

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА СПЕКТРЫ ЭПР НЕФТЕНОСНЫХ ПОРОД ЭКСТРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

При поисках и оценке запасов углеводородных месторождений очень важно определение коэффициента нефтенасыщенности пород – коллекторов нефти и газа, которые обычно определяются на образцах керна и шлама. Однако, до настоящего времени традиционные методики и технологии оценки коэффициента остаточной нефтенасыщенности оставались достаточно трудоемкими, требующими много времени для исследований, и недостаточно достоверными. В связи с этим нами впервые предложен способ экстракции любых углеводородных соединений из образцов пород – коллекторов нефти и газа [1].

В свою очередь изучение методом ЭПР-радиоспектроскопии, выделенных из образцов пород – коллекторов углеводородных веществ, позволило нам впервые на более точном (атомно-молекулярном) уровне дать оценку коэффициента остаточной нефтенасыщенности, которая очень важна при подсчете начальных или остаточных запасов нефти или газового конденсата.

Предлагаемый способ экстракции углеводородного вещества из образцов горных пород относится к области исследования образцов горных пород, в частности, к способам экстракции угле-

водородных веществ из образцов коллекторов нефти и газа и может быть использовано при поиске и разведке нефтегазовых месторождений.

Наиболее близким к предлагаемому способу является метод экстракции углеводородного вещества из образцов горных пород осуществляемый в аппарате Сокслета и включающий отбор образца, его измельчение, упаковку в патрон из фильтровальной бумаги, размещение образца в экстракционной камере аппарата Сокслета и заливку камеры экстрагентом [2]. Процесс экстракции проводят при нагревании с использованием органических экстрагентов – хлороформа, спирта, бензола и т.п. К недостаткам способа относятся его сложность, связанная с возможностью применения только в специализированных лабораториях, и длительность экстрагирования (десятки и сотни часов). Полнота экстракции в известном способе [2] недостаточно высокая, так как зависит от типа экстрагента и углеводородного вещества, диаметра пор и проницаемости породы, также происходит потеря легких фракций углеводородного вещества в результате их возгонки при нагревании. Кроме того, способ предусматривает использование дорогостоящих

и взрывоопасных экстрагентов. Техническим результатом предлагаемого способа [1] является упрощение процесса, снижение продолжительности и обеспечение полноты экстракции углеводородного вещества.

Способ экстракции углеводородного вещества из образцов горных пород, включающий отбор образца и последующую экстракцию углеводородного вещества, отличающийся тем, что образец породы правильной или неправильной геометрической формы помещают в съемную самоуплотняющуюся манжету, открытую с двух торцов, которую размещают в W-образной трубке (рис. 1) между верхним и одним из нижних ее колен, трубку заполняют раствором электролита, подают ток постоянного напряжения и регистрируют величину электрического тока до его стабилизации, после чего экстрагированное углеводородное вещество, собирающееся после его всплытия в верхнем колене трубки, отбирают для исследования через отверстие в верхнем колене, герметично закрытое пробкой во время экстракции.

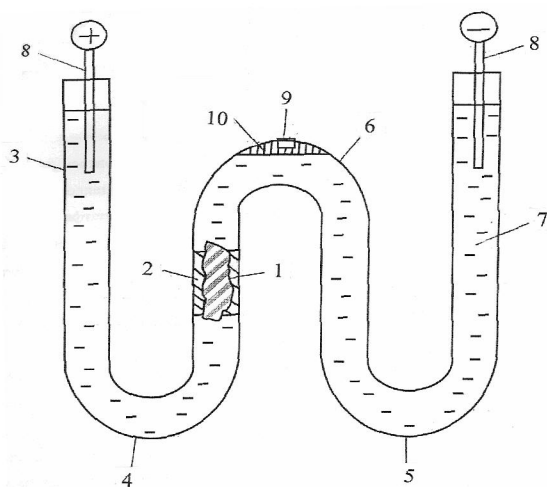


Рис. 1. Установка для экстракции углеводородного вещества из образцов горных пород:

- 1 – образец горной породы; 2 – резиновая манжета;
- 3 – W-образная стеклянная трубка; 4, 5 – нижние колена;
- 6 – верхнее колено; 7 – раствор электролита;
- 8 – электроды; 9 – отверстие в верхнем колене трубки;
- 10 – экстрагированное углеводородное вещество

Преимуществом предлагаемого способа является то, что процесс экстракции идет без нагревания, при этом легкие фракции не испаряются, что обеспечивает более полную экстракцию углеводородного вещества, одновременно снижаются энергозатраты. Кроме того предлагаемый

способ исключает использование дорогостоящих и взрывоопасных экстрагентов в качестве раствора электролита. В комплексе с двумя патентами Российской Федерации [3, 4] данный способ [1] удачно дополняет существующие традиционные геохимические методы поисков нефти и газа. В отличие от традиционных геохимических методов, предлагаемый метод отличается высокой экспрессностью, оперативностью получения информации, а также малым объемом изучаемой горной породы (керна, шлама) и отсутствием необходимости ее разрушения.

