

11 (30) ноябрь 2006

ГОРНЫЕ ВЕДОМОСТИ

ТЮМЕНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

НИКОЛАЙ НИКИТИЧ РОСТОВЦЕВ.
НАЧАЛО ПУТИ

ПЕРМО-ТРИАСОВЫЕ ЭФФУЗИВЫ
И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ИХ ПОИСКОВ

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ
ВОДОНЕФТЕНАСЫЩЕННЫХ КВАРЦЕВЫХ,
КАРБОНАТНЫХ И БЕНТОНИТОВЫХ
ПОРОШКОВ В ТЕРМОГРАДИЕНТНОМ ПОЛЕ

«Богатство не дает
есть залог величия державы»
М.В. Ломоносов

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ВОДОНЕФТЕНАСЫЩЕННЫХ КВАРЦЕВЫХ, КАРБОНАТНЫХ И БЕНТОНИТОВЫХ ПОРОШКОВ В ТЕРМОГРАДИЕНТНОМ ПОЛЕ

М.Ю. Зубков

ООО «ЗапСибГЦ», г. Тюмень

АННОТАЦИЯ

Проведены эксперименты с нефте- и нефтеводонасыщенными мономинеральными порошками кварцевого, карбонатного и бентонитового состава в термоградиентном поле при атмосферном и пластовом давлениях. Установлены закономерности в распределении углеводородов и воды в этом поле, а также изменения их смачиваемости водой. Отмечены отличительные особенности в механизме гидрофобизации алюмосиликатных и карбонатных порошков. Выявлены причины, вызывающие процессы гидрофобизации поверхности минеральных зерен, предложен механизм протекания этого процесса.

HYDROPHOBIZATION OF WATER-AND-OIL SATURATED QUARTZ, CARBONATE AND BENTONITIC POWDERS IN THERMAL GRADIENT FIELD

M.Yu. Zubkov

ZapSibGC, LLC, Tyumen

ABSTRACT

Experiments in thermal gradient field have been conducted on oil-saturated and oil-and-water saturated pure mineral quartz, carbonate and bentonitic powders at atmospheric and formation pressures. Regularities of hydrocarbon and water distribution in this field as well as variation of their wettability properties have been determined. Distinctive features of hydrophobization in aluminosilicate and carbonate powders have been defined. Causes of hydrophobization of mineral grains surface have been identified; a scheme of that process was suggested.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что с ростом глубины залегания углеводородных залежей и соответственно повышением пластовых температур ($T_{пп}$) и давлений ($P_{пп}$), как правило, отмечается постепенное уменьшение плотности нефти, снижение содержания в них асфальтосмолистых соединений, они приобретают цвет от светлого до светло-желтого. Одновременно с этим петрофизические исследования показывают, что, начиная с некоторой глубины, отмечается прогрессирующая гидрофобизация (Гфб) коллекторов. Это вызывает изменение характера распределения флюидов, насыщающих коллектор, приводит к изменению их фазовой проницаемости, что, в свою очередь, следует учитывать при составлении технологических схем разработки месторождений и при выборе методов интенсификации добычи нефти [1, 6, 7, 9, 10, 12, 13].

Можно предположить, что изменения состава и свойств нефти с ростом глубины их залегания, с одной стороны, и прогрессирующая Гфб вмещающих их пород-коллекторов — с другой, не только взаимосвязаны между собой, но и взаимообусловлены друг другом. Очевидно, что характер и интенсивность взаимного влияния нефти и вмещающих их коллекторов друг на друга по мере погружения продуктивных горизонтов должны зависеть, с одной стороны, от состава и свойств нефти, а с другой — от вещественного состава вмещающих их пород. Встречающиеся в разрезе породы-коллекторы, как правило, имеют полимиктовый состав, что не позволяет однозначно интерпретировать, с поверхностью какого именно минерала связаны гидрофобационные свойства коллектора.

