

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПА ^{13}C В КОМПОНЕНТАХ НЕФТЕЙ
ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© 2004 г. Ю. М. Королев

Представлено академиком А.Н. Дмитриевским 22.10.2003 г.

Поступило 27.10.2003 г.

Одной из нерешенных проблем в нефтяной геохимии является вопрос закономерности распределения изотопа углерода ^{13}C в нефтях. Несмотря на огромное количество накопленного материала по количественному определению ^{13}C в нефтях самых разных месторождений, залегающих в породах разного возраста и разных глубин, четкой закономерности распределения этого изотопа углерода в зависимости от типа нефтей не установлено. Наблюдается, однако, тенденция уменьшения ^{13}C в “древних” нефтях, что отражено в ряде работ [1, 2]. В свою очередь приведены данные [3], свидетельствующие о том, что, например, в нефтях Пермского Приуралья имеет место не упорядоченная от возраста концентрация ^{13}C . Но объяснение всем этим явлениям пока не найдено.

Данная работа посвящена изучению взаимосвязи концентрации ^{13}C и содержания графитовой составляющей (фазы $\Gamma_{\text{ф}}$) в нефтяных компонентах. Для осуществления поставленной задачи рентгенографически и масс-спектрометрически были исследованы одни и те же компоненты из более чем ста нефтей разных месторождений (Восточная и Западная Сибирь, Туркмения, Кавказский и Крымский регионы), глубин залегания (от 1 до 5 км), возраста пород (от меловых до девонских), химического состава и т.п.

С помощью рентгенографического количественного фазового анализа (РКФА) с целью определения концентрации $\Gamma_{\text{ф}}$ были исследованы следующие компоненты нефтей: масла, общие смолы, их хлороформенные и бензольные фракции и асфальтены. Все дифракционные спектры получены на дифрактометре ДРОН-1,5 ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение) с модифицированной коллимацией по методике рентгенографирования аморфных углеродистых систем [4]. Точность РКФА составляет $\pm 5\%$ от концентрации рентгенографических фаз.

Количественный анализ ^{13}C тех же образцов выполнен на масс-спектрометре МИ-1305 по прецизионной методике. Для изотопных измерений углерод переводили в CO_2 в системе сжигания по схеме, описанной в работе [5]. Погрешность измерений $\delta^{13}\text{C}$ при доверительной вероятности 0.95 составляла от ± 0.02 до $\pm 0.05\%$.

Ранее были опубликованы результаты РКФА всех компонентов нефтей [6, 7]. В табл. 1 приведено количественное содержание составляющих, в том числе и $\Gamma_{\text{ф}}$, всех фракций смол и асфальтенов. В маслах $\Gamma_{\text{ф}}$ отсутствует. Оказалось, что количество $\Gamma_{\text{ф}}$ в каждом из компонентов нефтей составляет близкую величину независимо от типа нефтей [6, 7].

Были проведены рентгенографические и масс-спектрометрические измерения. На рис. 1 представлены значения $\delta^{13}\text{C}$ в зависимости от содержания $\Gamma_{\text{ф}}$ в исследуемых компонентах. Если провести кривую по средним точкам разброса значений $\delta^{13}\text{C}$ всех компонентов, то наблюдается интересная зависимость. Так, содержание $\delta^{13}\text{C}$ плавно растет с увеличением концентрации $\Gamma_{\text{ф}}$,

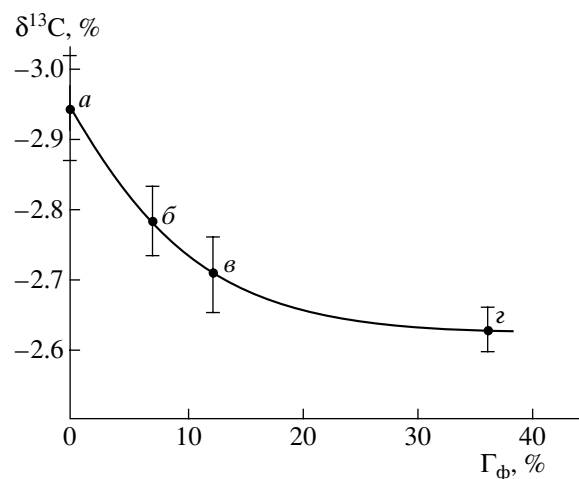


Рис. 1. Характер изменения $\delta^{13}\text{C}$ в зависимости от количественного содержания графитоподобной фазы $\Gamma_{\text{ф}}$: a – масла; б – хлороформенная фракция; в – бензольная фракция; г – асфальтены.

Таблица 1. Рентгенографическая характеристика компонентов нефтей

Объекты исследования	Фазовый состав, %			Н/С _{ат}
	Н _ф * 4.8–5.2 Å	Г _ф 3.6 Å	твердые парафины	
Масла	100–94	–	0–6	1.65
Смолы:				
хлороформенная фракция	93	7	–	1.46
бензольная фракция	88	12	–	1.38
Асфальтены:				
из нефтей	64	36	–	1.15
из парафинистых нефтей	32	18	50	1.53

* Н_ф – полинафтеновая фаза, основная составляющая нефтяных компонентов.