Вышеизложенные результаты не только увеличивают объем обнаруженных запасов нефти и газа в Прикаспийском регионе с наименьшими затратами, а также приводит к резкому уменьшению финансирования разведочных работ.

Экономический эффект при применении данного способа [1] определяется простотой используемого оборудования и малым числом используемых операций при экстракции углеводородных соединений из образцов горных и нефтеносных пород (шлам, керн). Экстракция углеводородного вещества предлагаемым способом происходит в течение 2–4 часов, в отличие от известного способа, в котором длительность экстрагирования составляет десятки и сотни часов. Все это делает его доступным для неподготовленного технического персонала, что очень важно в полевых условиях при массовых отборах проб.

Извлечение углеводородного вещества предлагаемым способом из одного образца горных пород обходится в 20–30 раз дешевле, чем при извлечении углеводорода традиционным способом [2].

Для успешного решения вопросов, связанных с диагностикой нефтеносности, при отсутствии видимых нефтегазопроявлений, определенный интерес представляют исследования органической и минеральной частей пород в неизученных интервалах разрезом.

На рис. 2 представлены спектры ЭПР породы, взятой из скважины 7 месторождения Сазанкурак. Спектр 2а был записан до экстрагирования битума из породы. Сигнал относится, по всей видимости, к парамагнитному А – центру каолинита [5]. Параметры спектра $g_{\parallel} = 2,0490$ и $g_{\perp} = 2,0028$ соответствуют А – центру. Как показывают результаты экстракции, сигнал, соответствующий g_{\perp} , существенно уменьшился, а сигнал, соответствующий g_{\parallel} , остался без изменения. Этот

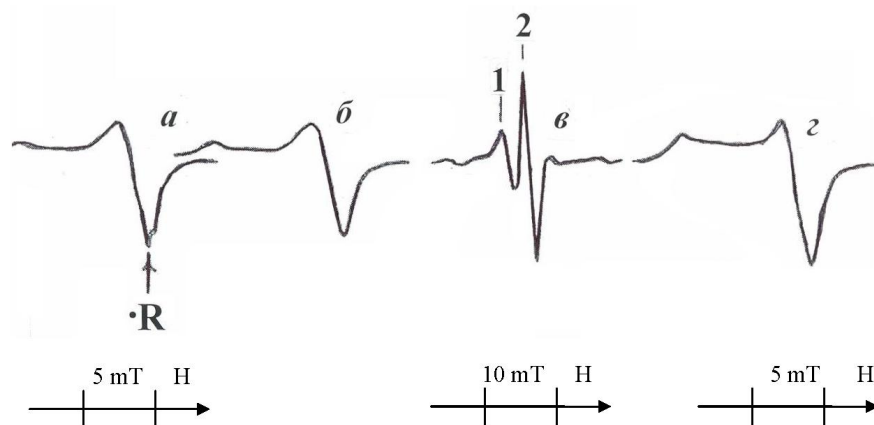


Рис. 2. Спектры ЭПР пород и битумоидов. *а* – каолинит в исходной породе скв. 7 месторождения Сазанкурак с глубины 480–490 м (*R* – линия органического свободного радикала); *б* – из породы выделен битумоид; *в* – выделенный битумоид: 1 – компонента СТС спектра ЭПР от комплексов ванадила, 2 – сигнал ЭПР от СР; *з* – стандартный образец каолинита Ново-Алексеевского месторождения

результат связан с выделением битума, содержащего так называемый «угольный радикал», чей g -фактор практически совпадает с $g_{\perp} A$ – центра. На рис. 2в представлен спектр 25%-го бензольного раствора битума, выделенного из взятого образца. В нем присутствуют линии (2) свободного радикала (СР) и линии (1) ванадила (VO^{2+}). Ввиду существенного различия в интенсивностях линий VO^{2+} и A – центра, а также не представленных линий Mn^{2+} , определение VO^{2+} в исходной породе невозможно.

В работе [6] на основании исследований парамагнитных свойств органических веществ (ОВ) пород надсолевых отложений месторождений Прикаспийского региона методом ЭПР установлено, что продуктивный разрез характеризуется наличием ванадиловых соединений. Определение концентрации ванадиловых соединений проводилось по методике [7].

Установленная зональность в количественном распределении ванадиловых комплексов и прослеживаемая тенденция взаимосвязи зон высокой концентрации этих комплексов с благоприятными коллекторскими свойствами, дала возможность нам рекомендовать описанный подход в геохимических поисках нефти и газа.

В таблице представлены результаты выделения битума из исследованных пород. Выделение битумов из пород проводилось на установке (рис. 1). После выделения битумов в спектрах ЭПР происходило резкое уменьшение интенсивности (X) исходного асимметричного сигнала. Интенсивность симметричного синглета оставалась прак-

тически неизменной в глинистых отложениях, где содержание битумов очень низкое и СР отсутствуют (табл.). Как видно из этой таблицы, породы нижнемеловых отложений месторождения Сазанкурак характеризуются повышенным содержанием битумов с высокой концентрацией СР. По этим причинам данные породы являются нефтепроизводящими, а также могут быть коллекторами.

