

УДК 547.91.553.98.041

О КЛАССИФИКАЦИИ НЕФТЕЙ. СЕРНИСТОСТЬ КАК ГЕНЕТИЧЕСКИЙ КЛАССИФИКАЦИОННЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

М. А. Лурье, Ф. К. Шмидт

Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия

Аннотация. Рассмотрены различные варианты классификации нефтей: технологические, химические, геохимические (генетические). Обсуждается пригодность тех или иных классификационных показателей (состав углеводородов, фракционный состав нефти, количество асфальтосмолистых компонентов, серосодержание, металлоносность) для отнесения нефтей к различным химическим типам. Наличие устойчивых прямых связей концентрации серы в нефтях со многими их показателями позволяет считать сернистость показателем, имеющим, прежде всего, генетический характер.

Ключевые слова: состав нефтей; технологические, химические, генетические классификации

CLASSIFICATION OF OILS. SULFUR CONTENT AS GENETIC CLASSIFICATION SIGN

M. A. Lur'e, F. K. Shmidt

Irkutsk State University, Irkutsk, Russia

Abstract. In the article we considered the following variants of oil classification: technological, chemical, and geochemical (genetic). Applicability of the classification indicators (hydrocarbon composition, fractional composition of oils, asphaltic-resinous components, sulfur content, metal content) is discussed to separate oils to different chemical types. Stable direct correlations between sulfur concentration in oils and diverse characteristics of oils allow to consider the sulfur content as an indicator of genetic nature.

Key words: oil composition; technological, chemical, and genetic characteristics

Необходимость классифицировать нефть обусловлена причинами как научного, так и практического характера, поэтому классификации должны быть по возможности рациональными, то есть отражать оба указанных аспекта. Трудности в создании классификации нефти связаны со сложностью и разнообразием ее состава (даже на разных скважинах одного месторождения), недостатком знаний о нефтегенезе, необходимостью выбора из множества различных показателей оптимального числа классификационных параметров, которые были бы максимально информативны, то есть содержали информацию об источниках нефтяного вещества, характере преобразований в процессе нефтегенеза и геохимическом типе образующейся нефти.

В настоящее время выделяют три группы классификаций: технологические, химические и геохимические (генетические). Подобное деление достаточно условно, поскольку две последние группы связаны друг с другом и могут служить некой основой для отнесения нефти к технологическим показателям (промышлен-

ным и товарным). Скопления нефти подразделяют по месту нахождения, делят на локальные и региональные [1]. Локальные — это залежи и месторождения, а совокупность залежей в пределах некоей площади образует месторождение. Выделяют светлые сорта и тяжелые [2]. В качестве имеющих прикладное (рыночное) значение используют также показатели по промышленной значимости [3], характеризующие нефть как сырье для производства тех или иных нефтепродуктов. Цель таких классификаций — выбор наиболее рациональной схемы переработки нефти и прогнозирования качества получаемых продуктов. Предложены классификации для узконаправленных характеристик нефти, например для выбора транспортных показателей [4].

Рассматриваемые в последние десятилетия различные химические классификации основаны на данных об углеводородном составе с учетом наличия в нефти неуглеводородных компонентов. Наиболее простая классификация предлагает следующее деление нефтей: по групповому углеводородному составу — метановые, нафтеновые и ароматические; по содержанию парафинов — малопарафиновые (< 1,5 %), парафиновые (1,51–6,0 %) и высокопарафиновые (> 6 %); по содержанию серы — малосернистые (до 0,5 %), сернистые (0,51–2,0 %) и высокосернистые (> 2,0 %) [2]. В соответствии с работой [5] углеводородный состав разделен на 3 класса (парафино-нафтеновая, нафтено-ароматическая и ароматическо-нафтеновая нефти), а каждый класс — на три группы с группообразующим признаком по выходу бензина. Предлагается в дополнение к этому подклассификация, параметрами которой служат массовое (в %) содержание алканов, циклоалканов и аренов (всего 16 типов). Одна из классификаций [6] предполагает наличие 6 классов нефтей (метановые, метано-нафтеновые, нафтеновые, нафтеново-метаново-ароматические, нафтеново-ароматические и ароматические). К этой классификации близка другая, в которой отсутствует ароматический тип, а граничные параметры указанных групп установлены с учетом количества серы [6]. Предложена также классификация по содержанию алканов (7 классов) с учетом еще 13 показателей [6]. Учитывая, что в нефтях имеются гибридные формы углеводородов, в работе [3] предлагается для выделения классов достаточно сложное правило: используя сочетания метано-, нафтено-, ароматико-, алкано-, циклоалкано-, арено-, метаново-, нафтеново- и т. д., выделить 19 подгрупп, разделяющихся еще на более мелкие единицы. Ал. А. Петровым [7] выявлен принцип типизации нефтей, основанный на распределении нормальных и изопреноидных алканов. В соответствии с этим нефти подразделяются на 2 большие группы (А и Б), а в зависимости от их соотношения выделяются еще 2 подтипа (A^1 и A^2 , B^1 и B^2). Эта классификация не может быть широко использована, так как она не учитывает содержание гетероатомных соединений и легких фракций.

