистки газа от кислых компонентов в процессе «Сульфинол» приведена на рис.22.



Словарь терминов

Рис. 22. Принципиальная схема очистки газа в процессе «Сульфинол»

1,2 -абсорберы, 3 - дегазатор, 4 - десорбер, 5 - сепаратор, 6 - теплообменник, 7 - холодильники, 8 - ребойлер, I и II - исходный и очищенный газы, III - очищенный газ дегазации, IV- кислые газы, V, VI- регенерированный и насыщенный абсорбент.

Важно также отметить, что оба поглотителя имеют низкое давление насыщенных паров в условиях очистки и поэтому очень мало теряются с очищенным газом.

В последнее время той же фирмой разработан комбинированный процесс "Сульфинол-СКОТ," с помощью которого единой системой поглотителя (сульфолан - ДИПА) решаются две разные задачи: из углеводородного газа выделяется концентрат кислых газов, направляемых на производство серы процессом Клауса, и улавливается значительное количество оксидов серы из отходящих дымовых газов процесса Клауса.

Адсорбционные методы очистки

Методы очистки газов от сероводорода с использованием твердых сорбентов могут быть классифицированы на основании физико-химических процессов, происходящих при сорбции сернистых соединений:

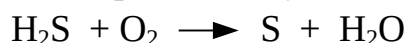
- адсорбционные методы (физическая адсорбция);
- хемосорбционные методы (образование устойчивых химических соединений сероводорода с сорбентом).

Физическая адсорбция

В последние годы особенно для очистки природного газа от сероводорода, широко применяют метод адсорбции на синтетических цеолитах. Наиболее эффективен из них СаА. Адсорбция протекает под давлением от 1,7 до 5 МПа и обеспечивает остаточное содержание сероводорода в газе около 2 мг/м³. Наряду с тонкой очисткой газа от сероводорода и других сернистых соединений на цеолитах происходит также глубокая осушка газа. Цеолиты

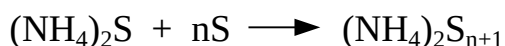
обладают высокой адсорбционной ёмкостью и селективностью по сероводороду. Для очистки больших количеств газа (до 200000 м³/ч) с низким содержанием сероводорода в качестве адсорбентов используют также активные угли. При этом степень извлечения сероводорода может достигать 99,5%. Сорбционные свойства углей могут быть повышены введением в их состав оксидов некоторых металлов: меди, железа, никеля, марганца, кобальта.

Очистка газа на активированном угле является наиболее распространенным методом. Сущность способа: серосодержащий газ смешивают с 3-4% воздуха и пропускают через фильтр, заполненный активированным углем. Сероводород окисляется на фильтре по реакции:

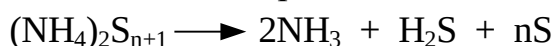


Температура реакции 40°C, она ускоряется в присутствии аммиака

Роль активированного угля двойка: он является катализатором окисления сероводорода и адсорбентом серы, образующейся в процессе окисления. Во время регенерации фильтра его обрабатывают раствором сернистого аммония, который растворяет серу с образованием многосернистого аммония:



Насыщенный раствор многосернистого аммония поступает в кипятильник, где разлагается на NH₃, H₂S и S при температуре 130°C:



Элементарная сера является товарным продуктом хорошего качества (99%-ной чистоты). Длительность работы угля до регенерации – 1-3 недели, а общий срок службы – около двух лет. Для регенерации угля может применяться продувка фильтра потоком горячего (300-330°C) регенерированного газа.

Степень очистки газа от сероводорода достигает 99%. Недостатки – цикличность процесса и сложность технологической схемы, трудности утилизации образующегося аммиака и сероводорода (в цикле регенерации), зауглероживание катализатора-адсорбента.

Возможна очистка газа от сероводорода на активированном угле в кипящем слое. В процессе используются активированные угли с основными центрами типа СКТ-3, СКТ-26, АГ-3. Метод целесообразно использовать при обработке больших объемов газа (до 200 000 м³/ч.) с низким содержанием сероводорода.

Очистка с помощью синтетических цеолитов

Молекулярные сита (цеолиты) – это синтетические или природные кристаллические алюмосиликаты, в каркасе которых кремний и алюминий находятся в тетраэдрической конфигурации, содержащие щелочные металлы. В промышленности применяют, в основном, синтетические цеолиты. По строению цеолиты представляют систему регулярных каналов и сообщающихся плоскостей с размером пор от 0,3 до 1,0 нм в зависимости от типа цеолита. В ходе адсорбции примеси, присутствующие в газе, диффундируют через поры и поверхности внутренних плоскостей. В

промышленности применяются цеолиты, сформованные в виде таблеток или шариков размером около 3 мм.

