

УДК 665.613.2

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

© 2015 г. Г. В. Романов, Т. Н. Юсупова, Ю. М. Ганеева, Е. Е. Барская, А. Г. Романов¹

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН

¹*ЗАО “Самара-Нафта”*

E-mail: yusupova@iopc.ru

Поступила в редакцию 28.10.2014 г.

С целью определения основных характеристик состава и свойств проведено комплексное аналитическое исследование 30 проб нефтей месторождений северной, центральной и южной зон Самарской обл. из отложений девона (ДШ, Д1, Д3бр, Дл, Д3lv) и карбона (А4, Б2, В1, В3). Результаты комплексного исследования состава и свойств нефтей позволяют заключить, что нефти месторождений северной зоны Самарской обл. значительно отличаются от нефтей месторождений южной и центральной зон. Определено, что основным фактором, определяющим формирование физико-химических свойств нефтей северной зоны, является содержание в них высокомолекулярных парафинов и асфальтенов, тогда как для нефтей южной зоны таким фактором является содержание в них высокомолекулярных парафинов. Методом кластерного анализа нефти южных месторождений Самарской области разделены на 3 группы.

Ключевые слова: нефти Самарской обл., химический состав нефтей, свойства нефтей.

DOI: 10.7868/S0028242115030119

В настоящее время в Самарской области добывается ок. 3% всей российской нефти, открыто более 380 месторождений, из которых свыше 150 эксплуатируются. Дальнейшие перспективы развития нефтяного комплекса региона связаны с продолжением эксплуатации уже известных месторождений, а также с поиском и введением в эксплуатацию более мелких залежей, особенно на относительно слабоизученном юге области. Исследование состава и свойств нефтей недавно открытых залежей актуально с точки зрения рациональной эксплуатации месторождений.

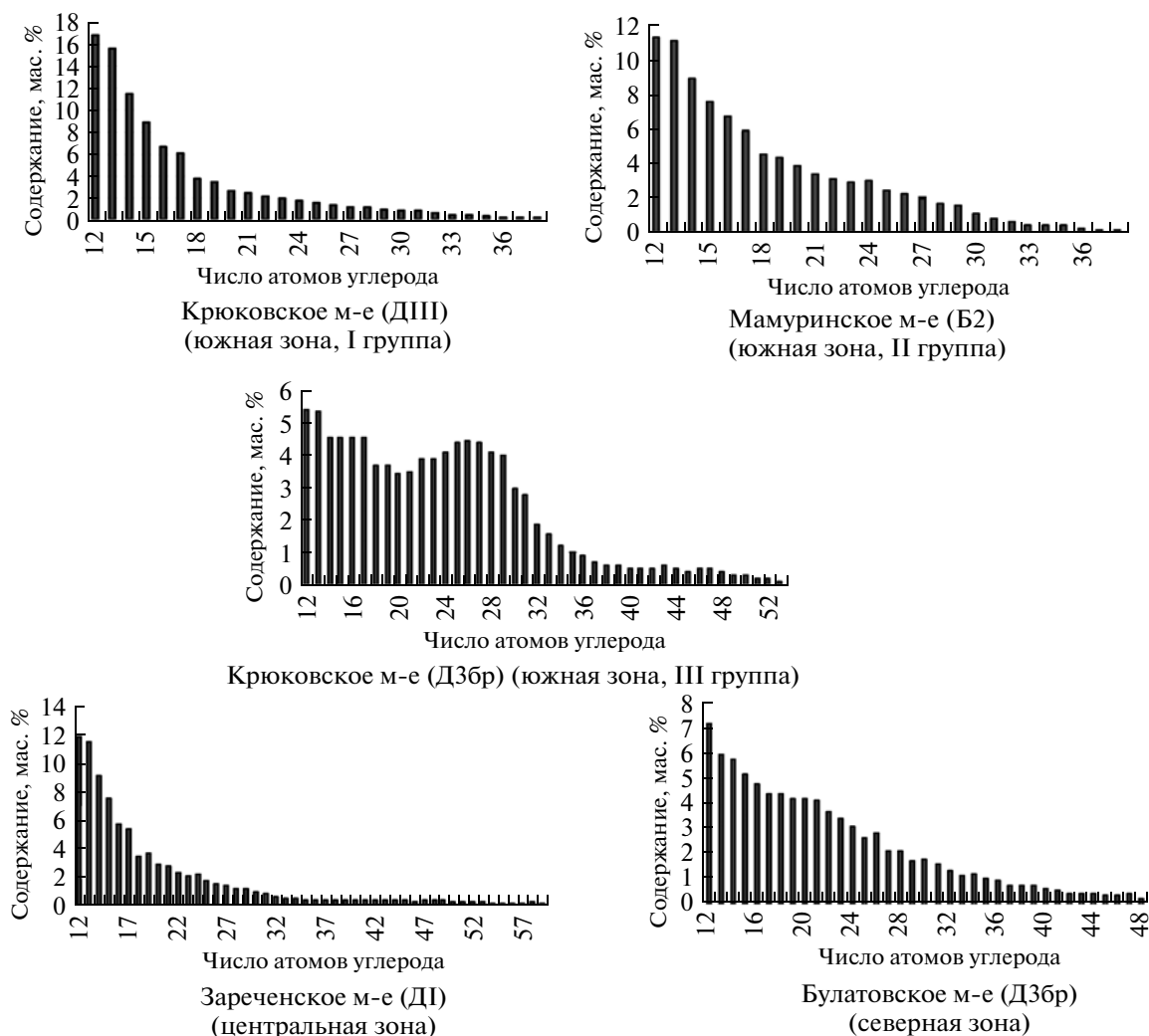
Многообразие нефтей по химическому составу и физико-химическим свойствам обусловлено не только составом исходного органического вещества (ОВ), но и влиянием на уже сформировавшуюся залежь изменений температуры, давления, гидродинамических процессов, миграции, окисления и др. Изучению факторов, влияющих на состав и свойства нефтяных флюидов, посвящены работы многих зарубежных и отечественных исследователей [1–5]. Динамика изменения состава и свойств нефтей в ходе разработки определяется также физико-химическими процессами в пласте, инициированными условиями эксплуатации. В работе [5] предложен методологический подход типизации нефтей, добываемых на поздней стадии разработки Ромашкинского ме-

