

УДК 665.6

И.В.ГОНЧАРОВ

ОБ ОЦЕНКЕ КАТАГЕНЕЗА НЕФТЕЙ

Рассмотрены существующие представления понятия «катагенез нефтей». Показано, что совершенно разные по механизму и разнесенные во времени и пространстве процессы могут формировать параметры, определяющие катагенез нефти. Сделан вывод о том, что основными среди них являются процесс стадийного разрушения и выделения флюидов из нефтематеринского ОВ и термокаталитические процессы преобразования уже образовавшейся нефти.

В работах [1, 2] на примере Западной Сибири и некоторых других регионов было показано, что многие, часто используемые критерии катагенеза на самом деле таковыми не являются или влияние на них других факторов значительно сильнее, чем катагенеза. Ярким примером тому является отношение пристана к фитану (п/ф).

Статистика по всем нефтям мира показывает, что легкие нефти и конденсаты имеют высокие отношения п/ф, а поскольку формирование таких нефтей и конденсатов всегда связывают с влиянием катагенеза, то это дало основание перенести действие катагенеза и на формирование отношения п/ф.

Поэтому мы были немало удивлены, когда, работая с нефтями алжирской Сахары, обнаружили устойчивую тенденцию не роста, а падения п/ф с увеличением пластовой температуры. Факт этот нельзя назвать случайным, поскольку параллельно с п/ф и температурой изменялись другие достаточно широко используемые критерии катагенеза. Например, в соответствии с требованиями термодинамики растет отношение м-/о-ксилолов, увеличивается доля низкомолекулярных триароматических стероидов ($C_{20} - C_{21}$), растет соотношение ди-/тритерпанов [3]. Естественно, возник вопрос – почему вопреки распространенному мнению п/ф с катагенезом не растет, а падает?

Анализ литературных данных по моделированию термического созревания ОВ ответа не дал. В многочисленных публикациях [4 – 6] было отмечено изменение п/ф в ходе прогресса ОВ, но результаты опытов были неоднозначны: в одних случаях п/ф росло, в других падало, а в третьих оставалось практически неизменным.

Попытка получить ответ на этот частный вопрос повлекла за собой необходимость глубже разобраться в целом, что такое катагенез нефтей. Однако при ближайшем рассмотрении оказалось, что термин этот довольно расплывчат и, совершенно естественно поэтому, что разные исследователи вкладывают в него неодинаковый смысл.

Обычно под катагенезом понимают изменение состава нефти в залежи или в рассеянном состоянии, обусловленное процессами термокаталитического превращения. В качестве критериев катагенеза используют различные соотношения, отражающие изменение изотопного, атомного, молекулярного или группового состава нефтей. Однако причиной различия состава нефтей разных залежей могут быть не только термокаталитические процессы. Из существующих на сегодня представлений следует, что совершенно разные по механизму, разнесенные во времени и пространстве процессы могут повлиять на состав нефти. Среди множества возможных факторов основными являются следующие:

- 1) различные фазы генерации нефти одним и тем же нефтематеринским веществом;
- 2) собственно термокаталитические процессы преобразования нефти (крекинг, изомеризация и т.д.);
- 3) различия в составе нефтематеринского вещества;
- 4) некаталитические процессы (миграция, биодеградация, водная промывка, процессы ретроградного испарения и конденсации).

Из них, вероятно, только первые два имеют непосредственное отношение к катагенезу, поскольку прямо зависят от температуры и связаны в первом случае с разрушением органического вещества, а во втором с преобразованием ранее образованной нефти.

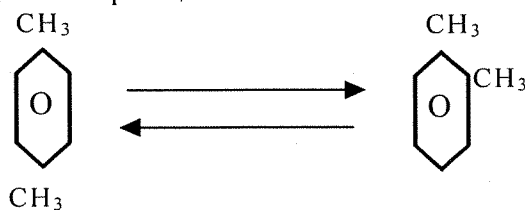
Процесс образования нефти из ОВ не происходит мгновенно, а растянут во времени. При этом соотношение отдельных образующихся во времени компонентов может быть постоянным, а может и изменяться. В случае, если нефтематеринское ОВ очень однородно в своем химическом составе (чего практически не бывает), то состав генерируемых им компонентов во времени также будет постоянным. Если же ОВ гетерогенно, то в каждый момент времени в определенной последовательности будут распадаться различные его составляющие и, естественно, при этом они будут генерировать нефть различного состава.