Очевидно, что отнесение нефтей к разным типам только на основе углеводородного состава, являющегося лишь частью нефти, недостаточно информативно, поэтому предлагается [8] в дополнение к совокупности насыщенных и ароматических углеводородов учитывать количество серы и асфальтенов. В работе [5] выделены подклассификации с учетом плотности, выхода светлых фракций, содержания серы, смолисто-асфальтеновых веществ и твердых углеводородов. Для каждого из этих параметров устанавливается несколько интервалов, в результате чего можно насчитать около 700 типов нефтей, в том числе не найденных в природе. Следовательно, такая типизация формальна и очень громоздка. В работе [9] имеется также информация о необходимости в дополнение к содержанию серы и углеводородов использовать плотность. По этому показателю считается целесообразным делить нефти на легкие, средние, тяжелые и очень тяжелые. При этом по серосодержанию их стоит разделять на малосернистые, сернистые и высокосернистые, а для характеристики углеводородного состава следует использовать соотношение алканов к циклоалканам и аренов к циклоалканам. Учет состава всех час-

тей нефти содержится в варианте химической классификации, в которой нефти разделены на 7 групп в зависимости от числа атомов углерода в усредненных молекулах алифатических, нафтеновых и ароматических структур, а по содержанию серы, смол, асфальтенов, твердых парафинов и легких фракций — на 12 подгрупп [9]. Для деления нефтей на классы, группы, подгруппы и виды, помимо содержания парафинов, серы, выхода фракций до 350 °С, используются также потенциальное содержание базовых масел и индекс их вязкости [9]. Следует отметить, что все перечисленные виды классификаций требуют проведения большого количества анализов.

Учитывая металлоносность нефтей, их подразделяют на обогащенные металлами (> 10 г/т) и обедненные (< 1 г/т), а также по преобладанию того или иного элемента. По содержанию V, Ni и Fe выделяют «ванадиевый» ($V > Ni > Fe$), «железистый» ($Fe > V > Ni$), «никеливый» ($Ni > Fe > V$) типы [10].

Помимо перечисленных выше химических классификаций, основанных на данных о составе нефтей, предлагается [11] условное разделение нефтяных месторождений по содержанию H_2S в попутном нефтяном газе и по фактическому остаточному содержанию этого газа в пластовых нефтях после их однократного разгазирования. Если содержание H_2S в попутном нефтяном газе не превышает 2 г на 100 м^3 , нефтяное месторождение относят к категории, не содержащей H_2S . Если этот показатель выше, нефть считают сероводородсодержащей. При наличии H_2S в пластовой нефти в количестве до 0,5 % моль его считают пришедшим в нефть в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий, а в нефтях с более высоким содержанием часть H_2S считается «реликтовой». Следует отметить, что сероводородсодержащие нефти обычно являются более легкими [12].