По сравнению с другими адсорбентами молекулярные сита имеют большую поглотительную способность, менее подвержены загрязнению и закоксовыванию и, благодаря наличию пор регулируемого размера, обладают уникальной селективностью в адсорбции, зависящей от размеров молекул. Их использование позволяет снизить удельный объем адсорбента, работать при более низком перепаде давлений в слое адсорбента, исключить потери газа из-за адсорбции ряда его компонентов, обеспечить более длительную и надежную работу установки³⁹

Словарь терминов

Для проведения очистки используются цеолиты типа СаА. При этом происходит одновременно и осушка газа. Процесс идет под давлением 1,7-5 МПа. Остаточное содержание сероводорода 1мг/м³. При наличии в системе сероводорода, паров воды и диоксида углерода вначале адсорбируется вода и сероводород, и только после них – диоксид углерода.

Процесс очистки природного газа на цеолитах, как всякий адсорбционный процесс, является циклическим. После появления за слоем цеолита сернистых соединений в количестве, определяемом требованиями потребителя к очищенному газу, сорбент подвергают регенерации. Очистку от сернистых соединений в этот период проводят в другом адсорбере с регенерированным и охлажденным слоем цеолита.

Регенерацию цеолитов осуществляют путем продувки очищенным газом, нагретым до температуры 300-350° С.

Температурный режим регенерации выбирается по наиболее трудно десорбируемому компоненту. Таким компонентом являются пары воды, сорбируемые легче сернистых соединений и требующие применения более высоких температур на стадии регенерации. Удаление остаточной воды на стадии регенерации является непременным условием для последующего проведения процесса очистки на этом же слое без снижения адсорбционной емкости. Проведение регенерации противотоком также позволяет уменьшить воздействие остаточной воды.

К недостаткам процесса следует отнести: значительный расход газа на регенерацию адсорбента (до 10% объема обрабатываемого газа), причем газы регенерации обычно сжигаются, что приводит к безвозвратным потерям газа и серы и загрязнению атмосферы. Таким образом, очистка на цеолитах целесообразна только на крупных ГПЗ, где возможна утилизация газов регенерации. В последнее время предложена регенерация цеолитных адсорбентов методом экстракции углеродистых отложений органическими растворителями: метанолом, уксусным ангидридом, дихлорэтаном, бензолом, н-гексаном и широкой фракцией легких углеводородов (ШФЛУ) С₃-С₅.

Химическая адсорбция

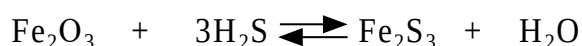
Хемосорбционная очистка газов от сероводорода начала использоваться с середины 19-го века для очистки светильного газа в Англии. Это был первый в мире хемосорбционный процесс технологической очистки газов. В этом процессе в качестве хемосорбента использовалась поглотительная масса на

основе природного сырья — болотной руды, содержащей гидроксид железа. В течение долгого времени этот способ оставался, практически, единственным процессом очистки горючих газов от сероводорода, и получил широкое распространение в мировой практике. Способ непрерывно совершенствовался как по составу и методам приготовления хемосорбента, так и по аппаратному оформлению.

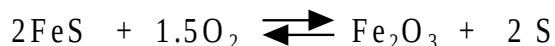
Однако по мере увеличения объемов перерабатываемых газов и вовлечения в переработку газов с высоким содержанием сероводорода, этот процесс был практически вытеснен из промышленности жидкостными циклическими и окислительными методами очистки газов. В последние годы для очистки природного газа с низким содержанием сероводорода широкое распространение получили адсорбционные процессы с использованием синтетических цеолитов.

Наряду с традиционными адсорбентами в последние годы разрабатывают поглотители на основе оксидов молибдена, теллура, марганца и карбонатов щелочных металлов, которые осуществляют не только физическую адсорбцию, но и хемосорбцию.

Оксиды цинка, железа, меди относятся к наиболее распространенным твердым хемосорбентам. При использовании оксидов железа (наиболее старый способ) протекают реакции:

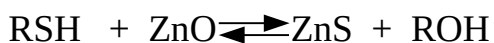
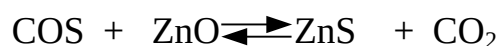
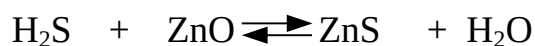


Регенерация сорбента проводится воздухом по реакциям:



В зависимости от количества подаваемого на регенерацию воздуха можно получать как элементарную серу, так и оксиды серы. Метод характеризуется дешевизной, возможностью регенерации хемосорбента, но существенным его недостатком является низкая степень очистки от сероводорода (до 10 мг/м³) и невозможность использования образующейся серы.

При очистке с помощью оксидов цинка протекают реакции не только с сероводородом, но и с другими сернистыми соединениями:

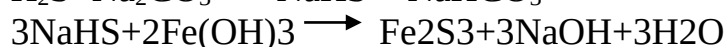


Температура процесса 350-400 °С, а сероемкость сорбента достигает 30%. Остаточное содержание серы в газе до 1мг/м³. Процесс достаточно

универсальный, широко используется в промышленности, однако при этом сам хемосорбент не подлежит регенерации. При очистке с помощью оксидов меди процесс протекает с большой скоростью, но хемосорбент также не подлежит регенерации.