сторождения, по химическому составу и физико-химическим свойствам.

В данной работе выработанная методика применена для типизации нефтей месторождений на начальном этапе разработки. С этой целью проведено комплексное аналитическое исследование 30 проб нефтей месторождений южной, центральной и северной зон Самарской обл. из отложений девона (ДШ, Д1, Д3бр, Дл, Д3lv) и карбона (А4, Б2, В1, В3). По содержанию твердых парафинов (от 6 до 33 мас. %) все исследованные нефти относятся к классу парафинистых и высокопарафинистых. Определены физико-химические свойства нефтей (плотность, вязкость) и компонентный состав (содержание бензиновых фракций, масел, смол, асфальтенов) (табл. 1). Методом ГЖХ изучено молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в нефтях (рисунок); с использованием ЭПР-спектроскопии [6] определено содержание парамагнитных центров стабильных радикалов углерода (ССР) и ванадилпорфириновых комплексов (ВК) (табл. 2). Методом термического анализа охарактеризован фракционный состав нефтей и определено содержание воды (табл. 2) – определены показатель фракционного состава *F*, характеризующий долю легких и средних фракций относительно тяжелых, и показатель *P*, отражающий массовую долю периферийных заместителей в

Таблица 1. Физико-химические свойства и компонентный состав нефтей месторождений Самарской области