Поэтому в настоящей работе рассмотрено взаимодействие нефти различного состава с вмещающими их мономинеральными порошками глинистого (Гл), карбонатного (Ка) и кварцевого (Кв) составов в термоградиентном поле, моделирующем процесс погружения осадочных пород и увеличения величины $T_{пп}$.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты проводились с тремя типами нефти: легкой, средней и тяжелой, имевших плотности соответственно 0.820, 0.867 и 0.900 г/см³. Содержания асфальтосмолистых компонент в выделенных типах нефти составили соответственно 7.9, 10.2 и 13.9%. Легкая нефть была отобрана из среднеурских отложений, средняя — из отложений баженовской свиты Салымского месторождения — пласт Ю₀, а тяжелая — из неокомских отложений. В качестве мономинеральных матриц использовались: бентонитовая Гл, состоящая почти полностью из монтморилло-

нита, и раздробленные в порошок Кв и Ка, имеющие размеры зерен, близкие к средне-крупнозернистому песчанику.

В первой серии опытов из нефти и минеральных компонентов составлялись смеси с 20% ее содержанием. Во второй серии опытов кроме нефти (15%) в смесь добавлялась вода (5%). Полученные смеси в стеклянных пробирках помещались в нагреватель с заданным градиентом температур.

Третья серия опытов проводилась с водонефтенасыщенными образцами (с таким же, как во второй серии опытов, соотношением нефти и воды), но под давлением 20 МПа, для чего использовалась стальная трубка. К моменту стабилизации температуры она распределялась по длине пробирки или трубы следующим образом: на ее концах около 50-60° С, а в центре 120-130° С. Длительность опытов составляла 5 суток.

После окончания опыта содержимое трубы или пробирки делилось на 7-9 образцов. Полученные образцы анализировались до и после спирто-бензольной (с/б) экстракции с помощью дериватографа, а состав экстрактов исследовался на хроматографе.

Так как обычно используемые способы определения смачиваемости предназначены для анализов твердых образцов, а в наших опытах использовались пасто- или порошкообразные вещества, то степень Гфб или гидрофильтности (Гфл) определялась по скорости впитывания образцом капли воды, нанесенной на его предварительно выровненную поверхность. Получаемые результаты имели хорошую воспроизводимость и обеспечивали необходимую для постановочных экспериментов точность.

К Гфл условно относились образцы, которые впитывали каплю воды в течение нескольких секунд, к Гфб — образцы, не впитывающие воду. Остальные образцы имели промежуточное между Гфл и Гфб состояние, причем степень их Гфб принималась прямо пропорциональной времени впитывания ими водной капли.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Первая серия опытов

Анализ результатов опытов с нефтенасыщенной бентонитовой Гл показал, что после завершения экспериментов произошли изменения в цвете смесей по длине пробирки: отмечалось постепенное потемнение их цвета от светлобурого на концах пробирки до темно-серого, почти черного, в ее центральной, наиболее высокотемпературной, части. Граница интенсивного потемнения смеси лежит в интервале температур (T) 95-115° С и выше.

Анализ углеводородного (УВ) состава с/б экстрактов (на примере смеси со средней нефтью) показал, что распределение отдельных УВ по длине пробирки (или по температуре) носит почти симметричный относительно ее центра характер (рис. 1).

Исследовались УВ от C_{10} до C_{30} , т.к. более легкие УВ интенсивно испарялись и не были информативными.

Концентрация УВ в экстрактах, начиная с C_{15} и выше, превышает их относительное содержание в нефти. Соотношение же отдельных УВ и в нефти, и в экстрактах сохраняется, что свидетельствует об отсутствии процессов термодеструкции УВ в интервале исследуемых Т.

