

<https://doi.org/10.3176/oil.1993.2/3.06>

**А. Г. СОКОЛОВА, Г. А. МУСАЕВ, Р. Г. ГОРЕНШТЕЙН,
К. И. ДЮСЕНГАЛИЕВ**

ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ И НЕФТЕЙ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА

A. SOKOLOVA, G. MUSAEV, R. GORENSTEIN, K. DUSENGALIEV

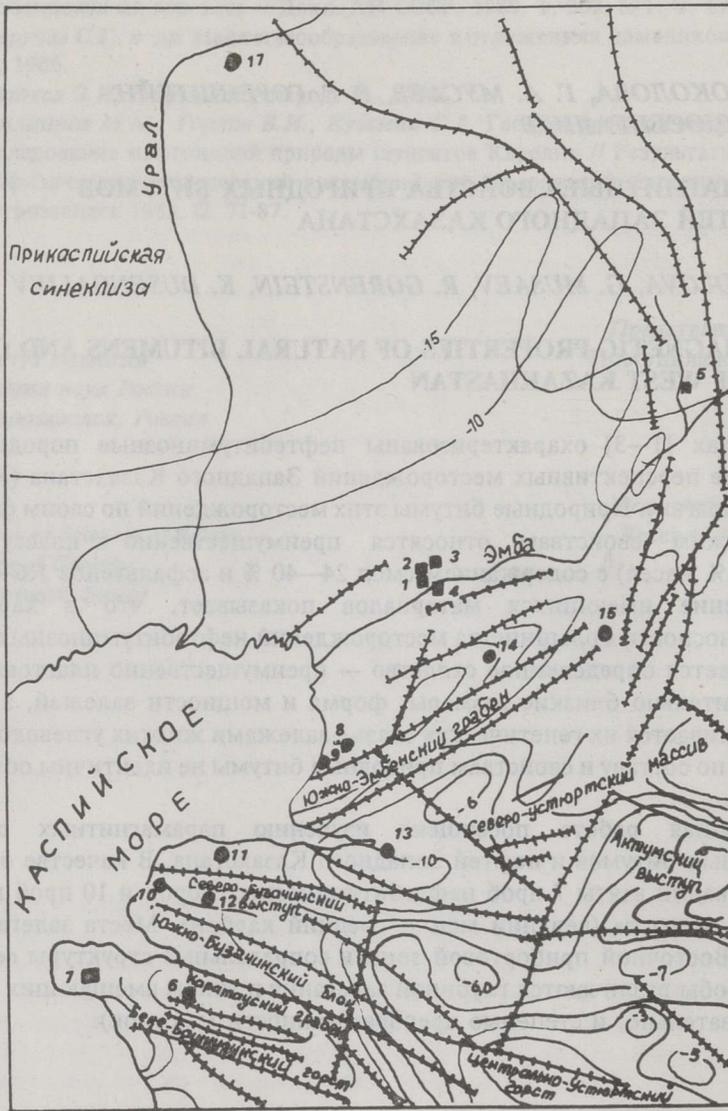
PARAMAGNETIC PROPERTIES OF NATURAL BITUMENS AND CRUDE OILS OF WEST KAZAKHASTAN

В работах [1—3] охарактеризованы нефтебитуминозные породы двух наиболее перспективных месторождений Западного Казахстана (Мортук и Тюбкараган). Природные битумы этих месторождений по своим физико-химическим свойствам относятся преимущественно к классу мальт (30—79 % масел) с содержанием смол 24—40 % и асфальтенов 1,6—8,6 %. Обобщение имеющихся материалов показывает, что в характере битумоносности большинства месторождений нефтебитуминозных пород наблюдается определенное сходство — преимущественно пластовый тип и сравнительно близкие размеры, форма и мощности залежей, а также прослеживается их генетическая связь с залежами жидких углеводородов. Однако по составу и свойствам природные битумы не идентичны обычным нефтям.