Ясно, что объективным индикатором нефтеносности должен быть весовой процент битумов в породах. Нами проведено выделение битумов и изучение методом ЭПР их парамагнитных свойств для кернов надсолевых отложений и других перспективных площадей Прикаспийского региона. В результате обнаружено, что наиболее высокое содержание Mn^{2+} в породах и СР в битумах наблюдается в нефтепроизводящих отложениях. Обобщение экспериментальных данных показало, что помимо двухвалентного марганца в качестве индикатора нефтеносности может быть использована интенсивность сигнала ЭПР битумов, выделенных из исследуемых пород.

Вид анализируемых спектров существенно зависит от минералогического состава. Вид спектра существенно изменяется при отсутствии каолинита. В этом случае более отчетливо выделяется СТВ от взаимодействия с атомами алюминия $[Al - O - Al]$ центра полевого шпата (рис. 3).

Подобные спектры регистрируются также в образцах, взятых с поверхности почвы, где не содержится каолинит.

Характеристика пород и битумов месторождения Сазанкурак

| Глубина отбора проб, м | Литология | Глубина залегания нефти, м | Выход битума, % | Содержание $СР \cdot 10^{-17}$, спин/г битума | Уменьшение сигнала X, % | |
|------------------------|--|----------------------------|-----------------|--|--|----|
| <i>Скважина 7</i> | | | | | | |
| 377-382 | Песчаник крепкий с гнездообразной нефтью | 456-459 | 0,49 | 9,7 | Огромный сигнал от Mn (II) 60 30 | |
| 460-470 | Песок глинистый | 483-490 | 0,67 | 14,8 | | |
| 480-490 | Песок пропитан нефтью | | 0,89 | 24,6 | | |
| <i>Скважина 2</i> | | | | | | |
| 420-430 | Глинистый алевролит | 438-449 | 0,07 | Отс. | Не изм. | |
| 430-434 | Глина слабоалевролитистая | | 0,08 | Отс. | Не изм. | |
| 442-447 | Песок пропитан нефтью | | 0,17 | 23,8 | 50 | |
| 447-452 | Песок пропитан нефтью | | 464-470 | 0,17 | 32,4 | 54 |
| 481-492 | Песок пропитан нефтью | | 485-492 | 0,18 | 46,5 | 46 |

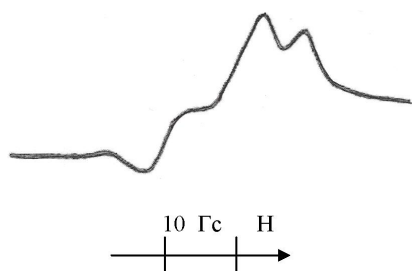


Рис. 3. Спектр ЭПР породы, не содержащей каолинит, месторождения Кожа, скв. 1, взятой с глубины 1075-1080 м, записанный при меньшем масштабе развертки магнитного поля 5 Гс/см

Таким образом, показано, что анализ спектров ЭПР пород каолинита и полевого шпата может содержать информацию о наличии в этих породах примеси органических веществ – спутников нефти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Предварительный патент РК № 16208. Способ для экстракции углеводородного вещества из образцов горных пород / Те Л. А., Насиров Р., Джакиев К. Е., Тавризов В. Е., Джексенов М.; опубл. 15.09.2005. Бюл. №9.
2. *Калинко М.К.* Методика исследования коллекторских свойств кернов. М.: Гостоптехиздат. 1963. С. 21-27.
3. Патент РФ №2068188. Способ прогнозирования нефтеносности терригенных разрезов скважин / Насиров Р., Солодовников С.П., Стрельченко В.В., Тавризов В.Е.; опубл. 20.10.96, Бюл. №29.
4. *Тyo Л.А., Jexsenov M.K., Kusanova B.K., Batirbaev I.M., Nasirov R.* Paramagnetic criterions of prognosis for oil and gas rocks content // Доклады НАН РК. 2002. №6. С. 93-98.

5. *Ikeya M.* New Applications of Electron Spin Resonance (Dating, Dosimetry and Microscopy) // World Scientific. Singapore, 1993. 500 p.

6. *Насиров Р.* Углеводородные парамагнитные индикаторы нефтеносности пород // Доклады МН – АН РК. 1997. №2. С. 61-63.

7. Предварительный патент РК №15051. Способ определения содержания ванадия в нефтях и нефтепродуктах / Насиров Р., Джексенов М.К., Те Л.А.; опубл. 15.11.2004. Бюл. №11.

Резюме

Тау жыныстарынан органикалық заттарды бөліп алудың жаңа әдісі ұсынылған. Бұл әдіс бойынша тау жыныстарынан органикалық заттарды бөліп алу, тау жыныстарының өзіне тән ЭПР-спектрлерін айқындауға мүмкіндік береді.

*Атырауский
государственный университет
им. Х. Досмухамедова*

Поступила 20.06.07г.