Содержание УВ с C_{10} по C_{12} резко уменьшается в центральной части пробирки — от 5.0-7.5% до 2.5-4.5% (см. рис. 1). Начиная с C_{13} - C_{14} , глубина и ширина минимума уменьшается: для C_{15} - C_{17} отмечается узкий неглубокий минимум, приходящийся на центральный образец, а для C_{18} минимум нивелируется, превращаясь в наклонную «полочку». Начиная с C_{19} , появляется широкий максимум с вершиной в центральной части пробирки. По мере перехода к более тяжелым УВ максимум становится более четким (см. рис. 1).

Таким образом, отмечается перераспределение УВ по длине пробирки следующим образом: наиболее легкие УВ (примерно до C_{17}) испаряются из центральной, наиболее нагретой ее части и конденсируются у более холодных концов. Более тяжелые УВ (с C_{19} и выше), наоборот, высаживаются и концентрируются в более горячей центральной части пробирки.

При интерпретации дериватографических исследований полная потеря веса, связанная с разложением и испарением нефти, нормировалась к 100%. Суммарная потеря веса делилась на две части: первая — до 300°C (до этой Т удаляется межслоевая вода, входящая в состав бентонита, и легкие УВ примерно до C_{17}) и вторая — от 300 до 600°C (в этом интервале Т выходят тяжелые УВ, частично разлагаются гетеросоединения).

Полученные данные в общих чертах напоминают распределение легких и тяжелых УВ (сравнение рис. 1 и рис. 2). Следует отметить, что кроме УВ в потери веса до 300°C вносит вклад и выделяющаяся в этом интервале Т адсорбированная и межслоевая вода. Поэтому кроме УВ происходит перераспределение этих типов воды, которые, как и легкие УВ, переходят из центральной, самой горячей, части пробирки к более холодным ее концам.

После экстракции (речь идет об опытах со средней нефтью) цвет образцов изменился с бурого до практически белого (первоначального), однако 3 образца из центральной части имели серый цвет,

что свидетельствует о том, что часть темноокрашенных компонент (вероятно, гетеросоединения) необратимо сорбировалась на поверхность глины в этих образцах. Содержание этих нерастворимых компонент составляет около 0.5%.

Следует обратить внимание на закономерное увеличение разницы максимальных потерь в весе (Δ) между образцами из центральной (горячей) и крайних (холодных) частей пробирок по мере перехода от смесей с легкой ($\Delta = 33\%$) к средней ($\Delta = 51\%$) и тяжелой ($\Delta = 54\%$) нефтям (рис. 2 б, в и г).

Анализ степени Гфб образцов после завершения эксперимента (после исчерпывающей с/б экстракции из них средней нефти) показал, что к центру пробирки она возрастает, максимальной Гфб обладает образец из центральной, самой горячей, части пробирки (см. рис. 2 а).

Результаты опытов смеси бентонита с легкой и тяжелой нефтью аналогичны таковым со средней нефтью (см. рис. 2 в, г). Как уже отмечалось выше, после опытов и в этих образцах наблюдалось потемнение цвета образцов в центральной, наиболее горячей, части пробирки. После опытов неэкстрагированные образцы независимо от того, какой нефтью они были насыщены, имели Гфб свойства.

Единственное важное отличие между образцами с легкой и тяжелой нефтью, с одной стороны, и средней — с другой, заключалось в том, что для первых после экстракции не наблюдалось значимого изменения степени Гфб свойств после опытов по длине пробирки — все они после экстракции оказались Гфл.

Анализ растровых электронных снимков поверхности исходной бентонитовой глины, а также экстрагированных образцов после опытов со средней и тяжелой нефтью, отобранных из горячей (центральной) части пробирок, показал, что если на поверхности исходной глины и экстрагированного образца после опыта с тяжелой нефтью не наблюдается новообразований, то на поверхности экстрагированного образца после опыта со средней нефтью, напротив, отмечаются тонкие плёнки адсорбированных органических веществ, представленных, скорее всего, гетеросоединениями (рис. 3).