Помимо разных фаз генерации нефти из ОВ, соотношение различных соединений в ней может отражать течение всевозможных термokatалитических реакций, имеющих место уже после ее генерации (реакции изомеризации, крекинга, циклизации и т. д.). При этом рост некоего критерия катагенеза $K=A/B$ (где А и В параметры состава нефти) может быть следствием реализации с течением времени под влиянием температуры нескольких возможностей:

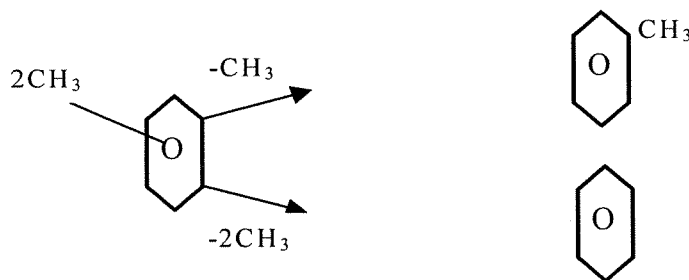
- А – растет интенсивно, изменяясь в широком диапазоне, а В, наоборот, уменьшается;
- А – интенсивно растет, а В остается неизменным;
- А – остается неизменным, а В уменьшается;
- А – интенсивно растет, а В тоже растет, но медленно;
- А и В уменьшаются, но при этом В уменьшается значительно быстрее.

Очевидно, что наиболее контрастно будет вести себя при катагенезе первый случай, а два последних, наоборот, будут наименее чувствительны.

Например, в качестве критерия катагенеза часто используется отношение м-/о-ксилолов, то есть рассматривается реакция изомеризации:

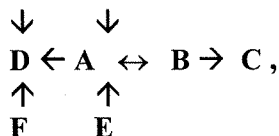


Но, помимо взаимных переходов, м- и о-ксилолы могут за счет реакций деалкилирования превращаться в толуол и бензол:



В свою очередь, м- и о-ксилолы могут образовываться не только за счет распада керогена, но также и за счет деструкции высших ароматических углеводородов, а также смол и асфальтенов, имеющих в своем составе ароматические фрагменты. В общем виде это можно представить в виде следующей схемы:

Нефтематеринское ОВ



то есть, в принципе, А и В образуются из ОВ, но в то же время могут переходить друг в друга, образовываться из Е и F, а также превращаться в С и D. При этом возможны несколько случаев.

Случай первый. Нефть находится в залежи и нет новых поступлений в залежь, так как она изолирована, либо нефтематеринское ОВ полностью исчерпало свой генерационный потенциал. В этом случае, если отсутствуют реакции $A \rightarrow B$; $A \rightarrow D$; $B \rightarrow C$, $E \rightarrow B$; $F \rightarrow A$ (или скорости их настолько малы, что ими можно пренебречь*), то соотношение A/B отражает катагенез ОВ на время генерации нефти. Следовательно, если иметь в составе нефти такой параметр, то по нему можно отнести ту или иную залежь к определенной фазе генерации нефти из ОВ. Если же возможны взаимопревращения между A , B , C , D , E , F , то их совокупность, выраженная в виде отношения A/B , будет в чистом виде отражать катагенез нефти в залежи.

Случай второй. Нефть находится в залежи и возможен подток новообразованной нефти из нефтематеринских пород. В этом случае, при отсутствии реакций между A , B , C , D , E , F (или когда ими можно пренебречь) и при условии гетерогенности нефтематеринского ОВ, за счет разного A/B в порциях нефти разных стадий генерации, можно проследить этапность заполнения ловушки (или ловушек).

Это один из наиболее интересных и важных случаев. Его проявление мы наблюдали на примере пласта Ю₁ Сев. Варьеганского месторождения, а также пласта БС₁₀ Федоровского месторождения. Так, в пределах пласта БС₁₀ с востока на запад наблюдается отчетливое изменение K_i . Еще более контрастно поведение отношения п/ф – одного из наиболее стабильных параметров углеводородного состава. Обычно его колебание в пределах залежи не превышает 20%. Однако иногда оно изменяется почти на порядок. Так, в залежи пласта Ю₁ Харампурского месторождения Западной Сибири п/ф изменяется от 1.0 до > 15. Такой огромный разброс значений может отражать только стадийность заполнения ловушки по мере того, как в разное время вступали в фазу генерации резко отличные в фаціальном отношении нефтематеринские породы.

