

В. Р. ВЛОДАРСКАЯ, Г. И. НОСОВ

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ НЕФТЕГАЗМАТЕРИНСКИХ ПОРОД КАК КАТАЛИЗАТОРЫ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 12 X 1973)

В лаборатории физических методов нашего института за последнее десятилетие получены материалы, позволившие обобщить исследования каталитического влияния глинистых минералов на преобразование рассеянного органического вещества и нефтей.

В результате детального минералогического и химико-битуминологического исследований более ста образцов мезо-кайнозойских пород из керна глубоких скважин Предкавказья и Закавказья выявились некоторые закономерности.

Во-первых, обнаружилось, что глинистая часть нефтеносных пород складывается преимущественно монтмориллонитовыми глинистыми минералами, а газосных — гидрослюдой и каолинитом и смешаннослойными, в кристаллической решетке которых доминируют гидрослюдистые пакеты над монтмориллонитовыми.

Во-вторых, из сопоставления ассоциаций глинистых минералов с содержанием битума А в нефтегазоматеринских отложениях Предкавказья (рис. 1) выявилось, что монтмориллонитовые глинистые породы характеризуются высоким количеством битума и низкой его восстановленностью; каолинито-гидрослюдистые же и смешаннослойные глины имеют более низкую битуминозность, но битум их более восстановленный.

Большая восстановленность битума А в каолинито-гидрослюдистых и смешаннослойных глинах еще более четко выявляется при сопоставлении ассоциаций глинистых минералов с компонентным составом его хлороформной части. На рис. 2 А видно, что эти глинистые породы характеризуются высоким содержанием масел (55—75%) и пониженным количеством смол (25—40%) по сравнению с отложениями преимущественно монтмориллонитового состава, в которых смолы преобладают над маслами. Содержание асфальтенов во всех породах в большинстве случаев не превышает 15%.

Аналогичное распределение битума А в породах наблюдается и в мезо-кайнозойских отложениях Закавказья. На рис. 2 В видно, что монтмориллонитовые глины, доминирующие в изученной части разреза, так же как и в

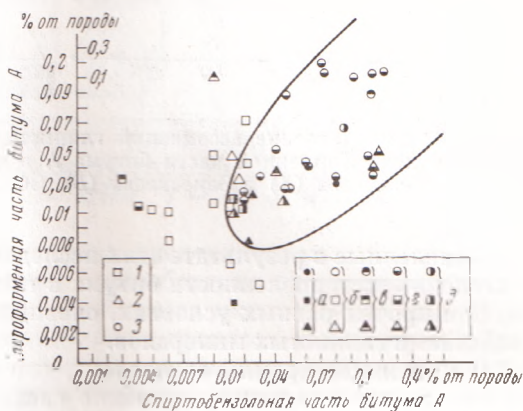


Рис. 1. Сопоставление ассоциаций глинистых минералов с содержанием битума А в нефтегазоматеринских отложениях Предкавказья. 1 — нижний мел, 2 — палеоген, 3 — неоген. Ассоциации глинистых минералов: а — монтмориллонитовая, б — смешаннослойная, в — гидрослюдистая, г — монтмориллонито-гидрослюдистая, д — монтмориллонито-смешаннослойная

Предкавказье, характеризуются высоким содержанием смол (40–75%) и низким — масел (25–42%).

Таким образом, как уже отмечалось (3, 8), для изученной территории Кавказского региона намечается тенденция приуроченности повышенной суммарной битуминозности с относительно слабо восстановленным битумом к существенно монтмориллонитовым глинам и, наоборот, более низкой битуминозности с более восстановленным битумом — к каолинито-гидрослюдистым и смешаннослойным глинистым породам.