Настоящая работа посвящена изучению парамагнитных свойств природных битумов и нефтей Западного Казахстана. В качестве объекта исследований взяты 7 проб нефтебитуминозных пород и 10 проб нефтей разного возраста (верхний мел — средний карбон). Места залегания — регион Восточной прибортовой зоны и сопредельные структуры севера и юга. Пробы различаются глубиной залегания и типом вмещающих пород, а следовательно, и степенью преобразованности (рисунк).

Экспериментальная часть

Битум экстрагировали из пород в аппарате Сокслета спирто-бензольной смесью в соотношении 1 : 3 до обесцвечивания элюата, в течение 30 ч. Асфальтены осаждали из битумов и сырых нефтей при комнатной температуре 40-кратным объемом *n*-пентана по горячему методу Гольде, выделяя масляную часть кипящим *n*-пентаном и асфальтены хлороформом. Мальтеновую часть нефтяного вещества разделяли на силикагеле марки АСК в аппарате Сокслета путем экстрагирования легких масел *n*-пентаном, нейтральных смол хлороформом и кислых смол спирто-бензол-уксусной кислотой в соотношении 1 : 1 : 0,01 [4]. После отгона растворителей под легким вакуумом и на водяной бане компоненты природных битумов и нефтей сушили до постоянной массы при 40—50 °С.



Структура поверхности Восточной прибортовой зоны и сопредельных структур. Месторождения природных битумов: 1 — Акчий, 2 — Иман-Кара, 3 — Кара-Мурат, 4 — Кольжан, 5 — Мортук, 6 — Тюбкараган, 7 — Тюбеджик (прямоугольники); месторождения нефтей: 8 — Кара-Арна, 9 — Прорва, 10 — Каражанбас, 11 — Каламкас, 12 — Северное Бузачи, 13 — Комсомольское, 14 — Равнинное, 15 — Уртагау-Сарыбулак, 16 — Елемес, 17 — Карачаганак (кружки)

The structure of surface of East outer belt and of the adjoining structures. The deposits of natural bitumens (1 to 7) are marked with rectangles, those of crude oils (8 to 17) with circles

Кислотное число определяли по ГОСТ 5985—79, средние молекулярные массы — методом криоскопии в бензоле, содержание серы — методом сжигания в токе кислорода, ванадий — спектрофотометрически [5]. Инфракрасные спектры в области $700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ записаны на приборе UR-20 в тонком слое (0,03 мм) на пластинке KBr.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) получены на спектрометре Е-12 «Вариан». Ампулы диаметром 4 мм из молибденового или кварцевого стекла, которые не давали заметного сигнала ЭПР, заполняли исследуемым веществом на высоту 30 мм. Для природных битумов и нефтей сигнал ЭПР записывали при температуре жидкого азота (77 К), для образцов асфальтенов — при комнатной температуре по методике [6]. В качестве эталона использовали 2,2,6,6-тетраметилпиперидон и нефть месторождения Каражанбас, интенсивность сигнала ЭПР которых известна [7].

Аналитические определения свидетельствуют о том, что рассматриваемые месторождения различаются количественными и качественными показателями проб, а также концентрацией свободных радикалов (табл. 1).

Во всех исследованных пробах, кроме подсолевой нефти месторождения Карачаганак, обнаружены парамагнитные частицы — стабильные свободные радикалы с близкими параметрами; их g -фактор равен 2,003, ширина сигнала колеблется в пределах 4—7 э для битумов и 5—7 э для нефтей. В спектрах ЭПР, кроме сигнала свободных радикалов, наблюдается сигнал со сверхтонкой структурой, которая обусловлена присутствием иона V^{4+} в виде ванадил-порфиринового комплекса [13].

Обсуждение результатов

При исследовании состава и свойств нефтебитуминозных пород представляло интерес изучить наряду с ними и нефти этого же региона, чтобы использовать данные о концентрации свободных радикалов в природных битумах и нефтях как возможный показатель некоторых превращений органического вещества в пластовых условиях, а также на дневной поверхности в условиях закиривания.