Широкое распространение получила хемосорбционно-каталитическая система. На первой стадии проводят каталитическое гидрирование сероорганических соединений до углеводородов и сероводорода, а далее— хемосорбцию сероводорода поглотителями (оксидами цинка, железа или меди). В России разработан низкотемпературный хемосорбент ГИАП-10-2 на основе оксида цинка с активирующей добавкой оксида меди. Словарь терминов

Близкий к этому – железо-содовый метод. Основан на использовании в качестве поглотительного раствора взвеси гидроксида двух- и трехвалентного железа



Регенерацию поглотительного раствора осуществляют пропуская через него воздух. При этом около 70% сероводорода переводится в элементарную серу, а 30% — окисляется до тиосульфата натрия.

В заключение следует отметить, что основным достоинством всех процессов очистки природного газа от сероводорода твердыми сорбентами является простота аппаратного оформления и легкость проведения технологического процесса собственно очистки газа, особенно, в случае использования дешевых нерегенерируемых сорбентов на основе оксида железа.

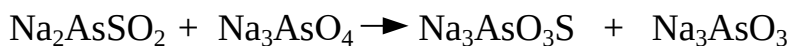
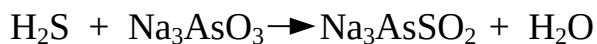
Общим недостатком таких процессов является низкая линейная скорость газов в аппаратах газоочистки (на порядок ниже, чем при абсорбционных процессах). То есть для очистки газов твердыми сорбентами требуются газоочистные аппараты с площадью сечения в 10 раз большей, чем при абсорбционной очистке.

Очистка газа окислительными абсорбционными методами

В дополнение к твердым хемосорбентам, которые участвуют в процессах окисления сероорганических соединений с целью их удаления из углеводородных газов, нашли применение методы каталитического окисления, протекающие в растворе. Сущность окислительных абсорбционных методов заключается в поглощении сероводорода раствором какого-либо окислителя с образованием элементарной серы и последующей регенерации раствора воздухом.

Мышьяково-содовый метод (метод Джаммарко—Ветровка).

Это один из первых промышленных процессов, который, из-за ядовитости рабочего раствора и низких экономических показателей находит в настоящее время весьма ограниченное применение. Очистку от сероводорода по этому методу осуществляют с помощью слабощелочных растворов трех- и пятивалентного мышьяка:



Поглощение проходит при атмосферном давлении и температуре 20—40°C. Этот метод обеспечивает высокую степень очистки газов от H_2S . Недостаток—использование токсичных реагентов. Схема установки очистки газов мышьяково-содовым методом представлена на рис. 23.

Сорбент может представлять собой водно-щелочной раствор другого катализатора, в качестве которого, например, используют комплексное соединение хлорида железа с динатриевой солью этилендиамина тетрауксусной кислоты (Трилон Б).

Щелочно-гидрохиноновый метод. Применяют для очистки больших объемов газа (до 1 млн $\text{м}^3/\text{ч}$) при сравнительно невысокой начальной концентрации сероводорода (1—1,5 $\text{г}/\text{м}^3$). Метод разработан в 60-х годах в НИИОГАЗ и получил распространение на большинстве отечественных заводов химических волокон. Он основан на поглощении сероводорода водными щелочными растворами гидрохинона. При этом протекает окислительно-восстановительная реакция — сероводород окисляется до серы, хинон — восстанавливается до гидрохинона. Регенерацию хинона проводят окислением гидрохинона кислородом воздуха параллельно с поглощением сероводорода в одном аппарате, а более полную его регенерацию в регенераторах путем барботирования сжатого воздуха через поглотительный раствор. Хинон играет роль переносчика кислорода. При этом он переходит из активной окисленной (хинон) формы в восстановленную пассивную (гидрохинон).

Каталитическое окисление молекулярным кислородом. Для селективной очистки от сероводорода малосернистых газов в мировой практике широко применяют жидкофазные окислительные процессы с использованием в качестве окислителя молекулярного кислорода. В нашей стране эти процессы не получили распространения из-за отсутствия промышленного производства необходимых катализаторов — комплексов металлов.

Наибольшее распространение среди промышленных методов получил процесс «Стретфорд», а также процессы с использованием хелатных комплексов железа. В процессе используют абсорбционный раствор, содержащий такие компоненты, как ванадат натрия, динатриевая соль антрахинондисульфокислоты (АДА), карбонат натрия. За рубежом по этой технологии работает более 80 установок. Химизм процесса заключается в абсорбции сероводорода щелочным раствором, последующем окислении сульфид ионов в серу, регенерации раствора окислением. АДА в составе раствора выполняет функцию катализатора окисления ионов ванадия на стадии регенерации. Модифицированный вариант процесса, известный под названием «Сульфолин» (разработан фирмой «Линде», ФРГ) или P-S процесс, предлагает использование в качестве катализатора не АДА, а комплексные соединения железа. В состав раствора дополнительно вводят соединения бора. Функция последних — в предотвращении образовании сульфидных соединений ванадия за счет образования смешанного комплекса «Ванадий-бор». В этом случае