Также удалось обнаружить значительные изменения в молекулярном составе нефтей и конденсатов в пределах нефтегазоконденсатного месторождения Алжира Н.Р¹mel. Колебания эти не так велики, как в случае Харампурского месторождения, поскольку нефтематеринские породы значительно более однородны в своем составе. По нашему мнению, в данном случае изменения состава нефтей и конденсатов отражают состав разных фаз генерации по-видимому одного и того же нефтематеринского ОВ.

В том случае, когда A/B еще зависит от реакций между C , D , E , F , его поведение во времени будет отражать влияние двух совершенно разных процессов – разрушения ОВ (то есть генерации нефти) и превращений в залежи. В таком случае использование A/B в качестве критерия катагенеза нецелесообразно.

Случай третий. Нефть находится в рассеянном состоянии в нефтематеринских отложениях. В этом случае также возможно несколько вариантов. В зависимости от того, насколько затруднена эмиграция из нефтематеринской породы в коллектор и какого типа преобладает поровая система (открытые, закрытые поры, трещины, каверны и т. д.), в экстракте в одном случае могут преобладать компоненты первой фазы генерации нефти, в другом – последней, а в третьем это будет сумма. Учет этого обстоятельства позволяет понять, почему из однородной в фаціальном отношении толщи могут быть получены экстракты различного состава.

Типичным примером из практической геохимии может служить поведение

$$K_i = \frac{(\text{пристан} + \text{фитан})}{n - C_{17} - n - C_{18}}$$

в экстрактах, когда близкие в фаціальном отношении породы при одном и том же уровне тер-

* В одном случае той либо иной реакцией можно пренебречь, а в другом нет. Например, если температура в залежи намного ниже, чем в нефтематеринских отложениях, то превращением в залежи можно пренебречь. И наоборот, если залежь в горячей зоне активно погружается, тогда нет. Кроме того, при одной и той же температуре залежи в разных залежах может быть разный минералогический состав пород, обладающих разной каталитической активностью (песчаник, карбонат, заглинизированный песчаник и т. д.).

мальной зрелости имеют совершенно разные величины K_i . Часто этот факт объясняют влиянием загрязнения из бурового раствора, хотя это и не всегда оправдано.

Возможности современной аналитической химии в совокупности со средствами вычислительной техники позволяют в качестве критериев катагенеза опробовать практически неограниченное число соотношений индивидуальных соединений и их сочетаний. Поэтому вполне возможно, что проведя анализ поведения различных параметров состава в природных условиях, а также путем лабораторного моделирования с последующими термодинамическими и кинетическими расчетами, можно будет отыскать параметры, дифференцированно отражающие различные этапы сложного и многостадийного процесса образования, преобразования и разрушения нефти. Эти параметры можно сравнить с термометрами различной точности, с различными шкалами и работающими в разных температурных диапазонах. Может случиться так, что одни параметры будут показывать очень высокий катагенез (будут зашкаливать), а другие, наоборот, давать очень низкую зрелость. Подобно тому, как нельзя медицинским термометром измерить температуру закипающей воды, равно так и термометром со шкалой на 500°C сложно точно определить разницу температуры больного и здорового человека. Причина в том, что химические реакции, лежащие в основе этих критериев, протекают с различной скоростью, которая определяется термической эволюцией осадочного бассейна.

Учет этого положения позволяет понять, почему одни и те же параметры катагенеза хорошо работают в одних регионах и совершенно не чувствительны в других: в одних они уже «зашкаливают», в других еще не «чувствуют» катагенного воздействия и только в третьих, где степень термического воздействия совпадает со «шкалой», критерий «работает». К сожалению, «рабочие шкалы» для большинства используемых сегодня критериев не установлены. Одним из таких немногих исключений является взаимоотношение среди C_{29} и C_{30} гопанов. Было показано [7], что отношение C_{30} гопана к сумме моретана и C_{30} гопана, а также C_{29} гопана к сумме норморетана и C_{29} гопана может служить критерием катагенеза при низких его значениях. В очень незрелых породах эти отношения находятся на уровне 0.5. Они достигают равновесного значения (0.95) в самом начале реализации нефтяного потенциала ОВ (примерно на уровне $R_0 = 0.6\%$). Естественно, более поздний, сколь угодно большой катагенез на величине этого отношения не сказывается.