Как видно из изложенного, создание рациональной химической классификации, учитывающей все аспекты качественного и количественного состава нефтей, очень сложно, хотя и имеет определенную прикладную ценность. Вместе с тем какая-либо информация о характере и механизме генезиса нефти в перечисленных вариантах классификаций не содержится. Разнообразие предлагаемых химических классификаций обусловлено трудностью выбора оптимальных показателей, что связано с решением этой задачи на основе представлений о биосферном происхождении нефти, в соответствии с которыми состав нефти должен зависеть от многочисленных факторов (тип исходного сырья, условия протекания процесса генезиса нефти, характер окружающих пород, временной фактор и т. д.). Неопределенность химического смысла терминов «диагенез», «термогенез», «катагенез», «метаморфизм» и др., а также отсутствие ясных представлений о комплексе протекающих реакций вносят дополнительные трудности. Предложена также точка зрения [13], учитывающая влияние на состав нефти процессов окисления, адсорбции, фильтрации, выветривания и пр., протекающих в недрах Земли.

При отнесении нефтей к тому или иному типу предпринято несколько попыток учесть геохимические (генетические) факторы, геолого-геохимическую историю нефтеобразования, включая процессы генерации и преобразования в залежах. В работе [14] это сделано на основе предположения о том, что определяющим фактором биосферного образования нефти являются условия геохимического преобразования исходного нефтематеринского органического вещества. Допущено, в частности, что нефти нафтенового типа под термокаталитическим воздействием превращаются в парафиновые, а основным направлением преобразования состава нефти в ходе их метаморфизма являются «облегчение» и «метанизация». При этом механизм указанных процессов не представлен. Противоположный этому подход основан на предположении, что первоначально образуются нефти парафинового типа, которые в процессе геохимической эволюции претерпевают окисление [9]. Появление противоположных представлений — это следствие отсутствия точных

знаний о том, какие химические реакции контролируют формирование состава нефтей. Генетический аспект усматривается и при избрании в качестве классификационного показателя состава так называемых реликтовых углеводов (нормальные и изопропеноидные алканы), которые, как считают сторонники органической теории, унаследованы от нефтематеринского органического вещества и структура которых наименее подвержена трансформации во времени [7, 15]. При выборе классификационного признака, имеющего генетический характер, обращается внимание на определенные пространственные изменения в составе нефти. Так, в работе [7] отмечается, что с увеличением глубины залегания независимо от возраста вмещающих пород наблюдается переход от нефти типа B^1 к типу A^1 . Как указывалось выше, в нефтях типа B^1 алканы почти отсутствуют, а в типе A^1 они преобладают. Наиболее ярко пространственная вертикальная изменчивость состава нефтей проявляется в том, что с уменьшением глубины залегания нефти, как правило, становятся более сернистыми и более тяжелыми, с повышенными количествами асфальто-смолистых компонентов [16, 17], что согласуется с давно известной общей (независимо от направленности пространственного расположения нефтей) закономерностью повышения содержания ароматических углеводов, смол, асфальтенов и серы при уменьшении количества насыщенных углеводов [8].

В многочисленных работах, опубликованных в последние десятилетия и посвященных составу нефтей, содержатся сведения о том, что наблюдается устойчивая прямая корреляция между серосодержанием и такими показателями, как плотность, вязкость нефтей, количество ароматических углеводов, асфальто-смолистых компонентов, доля тяжелых фракций. Объяснить эту закономерность в рамках концепции органического происхождения нефтей затруднительно, поскольку, во-первых, ресурсов серы в биогенных остатках недостаточно [18], а предположение о проникновении серы в нефтяную систему в результате вторичного процесса благодаря взаимодействию углеводов с H_2S и S^0 , вырабатываемых сульфатредуцирующими бактериями, не объясняет, прежде всего, наблюдаемой прямой связи серосодержания с масштабами нефтенакплений. По мере их увеличения возможность проникновения сульфатсодержащих вод должна уменьшаться, что должно приводить к обратной связи серосодержания и размеров залежей нефтей. В действительности же наблюдается прямая связь [16, 17].

Взаимосвязь степени осерненности нефтей с содержанием других компонентов, типами нефтяных систем и окружающих пород давно привлекала внимание исследователей. Так, в работе [19] указывается, что осерненность нефтей не зависит от возраста сопутствующих пород, а соотношение гетерокомпонентов в нефтях не согласуется с составом биоструктур, так как соотношение процентного содержания органогенных элементов в организмах характеризуется значительным постоянством. Отношение содержания азота к содержанию серы в них колеблется в пределах 8–12, а в нефтях намного ниже и изменяется в широких пределах (от десятых до сотых долей). Сформулирован вывод [19], что в малосернистых нефтях содержится первичная сера, а многосернистые нефти наряду с этим содержат «чуждую» серу, которая попала из нефтепроизводящей и коллекторной пород. При этом было отмечено, что химические реакции, ответственные за вторичное осернение, неизвестны.

