

ИЗОТОПНЫЙ И УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ФРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА, ЭКСТРАГИРУЕМОЙ ИЗ ПОРОД ГАЗОМ

ГАЛИМОВ Э. М., ФРИК М. Г., БЕЛЕЦКАЯ С. Н.

Одним из возможных механизмов эмиграции жидких углеводородов из нефтематеринской породы является вынос их в газорастворенном состоянии. Важно оценить, сопровождается ли он эффектами химического и изотопного фракционирования. Это существенно как для понимания природы газоконденсатов, так и оценки информативности таких характеристик параметров нефтей, как изотопный состав углерода, соотношение пристана и фитана и др., которые часто используются для типизации нефтей и диагностики нефтематеринских отложений.

Для выяснения характера дифференциации битумоидов при образовании газовых растворов изучены экстракты из трех образцов пород. В процессе эксперимента выделялись три категории битумоидов: 1 — ГЭ₀ — газовые экстракты из открытых пор, полученные при обработке недробленных пород сжатым углекислым газом (давление — 40,5 МПа, температура — 90°С); 2 — ХБ_{ог} — хлороформные экстракты, полученные из недробленных пород после удаления ГЭ₀, состоящие из блокирующих асфальтено-смолистых компонентов и заблокированных углеводородов; 3 — ХБ_д — хлороформный экстракт из дробленной породы (закрытых пор). Битумоиды, извлеченные сжатым газом, конденсировались в сепараторах (ГЭ_{сеп}) при снижении P до 7,9 МПа, а T до 40°С. Наиболее низкомолекулярные компоненты улавливались в силикагелевых фильтрах при P 4,5 МПа и T 20°С (ГЭ_ф) [1].

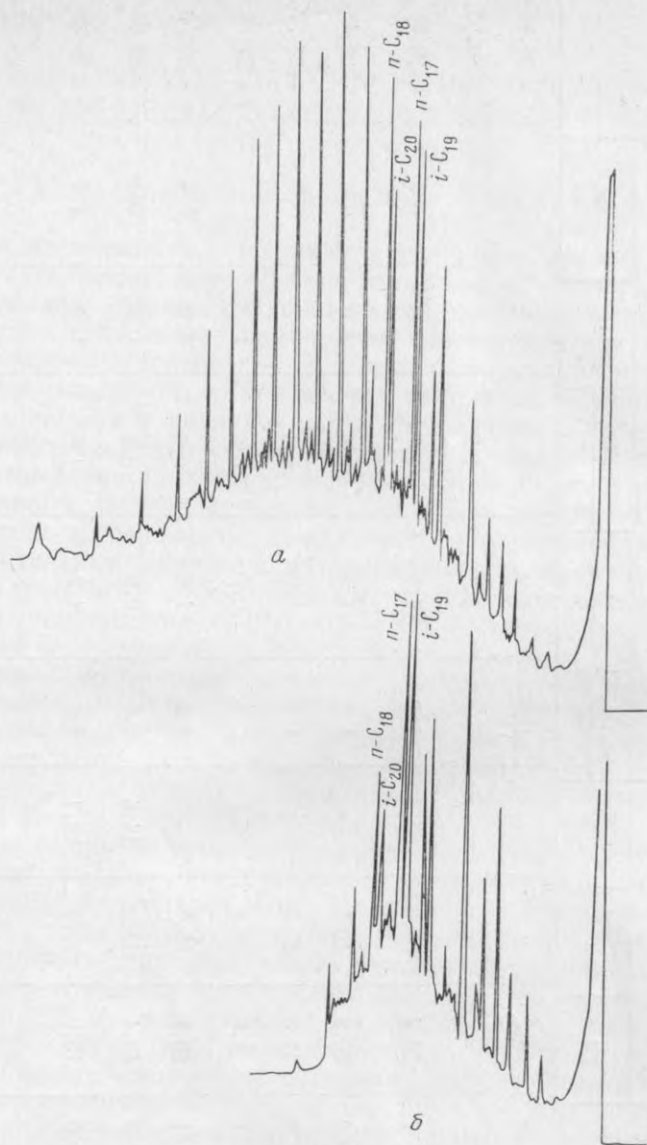
Изотопный анализ проводили на масс-спектрометре Varian MAT-230. Результаты измерения представлены в таблице в виде значений $\delta^{13}\text{C}$ в ‰, отнесенные к стандарту PDB. Точность анализа, включая процедуру подготовки пробы к масс-спектрометрическим измерениям, $\pm 0,1\text{‰}$.