Зона	Месторождение	Пласт	№ скв.	Вязкость, 20°С, мм ² /с	Плотность, г/см ³	Бензиновая фракция, мас. %	Масла, мас. %	Смолы, мас. %		Асфальтены, мас. %
								бензольные	спиртобензольные	
Южная	Верхне-Гайское	ДЗбр	43	11.6	0.8535	21.2	63.7	9.7	2.8	2.6
	Верхне-Гайское	В1	89	23.6	0.8550	16.8	65.6	10.6	2.8	4.2
	Западно-Пиненковское	Б2	10	4.2	0.8111	32.6	61.3	4.9	0.7	0.5
	Западно-Пиненковское	В3	30	7.0	0.8305	24.4	65.8	7.0	1.9	0.9
	Западно-Пиненковское	В1	80	3.9	0.8040	34.8	61.1	3.2	0.8	0.1
	Западно-Пиненковское	Дл	81	3.8	0.7954	35.3	60.4	3.5	0.8	следы
	Крюковское	А4	50	2.9	0.7918	38.8	56.9	3.5	0.7	0.1
	Крюковское	ДПП	51	3.8	0.8024	36.7	58.9	3.7	0.7	следы
	Крюковское	ДПП	55	3.7	0.8090	32.2	63.6	3.3	0.8	0.1
	Крюковское	ДЗбр	56	185.3	0.8871	17.5	68.2	10.5	3.5	0.3
	Мамуринское	ДЗбр	21	18.5 (50°С)	0.8744	12.4	80.8	2.2	3.6	1.0
	Мамуринское	Б2	29	7.6	0.8388	21.3	68.7	6.3	1.9	1.8
	Мамуринское	В1	40	6.1	0.8272	23.7	68.1	4.6	1.8	1.8
	Малочерниговское	А4	2	6.7	0.8193	21.3	74.9	2.8	0.9	0.1
	Шаболовское	Д1	12	5.9	0.8117	33.2	61.1	4.4	1.1	0.2
Шапкинское	Б2	1	3.4	0.8067	37.8	57.6	3.8	0.7	0.1	
Центральная	Зареченское	Д1	111	4.9	0.8066	32.5	60.1	5.3	2.0	0.1
	Зареченское	ДПП	112	6.6	0.8264	23.1	68.6	6.0	1.5	0.8
	Зареченское	ДПП	115	6.2	0.8312	22.6	69.7	5.2	2.2	0.3
	Жихаревское	Д1	200	17.0	0.8626	18.4	66.4	11.9	2.6	0.7
Северная	Булатовское	ДЗбр (риф)	226	531.5	0.9424	8.8	49.5	25.8	6.5	9.4
	Булатовское	Дл (риф)	301	674.4	0.9417	8.2	49.1	27.7	6.8	8.2
	Булатовское	Д31v (риф)	340	445.9	0.9390	7.9	54.2	23.9	5.9	8.1
	Булатовское	ДЗбр (риф)	352	754.9	0.9474	8.4	51.0	24.6	7.3	8.7
	Булатовское	Б2	411	366.1	0.9274	6.2	58.2	25.2	7.3	3.1
	Казаковское	Б2	400Г	453.1	0.9352	7.5	54.6	24.7	7.3	5.9
	Лапинское	В1	5	103.6	0.8932	11.5	60.4	22.3	4.6	1.2
	Погрузное	Б0'	1	774.4	0.8744	9.7	42.5	27.1	7.3	13.4
	Казаковское		400	833.5	0.9338	8.5	46.7	31.1	9.6	4.1
	Гатарское	В1	1	433.4	0.9790	3.6	54.9	20.5	6.2	14.8



Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов характерных нефтей месторождений Самарской области.

конденсированных ароматических структурах средней молекулы нефти [7] или наличие высокомолекулярных парафиновых углеводородов [8].

В геохимии для определения закономерностей изменения состава и свойств нефтей широко применяются различные методы статистического анализа, в частности факторный и кластерный анализы [9]. Статистически значимо исследованные образцы разделяются на три основные выборки, совпадающие также и с географическим расположением исследованных залежей, — нефти, отобранные на севере, в центре и нефти на юге Самарской обл.

Анализ характеристик состава и свойств нефтей месторождений южной зоны Самарской области. С целью выявления основных параметров состава нефтей месторождений южной части Самарской области, определяющих их физико-химические свойства, проведен факторный анализ взаимосвязей определенных характеристик. Установле-

но, что плотность (и вязкость незначимо) увеличивается при уменьшении содержания в нефти бензинов, легких и средних фракций, низкомолекулярных алканов относительно тяжелых гомологов, в большей степени нормальных, а также при увеличении содержания смол, особенно спиртобензолных. Содержание асфальтенов значимого влияния на формирование физико-химических свойств нефтей не оказывает. Увеличение показателя термического анализа Р связано с увеличением содержания в нефтях высокомолекулярных парафиновых углеводородов.

Свойства и характеристики состава нефтей юга области довольно разнообразны. Методом кластерного анализа нефти южной зоны Самарской области разделены на 3 основные группы.