Описанное поведение параметров, однако, несколько идеализировано. В реальных условиях трудно найти такие параметры, которые отражали бы только течение катагенных процессов. На соотношение тех или иных компонентов может накладываться фациальная неоднородность. Подчас влияние этого фактора может в несколько раз перекрывать действие катагенеза. Например, уже вышерассмотренное отношение м-/о-кисилолов за счет катагенеза (на примере Алжира) изменяется в 2 – 3 раза, а за счет фациальной неоднородности почти в 10 раз (на примере Западной Сибири). Влияние катагенеза может быть также осложнено воздействием биодегградации, миграции, конденсатообразования. Поэтому, прежде чем использовать тот или иной параметр катагенеза, необходимо убедиться в его «чистоте».

В табл. 1 приведены некоторые часто употребляемые критерии катагенеза и сделана попытка оценить влияние на них других факторов.

О влиянии различных факторов на тот или иной параметр в литературе существуют прямо противоположные точки зрения. Поэтому представленная здесь таблица в значительной мере субъективна. Практически любое положение в ней может быть оспорено. Таблица составлена главным образом на основании личного опыта автора при работе с геохимическим материалом по различным нефтегазоносным бассейнам, а также на основании критического осмысления литературных данных.

Таблица 1

Подверженность влиянию различных факторов некоторых критериев катагенеза

Критерий	Факторы			
	Тип ОВ	Миграция	Гипергенез	Ретропроцессы
Бензины				
м-/о-ксилолы	++	-	-	-
н-/изоалканы	+	-	++	+
Σкс./этилбензолы	++	-	++	-
парафины/нафтены	++	-	++	+
Алканы				
п/ф	++	-	-	-
Ki	+	-	++	-
неч./чет.	+	-	-	-
высш./низш. алканы	+	+	++	++
Биомаркеры				
20S/20R	0	-	-	-
морет. индекс	0	-	-	-
ди/тритерпаны	0	-	-	-
Гетеросоединения				
S/N	++	+	-	+
асфальтены/смолы	+	+	+	+
V/Ni	++	+	+	+
порфирины	+	+	+	+
Изотопия				
H	+	0	0	0
C	+	+	+	+
S (NO)	+	0	0	0

Примечание: + – зависит; - – не зависит; 0 – не ясно.

Возвращаясь к вопросу о причинах уменьшения п/ф с ростом катагенеза и противоречивого поведения этого отношения в модельных экспериментах, мы пришли к выводу, что основной причиной являются разные типы ОВ, с которым авторы имели дело. Но поскольку ОВ гетерогенно, то в нем присутствует некоторая часть слабоизмененной исходной биомассы, другая часть сложена продуктами седиментогенеза (аэробное окисление), третья часть – продуктами диагенетической трансформации (анаэробное окисление), где велика доля некромы бактерий. Кроме того, в зависимости от степени дисперсности ОВ от соотношения его с неорганической составляющей существенно меняется его физическая структура, его каркас. Это сказывается на соотношении углеводородных фрагментов в составе керогена, связанных химическими связями (С-С, С-О, С-S) и «уловленными» кластерной системой керогена за счет физических, а не химических сил (путем многоточечной сорбции). Вероятно, каждая из этих групп имеет свои особенности состава. В зависимости от того, какая из этих групп будет преобладать в составе керогена, таков и будет состав генерируемой им нефти в целом, а также соотношение и последовательность выхода порций нефти из керогена (табл. 2 и 3).

Таблица 2

**Общее содержание кислорода и его распределение по функциональным группам
в различных типах керогенов [8]**

Тип керогена	Общее содержание кислорода, % мас.	Распределение кислорода по функциональным группам:			
		> CO	- COOH	- COOR	прочие
I	4.6	+	+	+++	+
II	10.3	+	+	++	+
III	27.5	+	+	-	+++

Примечание: +++ – много; + – присутствует; - – отсутствует.

Таблица 3

Основные составляющие (керогена в порядке выхода в нефтяную фазу)

Группа	Форма нахождения в керогене	Происхождение
1	Уловленные (сорбированные) углеводороды	Вероятно, это продукты раннедиагенетического восстановления. Из матрицы керогена уходят первыми
2	Углеводородные фрагменты, связанные в виде сложноэфирных группировок и входящие в состав полисульфидов	Вероятно, это продукты седименто- и диагенеза, а также фрагменты липидных оболочек бактерий. Формируются в резко-восстановительной обстановке осадконакопления
3	Углеводородные фрагменты, связанные через простые эфиры, сульфиды и пр.	Продукты окислительной деградации исходной биомассы. Представляют собой наиболее устойчивую к разрушению ее часть. Формируются в слабовосстановительной обстановке осадконакопления

Табл. 2 красноречиво иллюстрирует сказанное на примере кислородсодержащей составляющей керогена. Вероятно, похожая картина наблюдается и в распределении серосодержащей части керогена.