окисление поглощенного сероводорода в серу происходит селективно без образования её кислородных соединений. Первая установка, работающая по технологии «Сульфолин», построена в 1985 году. Процессы «Стредфорд» и «Сульфолин» применяют, как правило, при невысоких парциальных давлениях CO_2 (до 50 МПа), так как конкурентная абсорбция CO_2 уменьшает поглотительную способность раствора по сероводороду, снижает рН среды раствора и ухудшает очистку газа. К недостаткам процесса следует также отнести токсичность соединений ванадия

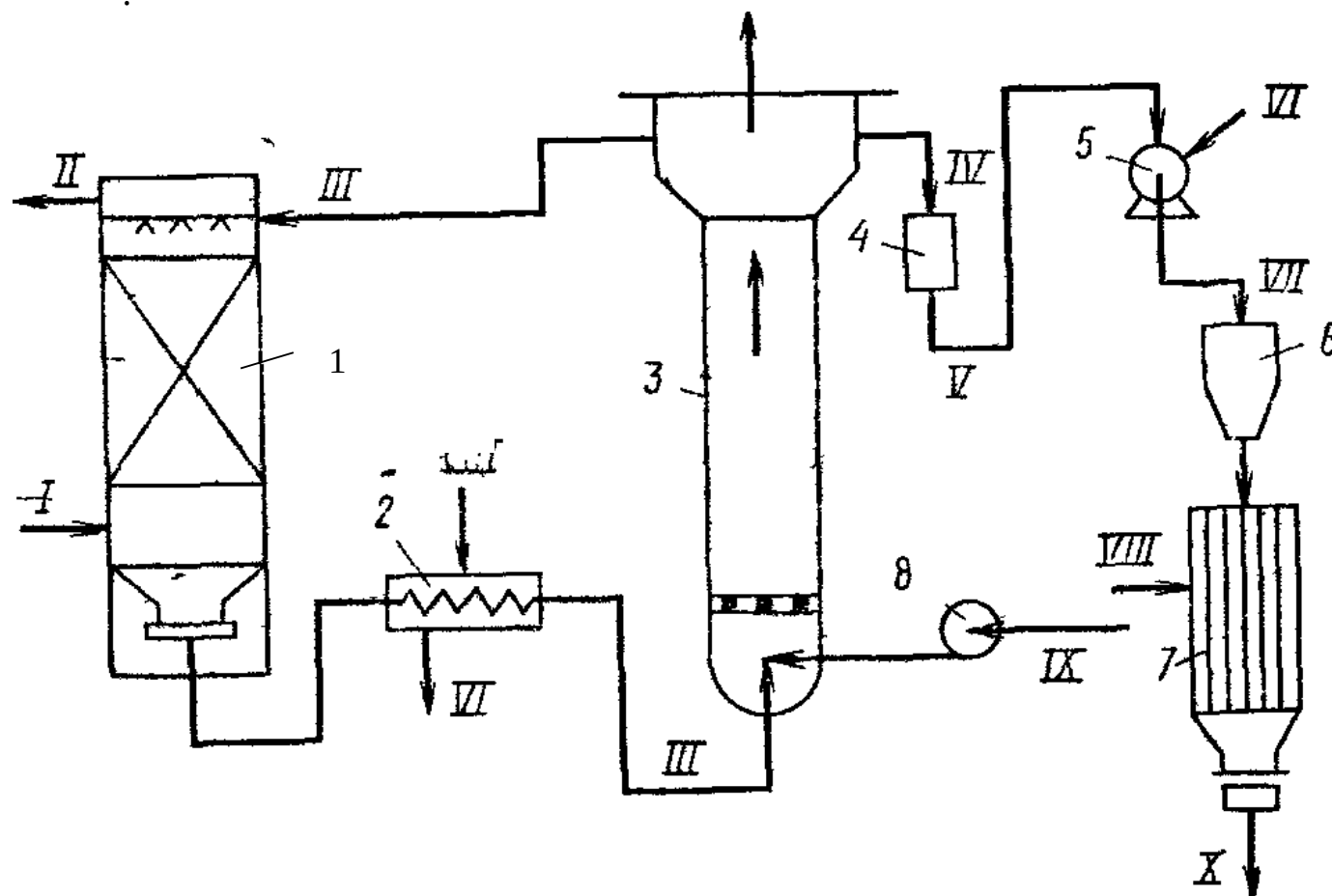


Рис.23. Схема установки мыльняково-содовой очистки газов

1—скруббер, 2 - нагреватель насыщенного раствора, 3—регенератор, 4—пеносборник, 5 — вакуум-фильтр 6 — бункер, 7—аппарат для плавления серы, 8—воздуходувка, I—газ на очистку; II—очищенный газ III—раствор, IV—пена, V—серная суспензия, V—вода, VII— серная паста (40% воды), VIII—пар, X1—воздух, X—сера.