Изучению парамагнитных свойств природных соединений методом ЭПР посвящено много работ [8—12]. Анализ сырых нефтей различных месторождений показывает, что концентрация в них свободных радикалов лежит в широких пределах — от 10^{13} до 10^{18} спин/гр. Но в большинстве случаев значения составляют 10^{16} — 10^{17} спин/гр. В основном авторы указанных работ ставили перед собой задачу выяснить влияние температуры и длительности термической обработки на интенсивность, форму и ширину сигнала ЭПР, возможность установления относительных закономерностей структуры и свойств природных органических соединений и их зависимости от геохимических особенностей породы.

В настоящее время нет единого мнения о природе парамагнитных центров в высокоуглеродистых природных соединениях. При исследовании ЭПР некоторых тяжелых фракций нефтей и самих сырых нефтей была обнаружена сверхтонкая структура из восьми линий [13], которую

Таблица 1. Физико-химические и ЭПР-характеристики природных битумов и нефтей Западного Казахстана
 Table 1. Physical and Chemical Properties and EPR-characteristics of Natural Bitumens and Crude Oils of West Kazakhstan

Месторождение, № скважины	Глубина залегания, м	Возраст	Кислотное число, мг КОН/г	Молекуляр- ная масса	Общая сера, %	$V \cdot 10^{-4}$, %
1. Акчий, 68	0—17	K _{1a1}	11,23	552	1,3	28,0
2. Иман-Кара	2—19	Юр _{а3}	12,9	610	1,15	12,0
3. Кара-Мурат	7—32,5	K _{1a1} +h	13,81	5690	1,61	14,0
4. Кольжан, 12	0—50	Юр _{а3}	13,0	585	1,3	27,0
5. Мортук, 31/11	32,7—41,4	K _{1a1}	30,43	403	2,95	14,0
" 48/11	50,6—68,7	K _{1a1}	13,2	478	1,6	30,0
6. Тюбжаргаган, 507	124—140,5	Юр _{а3}	15,9	598	1,1	22,0
7. Тюбдзжик, 61/7	0—30	K _{1a}	18,68	612	0,71	52,0
8. Кара-Арна, 87	900—1100	Юр _{а3}	1,16	330	2,3	158,0
9. Прорва, 169	2248—2243	K _{2c}	0,9	298	0,81	13,0
10. Каражанбас, 105	414—435	Юр _{а3}	2,18	435	2,55	230,0
11. Каламкас, 52	784—952	Юр _{а1}	0,81	318	2,17	109,0
12. Северное Бузачи	448—454	Юр _{а3}	0,71	382	1,76	240,0
13. Комсомольское, 4	3005	K _{1a}	1,65	207	0,99	8,0
14. Равнинное, 8	3241—3244	C _{2m}	0,5	315	0,6	370,0
15. Уртагау-Сарьбулак, 9	2872—2877	C _{3k}	0,47	334	0,6	31,6
16. Елемес, 1	3945	P _{1ku} +P _{1a}	0,51	335	0,6	38,0
17. Карачаганак, 14	3777—3790	P _{1a}	0,43	262	0,89	Отс.

См. рисунок.

Таблица 1 (окончание)