Следующий шаг к пониманию причин сернистости нефтей сделан в работе [12]. На основе результатов исследования закономерностей фракционного и химического состава нефтей, в частности, сопоставления содержания серы и углерода, которое для сухого вещества биомассы близко 1:550, а для нефти более

чем на порядок выше (может достигать 1:16), сделан вывод, что, вероятнее всего, образование углеводородов и сераорганических соединений нефти происходило в едином комплексе превращений исходного материала, содержащего серу и углеводород в том же примерном соотношении, что и в нефти. Сделан также вывод об одновременном образовании углеводородов и S-соединений, о первичности последних и о том, что гипотеза вторичного осернения не в состоянии объяснить имеющиеся данные о составе реальных нефтей. Подробное изучение состава нефтей показало, что сера «распределена в нефтях всех месторождений мира в однозначной зависимости от распределения в них углеводородов. Ни общие химические характеристики нефтей (включая общее серосодержание), ни геологический возраст вмещающих пород, ни глубина залежей не отражаются на этой взаимозависимости» [12, 20]. Видимо, наблюдаемый детерминизм обусловлен тем, что нефтегенез строго контролируется комплексом химических реакций. Осталось, тем не менее, неясным, какие именно реакции составляют этот единый комплекс и какие соединения являются его участниками на самых ранних ступенях нефтегенеза.

Результаты математического исследования формирования углеводородных систем [21] показывают, что место сырья неизменно занимает CH_4 . Это согласуется с точкой зрения геологов и геохимиков относительно состава изначально восстановленных глубинных флюидов. Выводы об одновременном образовании углеводородов и сернистых соединений нефти в едином комплексе превращений исходного материала [12], то есть о том, что сера принимает участие в образовании нефти уже на начальных стадиях нефтегенеза, согласуются с данными о ее наличии в глубинных флюидах в виде H_2S и S^0 [22–25]. Сходство структурных особенностей, парагенетичность нефтяных углеводородов и серосодержащих соединений нефти, отличие структурных особенностей последних от типичных биогенных углеводородов [18] могут также служить подтверждением общности процессов образования углеводородов и сераорганических соединений глубинной нефти.

Таким образом, можно полагать, что именно сера и метан являются исходными участниками процесса зарождения нефти. Для того чтобы выяснить, каков механизм их превращения в многокомпонентную смесь более тяжелых углеводородов и сернистых соединений, следует обратиться к рассмотрению реакционного потенциала смесей углеводород — сера. К настоящему времени этот вопрос достаточно хорошо исследован. В лабораторных условиях показано [18, 26, 27], что при 150–170 °C и выше в результате взаимодействия углеводородов (в том числе CH_4) и S^0 образуется смесь различного типа и молекулярного веса углеводородных структур (вплоть до асфальтосмолистых) и сернистых соединений (меркаптаны, сульфиды, тиофены). Под воздействием S^0 меркаптаны могут окисляться до сульфидов, а последние, в свою очередь, могут превращаться в тиофены [26]. Элементарная сера выступает как катализатор и инициатор окислительных конденсационных преобразований, а также входит в структуру образующихся продуктов, причем процесс протекает с участием радикалов [26].

Следует заметить, что H_2S в отличие от S^0 , которая взаимодействует со всеми типами углеводородов, не обладает подобными свойствами и вступает в реакцию лишь с олефинами [26, 28]. Именно H_2S , имеющийся в глубинных флюидах, при их движении в направлении к поверхности Земли и усилении окислительной обстановки, окисляясь, может быть источником дополнительного количества S^0 , поскольку изначально восстановленный глубинный флюид, попадая в оксидную мантию, вступает во взаимодействие с ее веществом и претерпевает окислительные преобразования [29]. Это должно привести к увеличению плотности, конден-

сированности и сернистости нефтей, залегающих на меньших глубинах. Многочисленные данные, подтверждающие, что с уменьшением глубины залегания показатели нефтей изменяются в соответствии с этим, приведены в работе [17]. В работе [30], посвященной пространственному изменению физико-химических свойств нефтей, на основе базы данных о 20 тысяч образцов убедительно показано, что почти все основные запасы тяжелых нефтей (95 %) залегают на глубине до 3 км, а на глубинах до 2 км ~ 80 %. Содержание серы, смол, асфальтенов уменьшается с глубиной, а содержание парафинов, наоборот, увеличивается. При этом изменение содержания серы и асфальтенов в тяжелых нефтях от возраста пород не наблюдается.