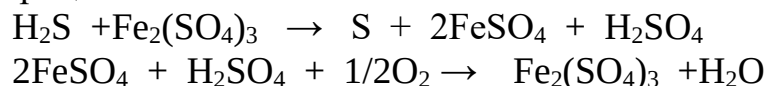
Процессы с использованием хелатных комплексов железа отличаются от остальных методов тем, что образование серы происходит на стадии абсорбции сероводорода из газа, поэтому в растворе образуется минимальное количество кислородных соединений серы. Процесс селективен по отношению к H_2S в присутствии CO_2 . Для предотвращения выпадения гидроксида железа в щелочной среде в раствор добавляют этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА).

Метод основан на окислительно-восстановительных превращениях комплексных ионов двух- и трехвалентного железа под действием сероводорода и кислорода воздуха. За рубежом по этому методу работает более 20 установок. Различные технологии этого процесса разработаны в Австрии (процесс «Сульфинт»), в США (процесс «Ло-Кэт»), в Нидерландах (процесс «Салферокс»), в России (ВНИИГАЗ).

Микробиологические методы

Эти методы очистки основаны на контактировании сероводородсодержащего газа с водным раствором соли железа с образованием серы и последующим окислением раствора кислородом воздуха в присутствии микроорганизмов.

Химизм процесса:



Окисление Fe^{2+} в присутствии бактерий происходит быстрее, чем без них. Процесс проводится при $\text{pH} = 2-2,2$ и температуре $25-30^\circ\text{C}$. Первая промышленная установка сооружена в Японии в 1984 году.

Разрабатывается разновидность биологического процесса очистки, основанного на прямом окислении сероводорода кислородом воздуха в присутствии микроорганизмов. В качестве носителя микроорганизмов применяют древесные опилки. Достоинствами биологических методов очистки газа являются гибкость технологии (не требуется жесткое регулирование условий очистки газа), отсутствие отходов, недостатком — невысокая производительность.

Метод фотохимического разложения сероводорода.

Метод разработан швейцарскими и итальянскими химиками. При фотохимическом разложении сероводорода в присутствии катализатора—суспензии сульфида кадмия и диоксида рутения—образуются водород и сера. Механизм этой реакции заключается в следующем. В сульфиде кадмия (соединение с полупроводниковыми свойствами) электроны под действием света начинают перемещаться, оставляя положительно заряженные дырки, и восстанавливают водород из водного раствора. Ион гидроксида разлагает молекулу сероводорода с образованием сульфид-иона, который окисляется до элементарной серы. Этот процесс можно использовать для очистки газов от сероводорода.

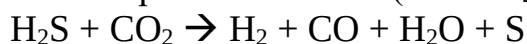
Очистка газов с помощью плазмы

В плазматроне можно осуществить реакцию:



Расход электроэнергии $0,5 \text{ кВт.ч/м}^3 \text{ H}_2$ (теоретически) и $1 \text{ кВт.ч/м}^3 \text{ H}_2$ (на

практике). В плазмотроне давление составляет 80 – 100 атм, а скорость потока газа 0,15 – 0,75 л/сек. Пилотная установка по разложению H_2S в плазме мощностью 50 кВт, производительностью 50 м³ H_2S /час была пущена в Дрогобыче (Украина). В Оренбурге испытана установка 500 – 1000 м³ H_2S /час. Из «кислых» газов (смеси H_2S и CO_2 в соотношении 1:1) был получен в плазмотроне синтез газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) и сера.



Мембранный метод очистки от кислых компонентов

Процесс мембранного разделения компонентов газов основан на их различной способности проходить через полупроницаемую перегородку, разделяющую массообменный аппарат на две рабочие зоны. Под давлением разделяемая газовая смесь подается в напорный канал, легкопроницающие компоненты проходят через мембрану, труднопроницающие – выводятся из разделительного аппарата. Для селективного выделения диоксида углерода и сероводорода из природного газа, содержащего, в основном, метан, используют полимерные мембраны. Применение таких мембран позволяет с высокой эффективностью очистить газ от кислых компонентов. Особенно эффективно применение мембранной технологии для очистки природного и нефтяного газа от CO_2 . Для повышения эффективности можно увеличить число мембранных модулей. Предварительно необходимо провести осушку, сепарацию и очистку газовой смеси от механических примесей.

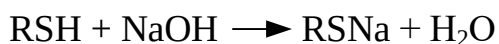
Очистка газов от меркаптанов

Рассмотренные процессы очистки природного газа позволяют довести в нем содержание сероводорода до 5-10 мг/м³, т. е. ниже, чем это требуют отраслевые стандарты на содержание сероводорода. Однако ряд этих процессов (в частности, использующих МЭА) не позволяет удалить или удаляет лишь в малой степени меркаптаны (метил-, этил- и пропилмеркаптаны). Их содержание в очищенном от сероводорода газе составляет до 1000 мг/м³ газа.

Для удаления меркаптанов из газа используют три типа процессов - абсорбционные, адсорбционные и каталитические.

Абсорбционные методы

Один из распространенных методов - хемосорбционное удаление меркаптанов из газа с помощью 10 - 15%-х водных растворов щелочей (NaOH или KOH):



Образующийся меркаптимид натрия (RSNa) разлагается при нагревании раствора на щелочь и меркаптан, который выводят из системы. Одновременно с меркаптанами щелочь извлекает также диоксид углерода.