достигая максимальных значений в асфальтовой фракции.

Данные, приведенные в [3], также свидетельствуют об “утяжелении” фракций нефтей за счет увеличения содержания ^{13}C в ряду метаново-нафтеновые углеводороды – смолы – асфальтены. Необходимо отметить, что в асфальтенах, выделенных из высокопарафинистых нефтей, на дифракционных спектрах зафиксированы довольно интенсивные рефлекссы парафина ромбоэдрической сингонии, содержание которого достигает до 50% (табл. 1). Этот факт, отмеченный в работе [7], указывает на невозможность использования применяемой методики для выделения чистой асфальтеновой фракции. Естественно, такие запарафинированные асфальтены содержали Г_ф в меньшем количестве и потому не учитывались.

Итак, из результатов проведенных исследований следует, что концентрация ^{13}C в компонентах нефтей увеличивается с ростом содержания графитовой составляющей Г_ф, т.е. чем больше в нефтях смолистых и асфальтеновых компонентов, тем больше концентрация ^{13}C .

В [3] показано, что изотопный состав углерода изменяется в осадках и карбонатах в зависимости от условий их формирования. Можно предположить, что нефти, контактируя с вмещающими их породами, особенно глинистыми, могут изменять свой изотопный состав путем дифференцированного поглощения нефтяных компонентов минералами пород. Для подтверждения этого тезиса нами проведен следующий эксперимент. Были взяты нефть, а для сравнения нафтид (асфальтит), содержащий смолы и асфальтены в большем количестве. Нефть и асфальтит были смешаны с бентонитовой глиной (Огланы, Туркменистан), в объемном соотношении 5 : 1. Глина состояла из 85% Na-монтмориллонита и 15% кристоболита. Смеси выдерживали 8 суток и периодически перемешивали.

Результаты РКФА обоих веществ как в исходном состоянии, так и после обработки глиной приведены в табл. 2. Из данных РКФА следует, что содержание смол и асфальтенов в нефти и асфальтите после воздействия глины стало ниже, особенно в асфальтите. Это привело к уменьшению как общего содержания Г_ф, так и концентраций ^{13}C . Естественно предполагать, что изотоп ^{13}C участвует прежде всего в формировании графитовой сетки в Г_ф. На основании расчетов Э.М. Галимов пришел к заключению [3], что термодинамически изотопные факторы ароматических соединений имеют большую величину, чем термодинамические изотопные факторы алифатических углеводородов при тех же температурах. Следовательно, в равновесии изотопного обмена первые должны быть обогащены тяжелым изотопом углерода по срав-

Таблица 2. Изменение содержания ^{13}C в нефти и асфальтите после контакта с бентонитовой глиной

Объекты исследования	Г _ф , %	δ ¹³ C
Нефть (Восточная Сибирь, Пермские отложения, известковистый коллектор), Хатангская впадина, проба I		
Исходная:		–2.93
смолы	2.44	
асфальтены	2.96	
После обработки:		–2.98
смолы	2.09	
асфальтены	2.30	
Асфальтит, “Кранодарский”		
Исходный:		–2.37
смолы	30.0	
асфальтены	39.0	
После обработки:		–2.88
смолы	26.0	
асфальтены	31.0	

нению со вторыми, что обосновывается экспериментальными данными [3], где содержание $\delta^{13}\text{C}$ в графитах составляет в среднем 1.50%. Такой вывод подтверждается также результатами нашего эксперимента, из которого можно сделать следующие выводы: ^{13}C концентрируется в графитоподобной (ароматической) составляющей, т.е. распределяется в “тяжелых” компонентах нефтей – смолах и асфальтенах; при контакте с вмещающими породами нефть теряет часть компонентов, обогащенных G_f , что и приводит к уменьшению концентрации ^{13}C .

Итак, за многие миллионы лет нефть, контактируя с породами, особенно глинистыми, теряет прежде всего смолы и асфальтены. Если нефть мигрирует, то это приводит к дополнительной потере этих компонентов. В результате общее количество прографитовой фазы уменьшается, что ведет к дополнительному уменьшению содержания ^{13}C .

Таким образом, полученные результаты объясняют факт уменьшения концентрации ^{13}C в нефтях, залегающих, как правило, в более древ-

них отложениях по сравнению с “молодыми” нефтями.

Авторы искренне благодарны В.Г. Заикину, под руководством которого были выполнены масс-спектрометрические анализы, и М.Ф. Лобановой за большую работу по выделению нефтяных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ботнева Т.А., Мюллер П., Маас И. // Геология нефти и газа. 1969. № 7. С. 33–38.
2. Hunt J., Degens E. Vortz. ASTI-67. Leipzig. 1967. S. 37–58.
3. Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. С. 384.
4. Королев Ю.М. // ХТТ. 1995. № 5. С. 99–111.
5. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. С. 224.
6. Королев Ю.М., Америк Ю.Б. // Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 4. С. 352–358.
7. Королев Ю.М. // Литология и полез. ископаемые. 1998. № 6. С. 647–659.