Месторождение, № скважины	Смолы, %		Асфаль- тены, осаж- денные в Д- пента- не, %	Характеристика сигналов ЭПР-спектров		
	нейт- ральные	кислые		Относительная интенсивность стабильных радикалов сигнала	ΔH, э	Содержание V ⁴⁺ • 10 ⁻⁴ , %
1. Акчий, 68	18,0	6,2	12,35	18,6	4	23,0
2. Иман-Кара	20,7	20,1	12,9	12,0	5	18,0
3. Кара-Мурат	23,5	3,2	10,3	20,0	7	14,0
4. Кольжан, 12	25,7	4,7	13,5	9,5	6	13,6
5. Мортук, 31/11	10,2	19,1	3,9	2,5	6	10,0
" 48/11	8,0	18,0	5,8	3,3	6	12,0
6. Тюбкараган, 507	22,0	5,1	13,4	2,0	6	3,0
7. Любеджик, 61/7	26,7	16,2	21,4	18,4	4	50,0
8. Кара-Арна, 87	10,0	1,07	5,29	4,43	7	130,0
9. Прорва, 169	9,0	1,8	2,6	0,16	5	11,0
10. Каражанбас, 105	17,9	1,4	10,6	7,0	7	216,0
11. Каламкас, 52	12,0	1,2	2,95	5,4	7	103,0
12. Северное Бузачи	14,0	1,3	5,8	11,0	6	160,0
13. Комсомольское, 4	5,2	0,2	1,6	0	0	Отс.
14. Равнинное, 8	9,8	2,0	11,2	27,6	5	360,0
15. Уртагау-Сарыбулак, 9	16,4	12,6	4,8	5,2	7	20,8
16. Елемес, 1	4,2	13,6	4,2	10,3	6	32,2
17. Карачаганак, 14	4,8	0,1	Отс.	0	0	Отс.

Таблица 2. Спектральные характеристики природных битумов в нефтях Западного

Table 2. Spectral Characteristics of Natural Bitumens and Crude Oils of West

Место- рожде- ние, № сква- жины*	Полосы поглощения, см ⁻¹								
	720	750-	815	875	970	1020	1040	1080	1125
1	0,07	0,08	0,08	0,06	0,07	0,10	0,10	0,08	0,10
2	0,12	0,12	0,11	0,09	0,10	0,25	0,33	0,32	0,20
3	0,07	0,11	0,11	0,10	0,08	0,10	0,11	0,07	0,11
4	0,11	0,07	0,13	0,11	0,10	0,14	0,15	0,12	0,15
5	0,09	0,12	0,10	0,09	0,10	0,20	0,25	0,02	0,18
5	0,06	0,09	0,10	0,07	0,07	0,13	0,12	0,09	0,12
6	0,13	0,07	0,05	0,04	0,05	0,11	0,11	0,07	0,08
7	0,07	0,08	0,04	0,05	0,14	0,24	0,28	0,26	0,27
8	0,04	0,16	0,13	0,07	0,04	0,27	0,27	0,16	0,16
9	0,14	0,16	0,17	0,07	0,05	0,09	0,10	0,07	0,07
10	0,11	0,13	0,10	0,05	0,02	0,13	0,13	0,08	0,10
11	0,22	0,22	0,13	0,09	0,06	0,22	0,2	0,12	0,10
12	0,22	0,23	0,15	0,08	0,06	0,23	0,23	0,19	0,12
13	0,22	0,10	0,05	0,04	0,04	0,10	0,10	0,08	0,08
14	0,14	0,12	0,08	0,04	0,02	0,22	0,22	0,18	0,22
15	0,10	0,09	0,06	0,05	0,05	0,19	0,19	0,15	0,15
16	0,17	0,14	0,07	0,05	0,07	0,11	0,14	0,11	0,08
17	0,15	0,10	0,09	0,05	0,02	0,08	0,09	0,09	0,09

*См. рисунок и табл. 1.