Щелочная очистка позволяет независимо от начальной концентрации глубоко очистить газ от меркаптанов (остаточное содержание до 0,1 мг/м³), при этом обеспечиваются низкие энергозатраты благодаря малой кратности раствора щелочи к газу (порядка 0,0001 м³/м³ газа).

Широкое применение нашла щелочная очистка также для сжиженных углеводородных газов, суммарное содержание серы в которых (в виде H_2S , COS , CS_2 и меркаптанов) составляет 0,2 - 0,4% (мас.). Процесс имеет важные достоинства:

- низкие расходные коэффициенты по пару и электроэнергии,
- тонкая очистка газа от меркаптанов – до 0,5-1,0 мг/м³ независимо от исходной их концентрации в газе.

Тем не менее такая очистка не лишена недостатков, главным из которых является проблема утилизации отходов (отработанной щелочи). Неэффективен такой процесс ⁷⁴и для очистки от серооксида ~~сulfure oxide~~, сульфидов и дисульфидов.

На Оренбургском ГПЗ процесс щелочной очистки используют для очистки от меркаптанов сжиженных газов – пропан-бутановой фракции, газовых конденсатов и для получения одорантов.

На рис. 24 представлена трехступенчатая схема очистки пропан-бутановой фракции (ПБФ) от меркаптанов 10%-ным раствором NaOH , действующая на Оренбургском ГПЗ.

Пропан-бутановая фракция подается в сепаратор очистки первой ступени, смешивается со щелочью в смесителе 12; в сепараторе происходит отделение ПБФ от щелочи. Последняя, циркулируя, вновь подается в смеситель 12. По мере отработки щелочь выводится на утилизацию и закачивается свежая щелочь.

Первая ступень предназначена для очистки ПБФ от H_2S , но часть легкокипящих, наиболее реакционноспособных меркаптанов, также вступает в реакцию. Реакция сероводорода со щелочью с образованием Na_2S является экзотермической, поэтому после первой ступени очистки ПБФ охлаждается в водяном холодильнике 13, смешивается со щелочью в смесителе 12 и подается на вторую ступень очистки в сепаратор 2, где производится основная очистка ПБФ. Насыщенная меркаптидами щелочь постоянно подается в регенератор 7, где происходит разложение меркаптидов на меркаптаны и свободную щелочь.

Регенерированная щелочь выводится снизу регенератора, охлаждается в рекуперативном теплообменнике 9, доохлаждается в водяном холодильнике 10 и подается в резервуар 11. В качестве носителя паров меркаптанов в регенератор 7 подается отдувочный газ (используется товарный газ).

Верхний продукт регенератора – товарный газ с парами меркаптанов – конденсируется в аппарате воздушного охлаждения (АВО) 5, сепарируется в сепараторе 6 и выводится в процесс Клауса на получение серы. Сконденсированная вода в качестве орошения подается на верх регенератора 7.

Очищенная от меркаптанов ПБФ используется для коммунально-бытового потребления. При этом содержание меркаптанов в очищенном продукте снижается до 0,013%. После второй ступени очистки ПБФ подается на третью ступень очистки в сепаратор 3, где происходит доочистка ПБФ от меркаптанов. Подпитка свежей щелочью происходит периодически по мере ее отработки. Очищенная от меркаптанов ПБФ подается в отстойник 4 для

отмывки от щелочи. Отмывка производится водой, которая периодически заменяется. Очищенная ПБФ подается либо на блок осушки от влаги, либо на склад хранения.