Из вышеизложенного следует, что чем больше серы во флюиде, тем интенсивнее протекают конденсационные преобразования углеводородов, и тем более тяжелой, более сернистой, содержащей большее количество тяжелых фракций и асфальтосмолистых компонентов должна быть образующаяся нефть. При этом доля газовой составляющей в нефтегазовых системах должна, соответственно, снижаться вследствие большей ее вовлеченности в конденсационные процессы. Это должно сопровождаться увеличением масштабов нефтеобразования. Действительно, на примере обычных нефтей показано, что с увеличением их сернистости масштабы нефтяных залежей увеличиваются, а соотношение количества газа к нефти, а также величина газового фактора уменьшаются [16, 17]. Подтверждением этой закономерности является кратное превышение запасов высокосернистых тяжелых нефтей в сравнении с обычными, а в работе [30] на базе описания показателей более 20 тысяч образцов различных нефтей установлено, что среди подклассов тяжелых нефтей запасы битуминозных «наибольшие и превышают 45 % общемировых ресурсов тяжелых нефтей».

Таким образом, существующее представление об эволюции изначально восстановленных мантийных потоков в целом как процессе их окислительного преобразования [31] и возможность конденсационных превращений углеводородов под действием S^0 позволяют заключить, что образование абиогенной нефти — это часть единого комплекса окислительных преобразований эндогенных поступлений. При отнесении нефтей к различным типам сернистость использовалась как одна из многих химических характеристик нефтей, не содержащая какой-либо информации о процессе их образования. Учитывая, что серосодержание жестко связано со многими показателями нефтей, в том числе с масштабами нефтенакпления, есть все основания рассматривать концентрацию серы в нефтях как характеристику, содержащую генетическую информацию.

Библиографический список

1. Теоретические основы и методы поисков и разведки скоплений нефти и газа / А. А. Бакиров [и др.]. — М.: Высшая школа. — 1968. — 476 с.
2. Репин А. Г. Газ и нефть: краткий глоссарий. — М.: Научный мир, 2011. — 198 с.
3. Вассоевич Н. Б., Бергер М. Г. Наименование нефтей и их фракций по углеводородному составу // Геология нефти и газа. — 1968. — № 12. — С. 38–41.
4. Каспарьянц К. С. Труды государственного института по проектированию и исследовательским работам в нефтяной промышленности. — 1977. — С. 32–40.
5. Геология нефти и газа Западной Сибири / А. Э. Конторович [и др.]. — М.: Недра, 1975. — 673 с.
6. Геология и геохимия нефти и газа / О. К. Баженова [и др.]. — М.: МГУ, 2012. — 429 с.
7. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. — М.: Наука, 1984. — 280 с.
8. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти и газа. — М.: Мир, 1981. — 501 с.
9. Химия нефти и газа / Под ред. З. И. Сюняева. — Л.: Химия, 1984. — 360 с.
10. Нуменов Д. Н., Пунанова С. А. Металлы в нефтях и перспективы добычи ванадия в нефтях Бузачинского свода Туранской платформы // Современные проблемы геологии нефти и газа. — М.: Научный мир, 2001. — С. 347–353.
11. Подготовка и очистка нефтей от сероводорода / Р. З. Сахобутдинов [и др.]. — Казань: ИХЛАС, 2012. — 162 с.
12. Эйгенсон А. С., Шейх-Али Д. М. Закономерности компонентно-фракционного и химического состава нефтей // Химия и технология топлив и масел. — 1988. — № 10. — С. 29–34.