объясняют наличием соединений четырехвалентного ванадия. Сверхтонкая структура органического вещества карбонатных пород может представлять собой шесть интенсивных пиков, характерных для иона марганца [12]. Высказано предположение, что изменение концентрации неспаренных электронов связано не с величиной ароматичности ядерной части природного органического вещества, а с глубиной структурных преобразований на ее границе [10]. В работе [14] высказано мнение, что сигнал свободного радикала наблюдается в минеральной части горных пород, подверженных естественной радиации или находящихся в процессе минералообразования. Увеличение интенсивности парамагнитного поглощения связывают с ароматичностью битуминозного вещества,

Казахстана (относительно оптической плотности $D_{1460}=1$)Kazakhstan (with Respect to Optical Density $D_{1460}=1$)

Место- рожде- ние, № сква- жины	Полосы поглощения, cm^{-1}								
	1250	1310	1380	1610	1685	1700- -1710	1720	1730- -1740	1760- -1770
1	0,16	0,20	0,57	0,19	0,35	0,41	0,21	0,16	0,06
2	0,21	0,30	0,66	0,20	0,24	0,27	0,24	0,20	0,12
3	0,18	0,24	0,63	0,07	0,14	0,37	0,19	0,15	0,06
4	0,26	0,29	0,66	0,26	0,33	0,50	0,28	0,20	0,15
5	0,18	0,21	0,62	0,13	0,16	0,27	0,21	0,13	0,04
5	0,16	0,19	0,52	0,13	0,12	0,30	0,18	0,11	0,06
6	0,12	0,16	0,54	0,13	0,09	0,18	0,13	0,07	0,04
7	0,29	0,33	0,70	0,24	0,33	0,57	0,35	0,33	0,15
8	0,11	0,16	0,58	0,16	0,02	0,07	0,02	0,02	0,02
9	0,09	0,14	0,53	0,09	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
10	0,13	0,17	0,56	0,13	0,05	0,08	0,06	0,03	0,02
11	0,11	0,22	0,78	0,22	0,03	0,04	0,02	0,01	0,01
12	0,12	0,21	0,78	0,22	0,06	0,10	0,06	0,03	0,01
13	0,06	0,18	0,78	0,11	0,05	0,10	0,03	0,01	0,01
14	0,16	0,22	0,64	0,22	0,08	0,14	0,10	0,07	0,03
15	0,10	0,25	0,54	0,11	0,04	0,06	0,04	0,02	0,01
16	0,09	0,14	0,64	0,07	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01
17	0,08	0,14	0,55	0,09	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01

элементным составом фракций, наличием полихинонных радикалов, степенью окисленности природного битума или нефти и др.

Ранее нами было показано [2], что природный битум и его фракции дают характерные спектры ЭПР различной интенсивности, причем наибольший парамагнетизм характерен для смолисто-асфальтовых компонентов, концентрирующих в себе до 98,5 % общего количества свободных радикалов органического вещества.

Как видно из табл. 1, распределение свободных радикалов в природных битумах и сырых нефтях неоднозначно. Наиболее четко концентрация свободных радикалов коррелирует с ростом содержания асфальтенов: чем больше доля асфальтенов, тем интенсивнее сигнал ЭПР-спектров, что

хорошо согласуется с представлениями о сложности высококонденсированной структуры асфальтеновых компонентов и существовании полициклических связей с внутренними дефектами, которые и обуславливают явление парамагнетизма [15].

В нефтях разных месторождений одного и того же стратиграфического горизонта концентрация свободных радикалов различна. В пределах одной группы месторождений (бузачинские нефти — месторождения Каражанбас, Каламкас и Северное Бузачи), залегающих на относительно небольшой глубине (414—952 м) их концентрация уменьшается с увеличением глубины залегания. Максимальную интенсивность сигналов свободных радикалов имеет нефть месторождения Северное Бузачи, в которой меньше асфальтенов, чем в нефти месторождения Каражанбас. Однако в ИК-спектрах (табл. 2) северо-бузачинской нефти четко отмечается ее ароматичность, полоса поглощения (п. п.) 1610 см^{-1} достаточно интенсивна, интенсивны и п. п. ароматических эфиров (1022 см^{-1}) и ацетоксигрупп (1040 см^{-1}). Возможно, что общая повышенная концентрация свободных радикалов в случае неглубоко залегающих бузачинских нефтей объясняется характером стабильных органических радикалов, унаследованным от живого вещества [16].