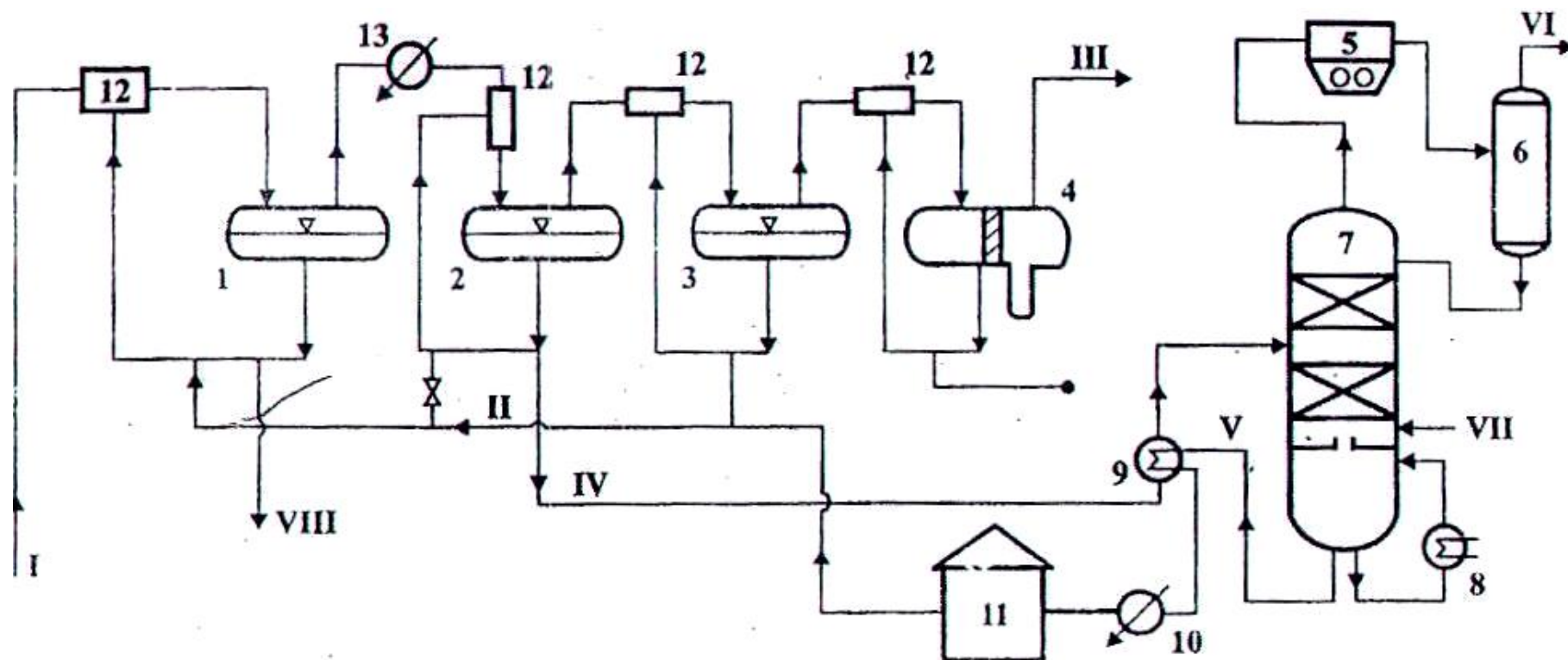


Рис.24. Схема очистки пропан-бутановой фракции (ПБФ) от меркаптанов:

I - ПБФ; II - свежий раствор; III - очищенная ПБФ; IV - насыщенная меркаптидами щелочь; V - регенерированная щелочь; VI - элюенты; VII - отдувочный газ; VIII - отработанная щелочь; 1 – 3 - сепараторы; 4 - отстойник; 5 - АВО; 6 - рефлюксная емкость; 7 - регенератор; 8 - кипятильник; 9 - теплообменник; 10, 13 - холодильники; 11 - резервуар; 12 - смеситель.

Адсорбционные методы

В тех случаях, когда требуется очень глубокая очистка природного газа (или ШФЛУ) от меркаптанов, особенно если газ направляют далее на низкотемпературную переработку, ведут адсорбционную очистку на активных углях или цеолитах.

Поглотительная способность цеолита NaX, например, при давлении 1 МПа составляет (в г на 100 г цеолита) по пентану 1,0, по этилмеркаптану 6,0 и по воде 11,0.

Адсорбцию ведут при повышенном давлении (до 5 МПа) и температуре 30 - 35 °С, а десорбцию - при температуре 300 °С. В качестве десорбента используют азот или нагретый до 300 °С природный газ.

К недостаткам адсорбционных методов очистки следует отнести их высокую чувствительность к способу переработки газа на предыдущих стадиях, а также большие объемы отработанного газа, получаемого при регенерации адсорбентов при их закоксовывании.

Каталитические методы очистки

Применяют три метода каталитической очистки газов от меркаптанов: гидрирование, гидролиз и окисление.

Гидрирование (гидроочистка) – процесс превращения серосодержащих соединений в сероводород и соединения, не содержащие серу.

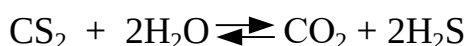


По убыванию реакционной способности сероорганические соединения можно расположить в следующий ряд: серооксид углерода > меркаптаны > тиофен.

Процесс проводят при давлении 2-5 МПа, температуре 300 - 400 °С в присутствии кобальт- или никельмолибденового катализатора.

Чаще всего этот процесс используют для демеркаптанизации сжиженных газов (ШФЛУ).

Гидролиз - процесс взаимодействия сероорганических соединений с водяным паром при высоких температурах:

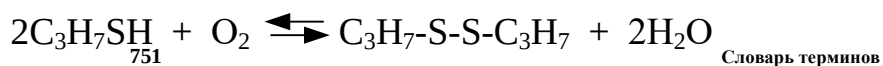


Процесс используется реже, чем остальные.

Окисление сероорганических соединений в присутствии катализатора (сульфид никеля Ni_2S_2 на носителе) и при температуре 300-350°С приводит к образованию диоксида серы, выделяемого в последующем из газа.