В первую группу входят самые легкие нефти, отобранные с месторождений: Западно-Пиненковское (В1, Дл), Крюковское (А4, ДП), Шапкинское (Б2), характеризующиеся самыми низкими

Таблица 2. Данные термического анализа и ЭПР спектроскопии проб нефтей месторождений Самарской области

Зона	Месторождение	Пласт	№ скв.	Данные термического анализа			Данные ЭПР спектроскопии	
				F	P	H ₂ O, %	содержание ($n \times 10^{16}$), сп/см ³	
							ВК	ССР
Южная	Верхне-Гайское	ДЗбр	43	2.7	1.0	—	3–4	5101
	Верхне-Гайское	В1	89	2.8	1.1	—	107	4111
	Западно-Пиненковское	Б2	10	5.6	0.6	—	10	2070
	Западно-Пиненковское	В3	30	4.4	0.8	—	20	3201
	Западно-Пиненковское	В1	80	8.1	0.7	—	5–6	1142
	Западно-Пиненковское	Дл	81	9.0	0.6	—	5–6	245
	Крюковское	А4	50	7.8	1.2	—	10	326
	Крюковское	ДШ	51	7.2	0.8	—	3–4	242
	Крюковское	ДШ	55	7.5	0.5	—	1	206
	Крюковское	ДЗбр	56	1.3	2.3	22.0	—	—
	Мамуринское	ДЗбр	21	1.7	1.9	16.9	—	—
	Мамуринское	Б2	29	4.0	0.7	—	20	2888
	Мамуринское	В1	40	4.9	0.9	—	—	—
	Малочерниговское	А4	2	5.5	0.9	—	10	367
	Шаболовское	Д1	12	5.9	0.7	—	5–6	1054
Шапкинское	Б2	1	7.9	0.6	—	3–4	624	
Центральная	Зареченское	Д1	111	6.5	0.5	—	27	1023
	Зареченское	ДШ	112	5.6	0.6	—	20	1555
	Зареченское	ДШ	115	6.0	0.3	—	20	1642
	Жихаревское	Д1	200	2.8	1.0	—	346	3271
Северная	Булатовское	ДЗбр (риф)	226	0.9	1.5	—	—	—
	Булатовское	Дл (риф)	301	0.9	1.5	—	4209	1802
	Булатовское	Д31v(риф)	340	0.9	1.4	—	—	—
	Булатовское	ДЗбр (риф)	352	0.9	1.4	—	4506	1953
	Булатовское	Б2	411	1.0	1.5	—	3974	1450
	Казаковское	Б2	400Г	0.9	1.5	—	4145	1485
	Лапинское	В1	5	1.4	1.4	—	1885	965
	Погрузное	Б0'	1	0.7	1.2	20.6	—	—
	Казаковское		400	0.8	1.6	3.0	3893	1742
	Гатарское	В1	1	0.9	1.2	7.4	—	—

значениями плотности (0.7918–0.8090 г/см³) и вязкости (2.9–3.8 сСт), содержания смол (4.0–4.5%), особенно асфальтенов (0.1–0.3%), и самыми высокими значениями содержания бензинов (34.8–38.8%), низкомолекулярных нормальных парафиновых углеводородов относительно тяжелых гомологов (табл. 1, рисунок). Для нефтей первой группы характерны также и самые низкие значения кон-

центрации парамагнитных центров ССР и ВК в пределах от 206 до 1142×10^{-16} сп/см³ и от 1 до $(5–6) \times 10^{-16}$ сп/см³ соответственно (табл. 2).

Взаимосвязь характеристик состава самых легких нефтей свидетельствует о катагенном изменении их состава, которое сопровождается уменьшением плотности, содержания смолисто-

асфальтеновых веществ и увеличением доли низкомолекулярных парафиновых углеводородов.

Во вторую группу входят нефти, добываемые из отложений карбона, отобранные с месторождений: Западно-Пиненковское (Б2, В3), Мамуринское (Б2, В1), Малочерниговское (А4), Шаболовское (Д1). Состав этих нефтей отличается от состава нефтей 1 группы повышенными значениями плотности (0.8111–0.8388 г/см³) и вязкости (4.2–7.6 сСт), содержания масел (61.1–74.9%), смолисто-асфальтеновых веществ (в среднем 7.3%), а также пониженными значениями содержания бензинов (в среднем 26%), легких парафиновых углеводородов относительно тяжелых гомологов как нормальных, так и изопреноидных (табл. 1, рисунок), и несколько большими концентрациями парамагнитных центров как ССР, так и ВК (табл. 2).