В табл. 3 сделана попытка разбить кероген на три основных его составляющие, способные на определенном этапе термической зрелости генерировать нефть. Из этой таблицы следует, что эти три составляющие имеют разное происхождение, то есть внедряются в структуру керогена, как природного геополимера и слагают ее на разных этапах, разнесенных во времени, и имеют различных предшественников. Совершенно естественно, что и состав углеводородных фрагментов этих составляющих также должен отличаться.

Подход с этих позиций позволяет понять наблюдавшиеся экспериментальные данные различных авторов, а также феномен Алжира, где нам впервые удалось обнаружить обратную связь п/ф с глубиной и пластовой температурой. Источником основной части нефтей алжирской Сахары явилась мощная монофациальная толща силура. Здесь природа поставила своеобразный «чистый эксперимент», поместив нефтематеринскую толщу на глубину от 4.5 до 1.5 км с R_0 от 0.7 до 1.5 и выше. Поэтому залежи нефти, ассоциированные с этим ОВ, отражают его катагенез, вернее, этапность разрушения (с высвобождением нефти) трех его основных составляющих (табл. 3). Вероятно, это конкретное ОВ сложено таким образом, что при переходе от первой группы к третьей растет доля алкильных изопреноидных цепей, дающих при своем разрушении фитан, в силу чего отношение п/ф с ростом катагенеза падает.

Аналогичную картину мы наблюдали в модельных экспериментах, выполненных на образцах аргиллитов среднеюрского возраста, отобранных на Уренгое. В экстрактах, полученных путем исчерпывающей экстракции этого керна, было определено отношение п/ф, равное 6.3. После того,

как проэкстрагированный образец керн был нагрет при 320°C в течение 5 ч, то в экстракте новообразованных углеводов это отношение оказалось равным 1.1.

Иная картина наблюдалась на образцах баженовской свиты Салыма. Если в исходном экстракте отношение п/ф было 0.96, то после прогрева оно увеличилось до 2.5. Вероятно, такое поведение п/ф, отражающее этапность разрушения керогена, обусловлено строением его основных составляющих.

Таким образом, из всего рассмотренного следует, что под общим понятием «катагенез нефтей», отражающем влияние температуры на состав нефти, скрываются два совершенно различных процесса: процесс стадийного разрушения и выделения флюидов из нефтематеринского ОВ (процесс образования нефти) и термokatалитические процессы преобразования уже образовавшейся нефти. Влияние этапности разрушения нефтематеринского вещества и обусловленную этим неоднородность образующейся нефти, по нашему мнению, следует выделить в самостоятельный тип катагенеза, который мы назвали «донефтяным катагенезом». Неясны соотношения между ними и вклад в общий катагенез «донефтяного» и собственно нефтяного катагенеза.

Рассмотренный вопрос, однако, выходит за рамки чисто теоретических рассуждений. Правильное понимание природы катагенных явлений позволит более обоснованно решать многие вопросы практической геохимии, связанные с происхождением нефтей, формированием и разрушением их скоплений, а следовательно, с поиском новых месторождений нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончаров И.В., Лебедева Л.Н. // Геохимия. - 1984. - № 12. - С.1873.
2. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. - М.: Недра, 1987. - С.180.
3. Goncharov J., Hamel M., Bondjema A. Maturity and Geochemical Classification of Algerian Oils. Meeting on Organic Geochemistry. - Stavanger, 1993. - P.261.
4. Saxby J. Shibooka M. // Appl. Geochem. - 1986. - V.1. - №1. - P.25.
5. Григорьева Г.Ф., Фишбейн В.Ю. // Труды ЗапСибНИГНИ. - 1984. - Вып.191. - С.30.
6. Monthious M., Landais P., Durand B. // Org. Geochem. - 1986. - V.10. - P.299-311.
7. Bein A., Sofer Z. // AAPG. - 1987. - V.71. - №1. - P.65-75.
8. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. - М.: Мир, 1981. - С.501.