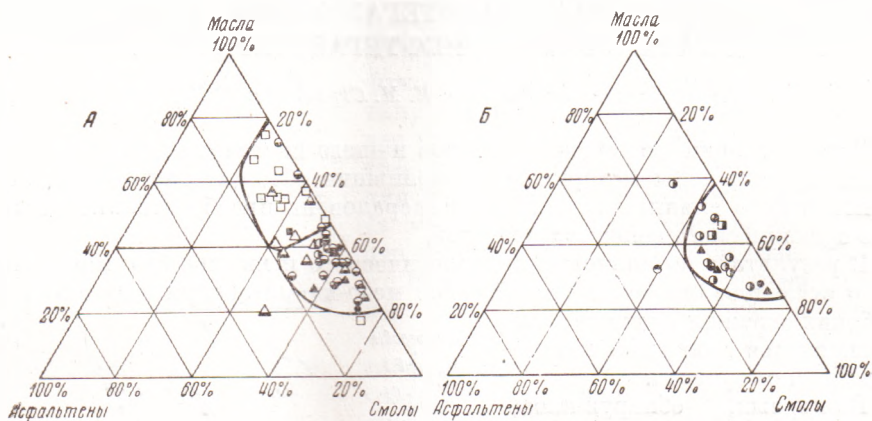


Рис. 2. Сопоставление ассоциаций глинистых минералов с компонентным составом хлороформной части битума А в нефтегазоматеринских отложениях Предкавказья (А) и Закавказья (Б). Обозначения те же, что и на рис. 1

Выявленные в результате этих исследований различные битуминозность и степень восстановленности битума в глинах разного минерального состава, при прочих равных условиях, очевидно, обусловлены каталитическими свойствами глинистых минералов.

В настоящее время установлено, что каталитическая активность глинистых минералов непосредственно связана с их обменной способностью (4, 7, 10). Согласно кристаллохимической концепции обмена оснований, катионный обмен, а следовательно, и каталитическая активность глинистых минералов вызываются преимущественно тремя факторами. Для монтмориллонита, гидрослюды и смешаннослойного минерала наибольшее значение имеет изоморфизм, характерный для них в широких масштабах, и поверхностное поглощение катионов, значительность которого обусловлена их высокой дисперсностью. Для каолинита основными факторами являются поверхностные силы и обменная способность водорода гидроксильных групп силикатных слоев, большая часть которых расположена на их наружных поверхностях (2). Из этих глинистых минералов максимальной каталитической активностью, как известно, обладает монтмориллонит, минимальной — каолинит.

Каталитическая активность глинистых минералов в значительной степени зависит от состава обменного комплекса и свойств поглощенных катионов, и в частности от их подвижности. Как известно (11), наибольшей подвижностью из всех обменных катионов обладает водород. Он имеется в решетке каолинита, а также содержится в поглощенном комплексе гидрослюды, которая селективно сорбирует его из поровых вод. Таким образом, каолинит и гидрослюда в отличие от монтмориллонита характеризуются содержанием обменного водорода. Водород же, участвуя в каталитическом разложении органического вещества, в силу своей химической природы будет способствовать образованию более восстановленных компонентов. Это свойство водорода вытекает и из экспериментальных работ А. А. Петрова с сотрудниками (9, 6). Результаты проведенного ими термо-

катализа олеиновой кислоты на синтетическом алюмосиликате с протонной кислотностью и апротонном, показали, что алюмосиликат, обогащенный водородом, дал 43% углеводов (от катализата), апротонный же — всего лишь 35%.

Результаты, полученные на природном материале, были подтверждены экспериментальным моделированием процессов генерации углеводов в глинистых породах, погруженных на глубину 3 км, проведенных нами совместно с В. Л. Соколовым и др. (4). В экспериментах использовались

Таблица 1

Состав продуктов превращения олеиновой кислоты под влиянием мономинеральных глин при $P=700$ кг/см² и $T=100^\circ$ С (% от олеиновой кислоты)

Катализатор	Выход продуктов катализа	Компонентный состав катализата			Выход углеводов	
		углеводороды	смолы	асфальтены	$t_{\text{кип}} < 125^\circ$	$t_{\text{кип}} > 125^\circ$
Каолинит	40,0	23,2	14,8	2,0	15,2	8,0
Гидрослюда	41,9	30,8	9,4	1,7	14,6	16,2
Са-монтмориллонит	47,9	1,0	44,2	2,7	—	1,0
Н-монтмориллонит	69,4	23,9	42,4	3,1	12,2	11,7

мономинеральные глины, роль исходного органического вещества играла олеиновая кислота. Опыты ставились на установках «УГМП-ВНИИГаз» в камерах высокого давления при $P=700$ кг/см², $T=100^\circ$ С, продолжительности 12 суток.

В результате этих исследований впервые экспериментально было выявлено, что глинистые минералы не только способствуют превращению органического вещества, но и в зависимости от своего минерального типа обуславливают ту или иную направленность этого процесса. В одних и тех же термобарических условиях эксперимента, из одного и того же органического вещества (олеиновая кислота), но с разными минеральными типами глин возникают продукты, в которых количественные соотношения компонентов резко различны.