Сопоставительный анализ изменения характеристик состава и свойств нефтей 1 и 2 групп с учетом геологической привязки проб нефтей по эксплуатационным пластам, а также с учетом изменения концентрации ванадилсодержащих соединений (увеличение в нефтях карбона) позволяет сделать предположения относительно преобразования состава нефтей, а именно:

– состав нефтей Западно-Пиненковского месторождения (пласт В1) и Шапкинского месторождения (пласт Б2) преобразован вследствие потери при фильтрации смолисто-асфальтеновых веществ;

– состав нефти Шаболовского месторождения (пласт Д1) обеднен легкими и средними фракциями в результате предпочтительной первичной фильтрации более подвижной и более легкой нефти.

Нефти третьей группы, отобранные с месторождений: Верхне-Гайское (Д3бр, В1), Мамуринское (Д3бр), Крюковское (Д3бр) – самые тяжелые среди нефтей месторождений южной зоны Самарской области. Для них характерны самые высокие значения плотности (0.8535–0.8871 г/см³) и вязкости (11.6–185.3 сСт), высокое содержание тяжелых фракций (низкие значения F , табл. 2), в компонентном составе – самое низкое содержание бензиновых фракций (в среднем 17%) (табл. 1), в углеводородном составе – наличие высокомолекулярных n -алканов с числом атомов углерода 48–54 (рисунок). Для этих нефтей месторождений южной зоны характерны самые высокие концентрации смолисто-асфальтеновых веществ (в среднем 13.5%) и ССР (до 5101×10^{-16} сп/см³). Можно предположить для этой группы нефтей механизм термобарической дифференциации (зона разгрузки) в результате изменения температуры и давления и проявляющейся в фазовых переходах (дегазация нефти, выпадение твердой фазы и т.д.) [10].

Анализ характеристик состава и свойств нефтей месторождений центральной зоны Самарской области. Для исследования были представлены 3 пробы из девонских отложений (Д1, Д1П) Зареченского месторождения и 1 проба из девонских отложений Жихаревского месторождения. Вследствие малого числа проб статистическую обработку данных методами кластерного и факторного анализов провести было невозможно. От нефтей девонских отложений первых двух кластеров южной части Самарской обл. нефти девонских отложений центральной части отличаются несколько повышенными значениями плотности (0.8317) и вязкости (8.7 сСт), пониженным содержанием легких и средних фракций (более низкие значения показателя F), бензинов (24.2%), наличием в составе парафиновых углеводородов высокомолекулярных n -алканов с числом атомов углерода >52 (рисунок). Компонентный состав этих нефтей отличается также большим содержанием масел (66.2 мас. %) и смолисто-асфальтеновых компонентов (9.7 мас. %). По содержанию соединений с ванадиловыми комплексами эти нефти близки к нефтям из отложений карбона южной зоны. Таким образом, девонские нефти центральной зоны являются более тяжелыми за счет большего содержания в них высокомолекулярных парафинов, смол и асфальтенов.

Анализ взаимосвязей характеристик физико-химических свойств и химического состава нефтей месторождений северной зоны Самарской области. Для исследования отобраны нефти с месторождений Казаковское (Б2), Лапинское (В1), Булатовское (Б2, Д3Бр, Дл, Д3lv), Погрузное (Б0). Нефти месторождений северной зоны Самарской области значительно отличаются от нефтей месторождений южной и центральной зон. В них больше смол (в среднем 32.7 мас. %) и асфальтенов (в среднем 8.4 мас. %), ванадилсодержащих соединений (ок. 4000×10^{-16} сп/см³), меньше бензиновых фракций (в среднем 7.6%), легких углеводородов как нормального, так и изопреноидного строения (табл. 1, 2, рис. 1). В соответствии с составом эти нефти обладают высокими плотностью (в среднем 0.9356 г/см³) и вязкостью (в среднем 585.2 сСт). Из нефтей месторождений северной зоны резко выделяется нефть Лапинского месторождения, добываемая из пласта В1. Значительно меньшие значения плотности (0.8744) и вязкости (103.6 сСт) лапинской нефти обусловлены меньшими концентрациями смол (26.9%) и асфальтенов (1.2%). Облегчение состава этой нефти может быть обусловлено выпадением смол и асфальтенов в пласте или призабойной зоне. Возможно и другое объяснение этого факта. Ниже по разрезу расположена залежь аномально вязкой нефти (>1500 мПа с) в фаменском рифовом резервуаре. Вероятно, из-за несовершенства покрывки произошла эмиграция легких углеводо-