Для демеркаптанизации сжиженных газов используют процесс

абсорбционно-каталитической демеркаптанзации (процесс "Мерокс"), разработанный американской фирмой «Юниверсал Ойл Продактс». Сущность этого процесса состоит в том, что вначале в абсорбере меркаптаны поглощаются щелочным раствором, содержащим катализатор (органические соли кобальта). После этого насыщенный меркаптанами раствор направляют на окисление кислородом воздуха, при окислении в присутствии катализатора меркаптаны превращаются в инертные дисульфиды, которые легко можно отделить от раствора и вывести:



Словарь терминов

Существенное достоинство каталитических методов очистки - высокая глубина удаления сероорганических соединений (до 0,5 - 1 мг/м³). Этот процесс может быть легко организован на установках щелочной очистки после проведения небольшой реконструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурлин Ю.К., Конюхов А.И., Карнюшина Е.Е. Литология нефтегазоносных толщ: Учеб. пособие для вузов. – М.: Недра, 1991. – Геология и геохимия нефти и газа: Учебник для вузов / О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов, В.Е. Хаин. – М.: Изд-во МГУ, 2004.
2. Высоцкий И.В., Высоцкий В.И. Формирование нефтяных, газовых и конденсатногазовых месторождений. – М.: Недра, 1986. – 228 с.
3. Геология и геохимия нефти и газа: Учебник для вузов / А.А. Бакиров, М.В. Бордовская, В.И. Ермолкин и др. - М.: Недра, 1993. – 288 с.
4. Геология и геохимия природных горючих газов.: Справочник / Под ред. И.В. Высоцкого. - М.: Недра, 1990.
5. Доценко В.В. Таксономическая система единиц нефтегазгеологического районирования на основе объединения геотектонического и генетического принципов // Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. К созданию общей теории нефтегазоносности недр. Книга 1. - М.: ГЕОС, 2002. - С. 161-165.
6. Доценко В.В. Влияние геодинамики на процессы миграции нефти и газа и необходимость её учета при прогнозе нефтегазоносности и разработке нефтяных и газовых месторождений // Проблемы геоэкологии геохимии и геофизики. – Ростов-на-Дону: Изд-во ООО «ЦВВР», 2005. – С. 309-319.
7. Доценко В.В. Представления о продолжительности и скорости формирования залежей нефти и газа и критерии определения их продолжающегося формирования // Проблемы бассейнового и геолого-гидродинамического моделирования: Тез. докл. науч.- практ. Южнороссийской конф. (г. Волгоград, 3-5 октября 2006 г.) – Волгоград: ОНТИ ООО «ЛУКОЙЛ-ВолгоградНИПИморнефть», 2006. – С. 17-18.
8. Доценко В.В. Геохимия и происхождение нефти и газа: Учеб. пособие. – Ростов-на-Дону: Изд-во «ЦВВР», 2007. – 308 с.
9. Доценко В.В. Природные резервуары, нефтегазоносные комплексы, ловушки и залежи нефти и газа: Учеб. пособие. – Ростов-на-Дону: Изд-во «ЦВВР», 2007. – 160 с.
10. Доценко В.В. Концепции происхождения нефти и газа и их практические следствия // Вопросы геологии и освоения недр юга России: Сб. науч. статей. – Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2007. – С. 161-171.
11. Жузе Т.П. Миграция углеводородов в осадочных породах. – М.: Недра, 1986. – 188 с.
12. Зоны нефтенакопления окраин континентов / Ю.Н. Григоренко, И.М. Мирчинк, М.Д. Белонин, В.С., Соболев и др. – М.: ООО «Геоинформцентр», 2002. – 432 с.
13. Карта нефтегазоносности мира (масштаб 1:15'000'000). Объяснительная записка / Науч. ред. В.И. Высоцкий, Е.Н. Исаев, К.А. Клещев и др. – М.: Изд-во ВНИИЗарубежгеология, 1994. – 196 с.
14. Неручев С.Г. Органическая теория образования нефти и газа и их месторождений // Генезис нефти и газа. – М.: ГЕОС, 2003. – С. 214-215.

15. Осадочные бассейны: методика изучения, строение и эволюция / Под ред. Ю.Г. Леонова, Ю.А. Воложа. – М.: Научный мир, 2004. – 526 с. (Тр. ГИН РАН, вып. 543)
16. Основы геологии горючих ископаемых: Учебник для вузов / В.В. Семенович, И.В. Высоцкий, Ю.И. Корчагина и др. - М.: Недра, 1987. - 397 с.
17. Перродон А. Формирование и размещение месторождений нефти и газа: Пер. с франц. – М.: Недра, 1991. – 359 с.
18. Справочник по геологии нефти и газа / Под ред. Н.А. Еременко. - М.: Недра, 1984. – 480 с.
19. ^{Глава 2} Справочник по геохимии нефти и газа / Под ред.⁷⁵³ С.Г. Неручева. - СПб.: ОАО «Издательство «Недра», 1998. – 575 с.
20. Желтов Ю.П. Разработка нефтяных месторождений: Учебник для вузов.-2-е изд., переработан.и дополнен.-М: ОАО «Издательство» «Недра»; 1998-365с.
21. Иванова Н.М., Чоловский И.П., Брагин Ю.И. Нефтегазопромысловая геология; Учебник для вузов,-М.:ООО «Недра- Бизнес центр»,2000-414с.