Очевидно, что только в средней (баженовской) нефти в достаточном количестве присутствовали соединения, приведшие вследствие термического воздействия к необратимой гидрофобизации поверхности Гл частиц. В легкой и тяжелой нефти гидрофобизирующие компоненты присутствуют в незначительном или недостаточном количестве, чтобы вызвать необратимую гидрофобизацию поверхности бентонитовых частиц.

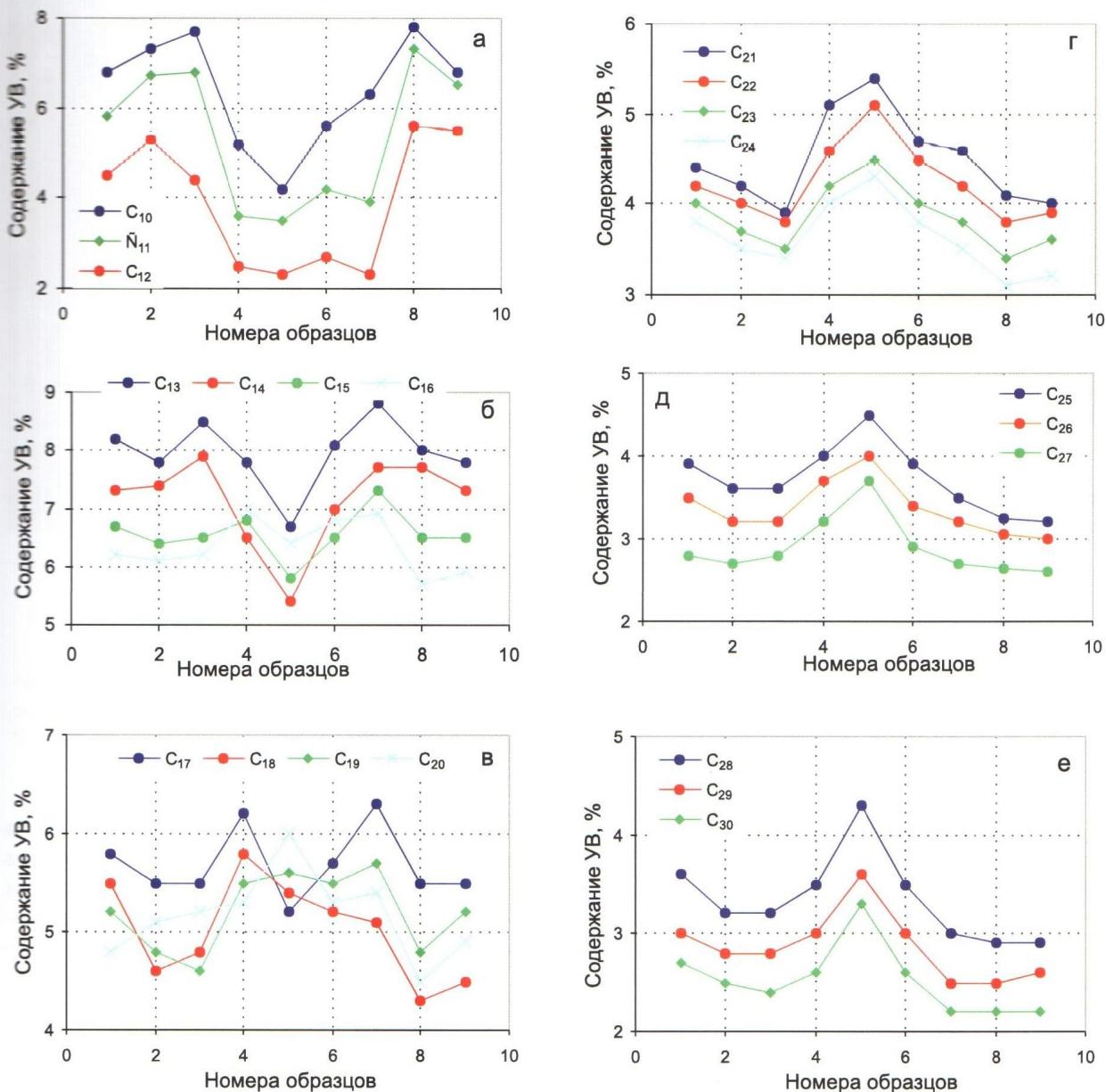


Рис. 1. Изменение содержания углеводородов по длине пробирки в опыте с бентонитовой глиной, насыщенной средней нефтью:

а - с C₁₀ по C₁₂; б - с C₁₃ по C₁₆; в - с C₁₇ по C₂₀; г - с C₂₁ по C₂₄; д - с C₂₅ по C₂₇; е - с C₂₈ по C₃₀

Поэтому эксперименты с Ка и Кв проводились только со средней нефтью.

Дериватографические исследования Кв и Ка образцов показали, что, как и в случае с бентонитовой Гл, легкие УВ перемещаются из центральной, наиболее горячей части к более холодным концам пробирки, хотя в этом случае изменения в концентрации легких и тяжелых УВ по длине пробирки выражено гораздо слабее, чем в нефтенасыщенном бентоните (см. рис. 2 д, е).

После опытов как Ка, так и Кв образцы оказались Гфб. После с/б экстракции, напротив,

все они приобрели первоначальный белый цвет и Гфл свойства. Визуальное сравнение цвета Ка и Кв образцов после опытов показало, что их цвет практически одинаков по всей длине пробирки.

Таким образом, основные отличия нефтенасыщенных (средней баженовской нефтью) образцов бентонитовой Гл от Кв и Ка порошков заключаются в закономерном изменении их цвета и Гфб свойств по длине пробирки, а также в необратимой сорбции поверхностью Гл частиц, слагающих бентонит, части темноокрашенных компонент нефти в наиболее высокотемпературной части пробирки.