При участии каолинитовой глины образуется катализат, в составе которого углеводороды преобладают над смолами (табл. 1). Характерно, что в составе углеводов присутствуют легкие, наиболее восстановленные компоненты — бензиновая фракция, количество которой почти в 2 раза больше высококипящей фракции. С участием гидрослюдистой глины углеводороды в катализате также резко преобладают над смолами; образуется и бензиновая фракция. Природная монтмориллонитовая глина (Са-гумбрин) ведет себя иначе: под ее влиянием из олеиновой кислоты образуется катализат, в котором смол в 40 раз больше, чем углеводов, и в составе последних бензиновая фракция отсутствует (см. табл. 1).

С целью выявления восстанавливающей роли водорода в поглощенном комплексе монтмориллонита мы повторили опыт с тем же природным гумбрином, но искусственно насыщенным водородом. Оказалось, что с участием активированного монтмориллонита углеводов образуется в 24 раза больше, чем с природным, и в их составе появляется бензиновая фракция (см. табл. 1).

Проведенные эксперименты подтверждают выводы, сделанные нами на природном материале Кавказского региона, и позволяют рассматривать выявленную на этом материале тенденцию приуроченности более восстановленных битумов к каолинито-гидрослюдистым и смешаннослойным глинам, а менее восстановленных — к монтмориллонитовым как закономерность.

Кроме указанных исследований, А. Г. Милешиной и Г. И. Сафоновой с участием авторов (5) проводились лабораторные эксперименты на мономинеральных глинах с природной легкой (после отгонки бензиновой фракции) нефтью из Сухокумского месторождения при нормальном давлении и комнатной температуре в течение 3 мес. Было установлено, что глины в зависимости от своего минерального типа направленно и с различной интенсивностью изменяют компонентный состав нефти: монтмориллонитовая глина обуславливает резкое возрастание содержания смол, каолинистая же и гидрослюдистая глины — некоторое увеличение масел (табл. 2).

Таблица 2

Компонентный состав сухокумской нефти до и после экспериментов с мономинеральными глинами (%)

Объект	Масла	Смолы	Асфальтены
Исходная нефть	88,7	6,6	1,4
Нефть над монтмориллонитом	42,2	57,9	0,5
Нефть над каолинитом	92,1	7,2	0,4
Нефть над гидрослюдой	93,5	6,1	0,4

В результате экспериментального моделирования, кроме того, было установлено, что все использованные в качестве катализаторов мономинеральные глины (фр. < 0,05 мм) не претерпели видового превращения.

Итак, весь приведенный материал показывает, что глинистые минералы при благоприятных геолого-геохимических условиях направленно влияют на преобразование рассеянного органического вещества нефтегазоматеринских пород, обуславливая преимущественное возникновение углеводородов при участии каолинита, гидрослюды и смешаннослойных минералов, а смол — при участии монтмориллонита. Кроме того, их влияние, очевидно, сказывается и на углеводородных флюидах при миграции, и на составе нефтей в залежах. Это дает возможность использовать минеральный тип глинистых нефтегазоматеринских пород как дополнительный критерий раздельного прогнозирования преимущественно нефтеносных или газоносных толщ разведваемого региона.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный нефтяной институт
Москва

Поступило
20 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Баллод, К. Б. Топчиева, Усп. хим., т. 20, в. 2 (1951). ² Т. С. Берлин, Б. Б. Звягин, Исследование обменной способности глин. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин, 1957. ³ В. Р. Владарская, Литол. и полезн. ископ., № 5 (1966). ⁴ В. Р. Владарская, М. К. Калинин и др., Геохим. сборн., № 4, Тр. Всесоюз. н.-н. геол.-разв. нефт. инст., в. 98 (1971). ⁵ В. Р. Владарская, Г. И. Носов, Геол. нефти и газа, № 1 (1971). ⁶ Т. Т. Клубова, Роль глинистых минералов в преобразовании органического вещества и формировании порового пространства коллекторов, «Наука», 1965. ⁷ К. Д. Неницеску, Усп. хим., т. 26, в. 4 (1957). ⁸ Г. И. Носов, В. Р. Владарская, Литол. и полезн. ископ., № 3 (1968). ⁹ А. А. Петров, Ю. А. Бедов и др., В сборн. Среда и процессы нефтеобразования, «Наука», 1964. ¹⁰ А. Феркаш, Физическая химия углеводородов, 1957. ¹¹ А. Е. Ферсман, Геохимия, т. 1, 1934.