родов из фаменского резервуара в турнейский и, соответственно, облегчение нефти пласта В1.

Все характеристики состава и свойств нефтей северной зоны Самарской обл. обработаны методом факторного анализа. Согласно основному фактору вязкость нефтей (плотность незначимо) уменьшается при увеличении содержания в их составе легких и средних фракций, масел и легких углеводородов относительно их высокомолекулярных гомологов как нормального, так и изопреноидного строения, а также при уменьшении содержания в нефти асфальтенов.

В целом, при сравнении взаимосвязей характеристик состава и свойств согласно факторному анализу (по основному фактору) нефтей южной и северной зон Самарской области можно отметить следующее:

– для нефтей южной зоны в формировании физико-химических свойств большую роль среди тяжелых компонентов играют высокомолекулярные парафиновые углеводороды;

– для нефтей северной зоны – асфальтеновые компоненты и высокомолекулярные парафиновые углеводороды.

Полученные выводы находятся в соответствии с ранее опубликованными о типизации нефтей Самарской обл. по углеводородам-биомаркерам [11, 12], а различия связаны как с отличиями в исходном органическом веществе, так и вторичными процессами переформирования залежей.

Исследования проведены в рамках государственного контракта №КНЦ-615/2 с ЗАО “Самара-Нафта”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалева О.В. // Научно-технические проблемы разработки и обустройства нефтяных месторождений. Куйбышев, Тр. Гипровостокнефти. 1990. С. 103.
2. *Chuparova E., Philp R.P.* // Org. Geochem. 1998. V. 29. P. 449.
3. Петрова Л.М., Романов Г.В., Фосс Т.Р., Аббакумова Н.А., Хисамов Р.С., Файзуллин И.Н., Сулейманов А.Я. // Нефтяное хозяйство. 2004. № 7. С. 62.
4. Хисамов Р.С., Файзуллин И.Н., Шарафутдинов В.Ф., Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Фосс Т.Р., Сараев Д.В., Романов Г.В. // Нефтяное хозяйство. 2004. № 7. С. 55.
5. Юсупова Т.Н., Романов А.Г., Барская Е.Е., Ибатуллин Р.Р., Гордадзе Г.Н. // Нефтяное хозяйство. 2006. № 3. С. 38.
6. Юсупова Т.Н., Романов А.Г., Ганеева Ю.М., Фосс Т.Р., Охотникова Е.С., Борисов Д.Н., Якубов М.Р., Аббакумова Н.А., Петрова Л.М., Романов Г.В. // Химии нефти и газа: Материалы VII Международной конференции. Томск. 2009. С. 58.
7. Юсупова Т.Н., Петрова Л.М., Ганеева Ю.М., Лифанова Е.В., Романов Г.В. // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 4. С. 254 // Petrol. Chemistry. 1999. V. 39. № 4. P. 227.
8. Халикова Д.А., Тухватуллина А.З., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н. // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 5. С. 349.
9. Современные методы исследования нефтей: справочно-методическое пособие/ Под ред. А.М. Богомолова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. с. 270.
10. Бордовская М.В., Гаджи-Касумов А.С., Карцев А.А. Основы геохимии, геохимические методы поисков, разведки и контроля за разработкой месторождений нефти и газа. М.: Недра, 1989. с. 245.
11. Романов А.Г., Гордадзе Г.Н., Романов Г.В. // Нефть. Газ. Новации, 2010. № 2. С. 23.
12. Романов А.Г., Морозов О.Н., Гируц М.В., Тихомиров В.И., Гордадзе Г.Н. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 6. С. 424 // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 6. P. 412.