Изучаемые экстракты исследовали на хроматографе «Цвет-136». Условия анализа: медная капиллярная колонка длиной 50 м, внутренним диаметром 0,25 мм, неподвижная жидкая фаза апиезон L , температура колонки 125—300°С (программирование со скоростью 6 град/мин), газ-носитель водород (скорость на выходе из колонки 4 мл/мин), пламенно-ионизационный детектор.

Во всех трех исследованных пробах фракция, экстрагированная газом, обогащена легким изотопом углерода по сравнению с остаточным битумоидом. Это кажется вполне естественным, если принять в расчет, что в составе газового экстракта преобладает малополярная фракция битумоида, а из предшествующих наших работ [2] известно, что эта фракция обогащена ^{12}C по сравнению с более полярными фракциями битумоида. Тем не менее полученный результат не тривиален. Газоконденсаты, аналогом которых представляется изученный газовый экстракт, как правило, обеднены легким изотопом по сравнению с обычными нефтями [3]. Тот факт, что подобное обеднение не наблюдается в нашем эксперименте свидетельствует, по-видимому, о том, что явление обедненности конденсатов легким изотопом не столько связано с процессом образования газового раствора, сколько обусловлено факторами катагенеза. На стадии катагенеза, отвечающей формированию газоконденсатов, происходит усиленная деструкция углеводородов средней молекулярной массы с образованием обогащенных легким изотопом низкомолекулярных фрагментов. Это приводит, с одной стороны, к выделению изотопно-легкого метана и его гомологов, а с другой, — к накоплению тяжелого изотопа ^{13}C в углеводородах бензиновой фракции. Действительно, неоднократно отмечалось, что бензиновая фракция в превращенных нефтях относительно обеднена легким изотопом [3, 4]. Таким образом, явление обедненности конденсатов легким изотопом углерода

Результаты исследования экстрактов, выделенных из пород углекислым газом (ГЭ₀ и ГЭ_Ф), хлороформом из открытых пор (ХБ₃₆) после удаления ГЭ₀, хлороформом из закрытых пор (ХБ_Д) после дробления породы

Исследовательский образец	Экстракт	Выход, % на породу	Состав экстракта, %			Соотношение углеводородов						δ ¹³ C, ‰	
			УВ	смола	асфальтены	Мв+Na Ag	Π Φ	Π+Φ		n-C ₁₇ n-C ₁₅	n-C ₂₇ n-C ₁₇		
								n-C ₁₇	n-C ₁₅				
Аргиллит, пористость общая 9,36%, открытая—3,86%, C _{орг} =5,85%, Баженовская свита (J ₃) скв. 32, глубина отбора 3085,4—3096 м, площадь Коллективная, Западная Сибирь (станция МК ₂)	ГЭ ₀	0,429	97,4	2,6	—	2,9	1,2	0,9	0,9	0,9	—	—	—31,78
	ГЭ _Ф	—	—	—	—	—	2,2	0,9	0,9	1,7	—	—	—30,55
	ХБ _Д	0,357	24,4	51,2	24,4	1,0	1,3	0,9	0,9	0,8	0,4	0,4	—29,01
Карбонатно-глинистая порода, общая пористость 18,23%, открытая—13,41%, C _{орг} =20,5%, доманик (D ₃ sem), взят из обнажения, р. Ухта, Тимано-Печорская провинция (станция МК ₁)	ГЭ ₀	0,568	80,3	19,7	—	2,3	1,3	0,8	0,8	1,0	0,2	0,2	—29,45
	ХБ _{зд}	1,577	17,3	57,5	25,2	0,6	1,0	0,6	0,6	0,9	0,3	0,3	—27,57
	ХБ _Д	0,151	5,5	50,8	43,7	2,6	0,2	0,8	0,8	0,8	—	—	—27,64
Глинисто-карбонатная порода, общая пористость 6,2%, открытая—4,73%, C _{орг} =5,8%, доманик (D ₃ sem), скв. 36, глубина отбора 3469—3470 м, площадь Ново-Лесная, Волго-Уральская обл. (станция МК ₃)	ГЭ ₀	0,141	86,7	13,3	—	1,0	1,0	0,5	0,5	1,0	0,3	0,3	—29,53
	ХБ ₃₆	0,287	43,4	42,2	14,4	0,5	0,9	0,6	0,6	0,9	0,4	0,4	—29,04
	ХБ _Д	0,205	18,0	25,9	56,1	1,0	1,2	1,5	1,5	0,8	1,1	1,1	—28,87