В образцах природных битумов из нефтебитуминозных пород месторождений Южной Эмбы (Акчий, Иман-Кара, Кара-Мурат и Кольжан) содержание свободных радикалов примерно такое же, что и в нефтях данного региона (месторождение Равнинное, скв. 8); при этом вмещающие породы природных битумов и подсолевой нефти различны (нижний мел — средний карбон).

Взаимосвязь между концентрацией свободных радикалов и составом и преобразованностью органического вещества природных битумов и нефтей достаточно сложна: уртатаусарыбулакская подсолевая нефть (верхний карбон), залегающая близ месторождения Равнинное, содержит значительно меньше свободных радикалов. Сравнивая ИК-спектры этих нефтей, можно отметить одинаковую интенсивность п. п. 1020 и 1040 см^{-1} , однако ароматичность нефти месторождения Равнинное вдвое больше. Значительно интенсивнее п. п. 1685 и $1700\text{—}1760\text{ см}^{-1}$, характеризующие хиноидные структуры и соединения типа сложных эфиров и кислот, что, по-видимому, является решающим фактором, влияющим на концентрацию свободных радикалов.

Нефти Южно-Эмбинского поднятия (месторождения Елемес, Уртатау-Сарыбулак, Равнинное), несмотря на большую глубину залегания (2872—3945 м), проявляют парамагнетизм различной интенсивности на фоне различной степени окисленности нефтей и их обогащенности ванадием: елемесская нефть залегают более глубоко, она менее окислена, но проявляет парамагнитные свойства активнее, чем нефть месторождения Уртатау-Сарыбулак. Возможно, в процессе формирования нефтей рассматриваемого региона определяющую роль сыграли многочисленные тектонические разломы внутри палеоструктуры, которые нарушили целостность нефтяной залежи, а также пластовые воды повышенной минерализации, которые способствовали процессам окисления органического вещества и накоплению в смолисто-асфальтеновых компонентах микроэлементов, особенно урана [17].

Характер связи между парамагнитными свойствами и содержанием серы и ванадия (табл. 1) неоднозначный. Можно установить корреляцию между сигналами ЭПР и содержанием ванадия для близко залегающих нефтей, как в случае месторождений Бузачинского поднятия. Нефть месторождения Равнинное содержит 0,6 % серы и $370 \cdot 10^{-4}$ % ванадия, при этом концентрация свободных радикалов 27,6, что в несколько раз выше, чем для бузачинских нефтей, у которых содержание серы доходит до 2—2,5 %, ванадия до $260 \cdot 10^{-4}$ %. Наблюдаемую аномальную зависимость можно объяснить мобильностью зоны залегания нефтей, которая имеет тектонический разлом между Южно-Эмбинским поднятием и Бузачинским сводом.

Мягкие катагенетические условия преобразования органического вещества и сохранность залежи меловой нефти месторождения Комсомольское (глубина залегания 3 тыс. м) проявились в отсутствии сигналов ЭПР-спектра при наличии серы (0,99 %) и ванадия ($8 \cdot 10^{-4}$ %).

Отсутствие парамагнитных свойств в подсолеовой нефти месторождения Карачаганак логично объяснить тем, что залежь нефти не разрушена, расположена в относительно однородном литологическом пласте, не содержит асфальтенов, ванадия и кислородсодержащих структур.

Оценить характер связи между шириной сигнала ЭПР-спектров и геохимическими свойствами органического вещества значительно труднее; в исследуемых образцах ширина сигнала свободных радикалов изменялась от 4 до 7 э, причем приповерхностные залежи нефтебитуминозных пород дают узкий сигнал (месторождение Акчий), а менее преобразованное органическое вещество дает как правило широкий сигнал (до 7 э). Подобные отклонения характерны для нефтей, что требует дальнейшего изучения.

Таким образом, исследования показали, что парамагнетизм природных битумов и нефтей отражает интенсивность процессов гипергенных преобразований в залежах и может служить критерием прогноза качества битумов и нефтей.