13. Курбский Г. П. К вопросу о превращении нефтей в природе и их классификации // Нефтехимия. – 1980. – Т. 20, № 4. – С. 505–513.
14. Добрянский А. Ф. Геохимия нефти. – М.–Л.: Гостопттехиздат, 1948. – 476 с.
15. Химические типы нефтей и превращения нефтей в природе / М. Н. Забродина [и др.] // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, № 2. – С. 280–290.
16. Лурье М. А., Шмидт Ф. К. Серосодержание и металлоносность нефтей как генетические характеристики // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2001. – № 3. – С. 89–93.
17. Lur'e M. A., Schmidt F. K. Oil discussion. Sulfur and metal content as genetic characteristics. – Germany, Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing, 2012. – 280 с.
18. Аксенов В. С. Камьянов В. Ф. Состав и строение сернистых соединений нефтей // Нефтехимия. – 1980. – Т. 20, № 3. – С. 323–345.
19. Мустафин И. С. К проблеме генезиса сернистых нефтей // Доклады академии наук СССР. – 1948. – Т. 60, № 6. – С. 1015–1016.
20. Эйгенсон А. С. О противостоянии двух концепций нефтегазообразования // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 3. – С. 3–5.
21. Эйгенсон А. С. О количественном исследовании формирования техногенных и природных углеводородных систем с помощью методов математического моделирования // Химия и технология топлив и масел. – 1990. – № 12. – С. 19–25.
22. Летников Ф. А. Дегазация Земли и проблема образования скоплений углеводородов в земной коре // Топливо-энергетический комплекс. – 2002. – № 3. – С. 39–40.
23. Летников Ф. А. Сверхглубинные флюидные системы Земли и проблемы рудогенеза // Геология рудных месторождений. – 2001. – Т. 43, № 4. – С. 291–307.
24. Летников Ф. А. Флюидный механизм деструкции континентальной земной коры и формирование осадочных нефтегазоносных бассейнов // Доклады академии наук. – 2005. – Т. 401, № 2. – С. 205–207.
25. Малышев А. И. Особенности поведения серы в магматическом процессе // Доклады академии наук. – 2000. – Т. 374, № 5. – С. 675–677.
26. Реакции серы с органическими соединениями / Под ред. М. Г. Воронкова. – Новосибирск: Наука, 1979. – 364 с.
27. Савченко В. И., Диденко Л. П., Завьялова Л. В. Взаимодействие метана с серой с образованием продуктов парциального окисления и конденсации метана // Кинетика и катализ. – 1996. – Т. 37, № 2. – С. 165–170.
28. Савченко В. И., Диденко Л. П., Семенцова Л. А. Термодинамическая возможность образования продуктов конденсации при взаимодействии метана с сероводородом // Нефтехимия. – 1998. – Т. 38, № 1. – С. 68–74.
29. Жатнуев Н. С. Трансмагнитные флюидные потоки и происхождение плюмов // Доклады академии наук. – 2012. – Т. 444, № 1. – С. 50–55.
30. Яценко И. Г., Полищук Ю. М. Анализ пространственного распределения тяжелых нефтей и изменения их физико-химических показателей // Геология нефти и газа. – 2013. – № 4. – С. 57–64.
31. Иванкин П. Ф., Назарова Н. И. Глубинная флюидизация земной коры и ее роль в петрогенезе, соле- и нефтеобразовании. – М.: ЦНИГРИ, 2001. – 206 с.

Сведения об авторах

Лурье Михаил Абрамович, д. х. н., старший научный сотрудник Института нефте- и углехимического синтеза, Иркутский государственный университет, г. Иркутск, тел. 8(3952)429757, e-mail: miklur@rambler.ru

Шмидт Федор Карлович, д. х. н., профессор Института нефте- и углехимического синтеза, Иркутский государственный университет, г. Иркутск, тел. 8(3952)427698, e-mail: fkschmidt@mail.ru

Information about the authors

Lur'e M. A., Doctor of Chemistry, Senior Researcher of Institute of Petroleum and Carbon Chemistry, Irkutsk State University, phone: 8(3952)429757, e-mail: miklur@rambler.ru

Schmidt F. K., Doctor of Chemistry, Professor, Institute of Petroleum and Carbon Chemistry, Irkutsk State University, phone: 8(3952)427698, e-mail: fkschmidt@mail.ru