Хроматограммы газового экстракта и породы (Западная Сибирь, площадь Коллективная, J_3 , баженовская свита)

а — ГЭ_о, б — ГЭ_ф

скорее всего связано с высоким содержанием в них легкокипящих углеводородов. В эксперименте это подтверждается относительной обедненностью легким изотопом фракции ГЭ_ф (представленной наиболее легкокипящими углеводородами) по сравнению с газовым экстрактом в целом (образец с площади Коллективная). Но по сравнению с общим битумоидом (закрытых пор) эта фракция характеризуется пониженными, а не повышенными значениями $\delta^{13}C$.

Соотношение пристана и фитана (П/Ф) в газовом экстракте фактически то же, что и в остаточном битумоиде. Следовательно, растворение в газе не приводит, как и в случае изотопного состава, к заметному изменению соотношения этих изопреноидов. Однако в экстракте на фильтре (ГЭ_ф) величина П/Ф оказалась увеличенной (образец с площади Коллективная) с 1,23 до 2,2. В том же направлении произошло увеличение отношения $n-C_{17}/n-C_{18}$ (с 0,94 до 1,70), что позволяет предполагать существование какой-то формы фракционирования углеводородов в процессе их конденсации из газовой фазы.

Известно, что в некоторых конденсатных нефтях наблюдаются исключительно высокие значения отношения П/Ф [5—8] (достигающие 10—20 [9]). Эксперименты показали [10—12], что термальный метаморфизм нефтей и органического вещества пород не приводит к заметному изменению этого соотношения. Возможно, повышенное отношение П/Ф частично связано с механизмом конденсации из газового раствора. Как видно из рисунка, резкий спад кривой распределения алканов во фракции ГЭ_ф приходится на диапазон C₁₇—C₂₀. Если высокие отношения П/Ф в природных углеводородах имеют такое происхождение, то они должны сопровождаться повышенными значениями $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{18}$. Помимо этого повышенные величины П/Ф могут быть обусловлены гумусовым характером органического вещества [13]. Наконец, возможно, высокие значения величины П/Ф являются особенностью ранних газоконденсатов, которые в отличие от обычных конденсатов, формирующихся на поздних стадиях катагенеза органического вещества и в процессе метанизации нефтей, могут возникать при обильном газовыделении еще на сравнительно ранней стадии катагенеза органического вещества гумусового типа. Возможный механизм возникновения при этом высоких значений П/Ф мы обсудим в другой работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белецкая С. Н., Сергеев Л. И., Басукова Л. П. В кн.: Накопление и преобразование сидекацитов. М.: Наука, 1979, с. 153.
2. Галимов Э. М., Кодина Л. А. Исследование органического вещества и газов в осадочных толщах дна Мирового океана М.: Наука, 1982. 228 с.
3. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
4. Chung H. M., Brand S. W., Grizzle P. L. Geochim. et cosmochim. acta, 1981, v. 45, № 10, p. 1803.
5. Богомолов А. И., Степина Л. Ф., Анкудинова В. П., Кордус В. П. Тр. ВНИГРИ. Л., 1975, вып. 371, с. 11.
6. Солодков В. К., Драгунская В. С., Калиянов В. Ф. Нефтехимия, 1975, т. 15, № 1, с. 3.
7. Темяко М. Б., Степина Л. Ф., Гурко Н. Н., Галишев М. Л. В кн.: Генетическая классификация нефтей, газов и РОВ пород. Л.: ВНИГРИ, 1981, с. 111.
8. Connan J., Cassou A. M. Geochim. et cosmochim. acta, 1980, v. 44, p. 1.
9. Нестеров И. И., Гончаров И. В. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 1, с. 215.
10. Нестеров И. И., Гончаров И. В. Тюмень, 1982, вып. 54, с. 11.
11. Ильинская В. В. Геология нефти и газа, 1980, № 2, с. 39.
12. Фрик М. Г. Геохимия углеводородов нефти в связи с перспективами нефтеносности Прикамья: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. геол.-мин. наук. М., ГЕОХИ АН СССР, 1984. 27 с.
13. Brooks J. D., Gould K., Smith J. W. Nature, 1969, v. 222, № 5130, p. 257.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва

Поступила в редакцию
18.V.1984

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский геологоразведочный институт, Ленинград