Выводы

1. С помощью метода ЭПР изучены парамагнитные свойства природных битумов и сырых нефтей в каменноугольно-меловых отложениях Западного Казахстана Восточной прибортовой зоны и сопредельных структур.
2. Парамагнетизм природных битумов и нефтей отражает интенсивность процессов гипергенных преобразований в залежах и зависит от содержания асфальтеновых компонентов, ароматичности органического вещества и степени его окисленности. Однозначной зависимости парамагнитных свойств от содержания ванадия и серы не установлено.

A. SOKOLOVA, G. MUSAEV, R. GORENSTHEYN, K. DUSENGALIEV

PARAMAGNETIC PROPERTIES OF NATURAL BITUMENS AND CRUDE OILS OF WEST KAZAKHSTAN

Summary

Paramagnetic properties of natural bitumens (7 samples) and crude oils (10 samples) from coal-chalk deposits (Upper Cretaceous to Middle Carboniferous) in the eastern zone of West Kazakhstan (Figure) were studied.

The deposits are located within the eastern outer belt and adjoining structures. The samples have been taken from different depths, they contain therefore different accompanying rocks and are, accordingly, of different conversion degree.

Natural bitumens of these deposits belong mainly to the class of viscous bitumens (maltha). Though these deposits are evidently genetically bound with crude oil pools, the quantitative and qualitative properties of natural bitumens and liquid hydrocarbons as well as the concentration of free radicals (Tables 1 and 2) are different.

It is established that paramagnetism of the studied samples is determined by the percentage of asphaltene ingredients, by the aromaticity of organic matter and its degree of oxidation. Their paramagnetism reflects the intensity of transformations in the deposits and, consequently, may serve as a criterion for prognosticating the properties of natural bitumens and oils.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова А. Г., Муханова М. У., Мирманова А. У., Дюсенгалиев К. И. Состав нефтебитуминозных пород месторождения Мортук в Прикаспийской впадине // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, №4. С. 375—381.
2. Дюсенгалиев К. И., Соколова А. Г. Состав битума месторождения Тюбкараган в Казахской ССР // Там же. 1990. Т. 7, № 3/4. С.231—237.
3. Соколова А. Г., Дюсенгалиев К. И., Мусаев Г. А. Комплексное исследование состава и свойств природного битума Мортук // Матер. Всесоюз. конференции по пробл. компл. освоения природных битумов и высоковязких нефтей. 3—7 июня 1991. Казань. 1991. С.91—92.
4. Камьянов В. Ф., Филимонова Т. А., Горбунова Л. В. и др. Химическая природа компонентов битума из сборной нефти Западной Сибири. — Препринт № 19, ИН СО АН СССР, Томск, 1984.
5. Современные методы исследования нефтей / Под ред. А. И. Богомолва и др. — Л., 1984.
6. Инструментальные методы исследования нефтей / Под ред. Г. В. Иванова. — Новосибирск, 1987.
7. Солодовников С. П., Насиров Р. Н. // Изв. АН СССР. сер. хим., 1971, № 2. С. 450.
8. Насиров Р. Н., Солодовников С. П., Уразгалиев Б. У. Определение ванадийпорфириновых комплексов в нефтях методом ЭПР // Химия и технология топлив и масел. 1978. № 1. С. 56.
9. Ильясов А. В. Определение содержания ванадия в нефтях и нефтепродуктах методом ЭПР // Химия и технология топлива и масел. 1962. № 9. С. 63—67.
10. Родионова К. Ф. ЭПР в узких фракциях органического вещества осадочных пород // Труды ВНИГНИ. 1969. Вып. 68. С.171—182.
11. Мессерле П. Е., Бикбулатова Л. А. Парамагнитные свойства каменноугольных пеков и каменных углей // Химия тв. топлива. 1973. № 2. С. 129—135.