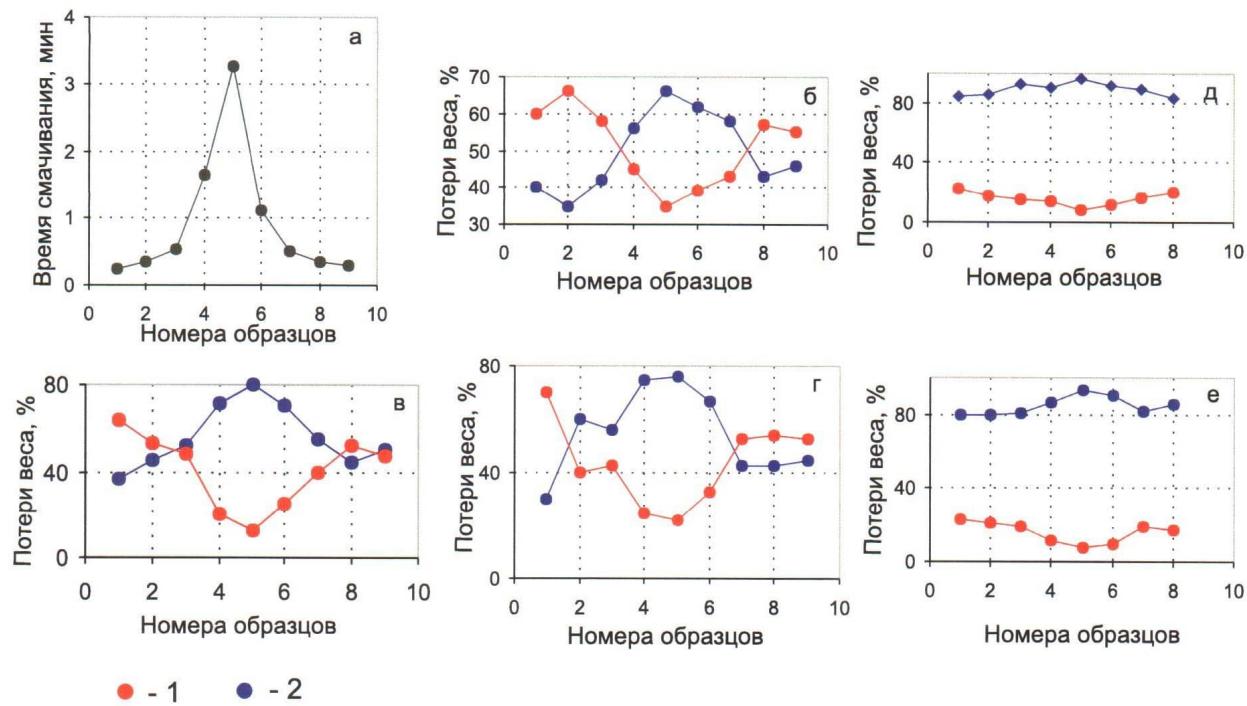


Рис. 2. Изменение степени гидрофобности (а) и потерь веса (б-е) нефтенасыщенных образцов бентонита, насыщенных: б — лёгкой; в — средней и г — тяжёлой нефтями; д и е — насыщенные средней нефтью, безводные, соответственно кварцевый и карбонатный порошки; потери веса: 1 — до 300°C; 2 — от 300°C до 600°C

Наряду с различиями в свойствах и величине удельной поверхности Гл частиц и зерен Кв и Ка, которыми можно было объяснить отмеченные отличия образцов бентонита от Ка и Кв, вторым наиболее важным моментом является наличие в Гл образцах различных типов воды. С целью проверки возможности влияния воды на процессы Гфб и перераспределения нефти в образцах была поставлена вторая серия опытов.

Вторая серия опытов

Все эксперименты в этой серии опытов проводились только со средней нефтью. Анализ результатов опытов с нефтенасыщенным прокаленным (обезвоженным) бентонитом показал, что в отличие от непрокаленного бентонита изменений в цвете по длине пробирки после эксперимента не наблюдалось — все образцы имели коричневый цвет. Изменения в содержании легких и тяжелых УВ по длине пробирки носили обычный характер — в центральной ее части наблюдалось минимальное содержание легких УВ и максимальное — тяжелых. На концах пробирки их соотношение изменяется на обратное (рис. 4 а).

После опыта все образцы были Гфб, а после исчерпывающей экстракции Гл приобрела первоначальный светло-серый цвет и Гфл свойства по всей длине пробирки.

Напротив, нефтеводонасыщенные Кв и Ка образцы после опытов имели явные различия в цвете: отмечалось постепенное потемнение цвета образцов от концов к центру пробирки: от светло-коричневого до темно-коричневого, почти темно-серого.

Анализ распределения легких и тяжелых УВ, а также воды показал, что в отличие от безводных образцов кривые потери веса стали более дифференцированными (см. рис. 4 б, в). В трех центральных образцах (4, 5 и 6), имевших как Кв, так и Кб состав, вода почти полностью отсутствовала. Таким образом, более дифференцированный характер кривых на рис. 4 б, в по сравнению с кривыми на рис. 2 д, е во многом объясняется наличием или отсутствием в образцах воды, как и в случае с водосодержащим и безводным бентонитом (см. рис. 2 а и рис. 4 а).

После опытов и Кв и Кб образцы имели Гфб поверхности.

Искрывающая с/б экстракция возвратила первоначальный белый цвет Ка образцам, однако все они сохранили Гфб свойства. Проэкстрагированные Кв образцы отчасти сохранили слегка буроватый оттенок, причем образец из центральной части пробирки имел отчетливо более темный цвет. Все образцы, за исключением центрального Гфб образца, оказались Гфл. Таким образом, Гфб свойства всех Ка образцов и цен-

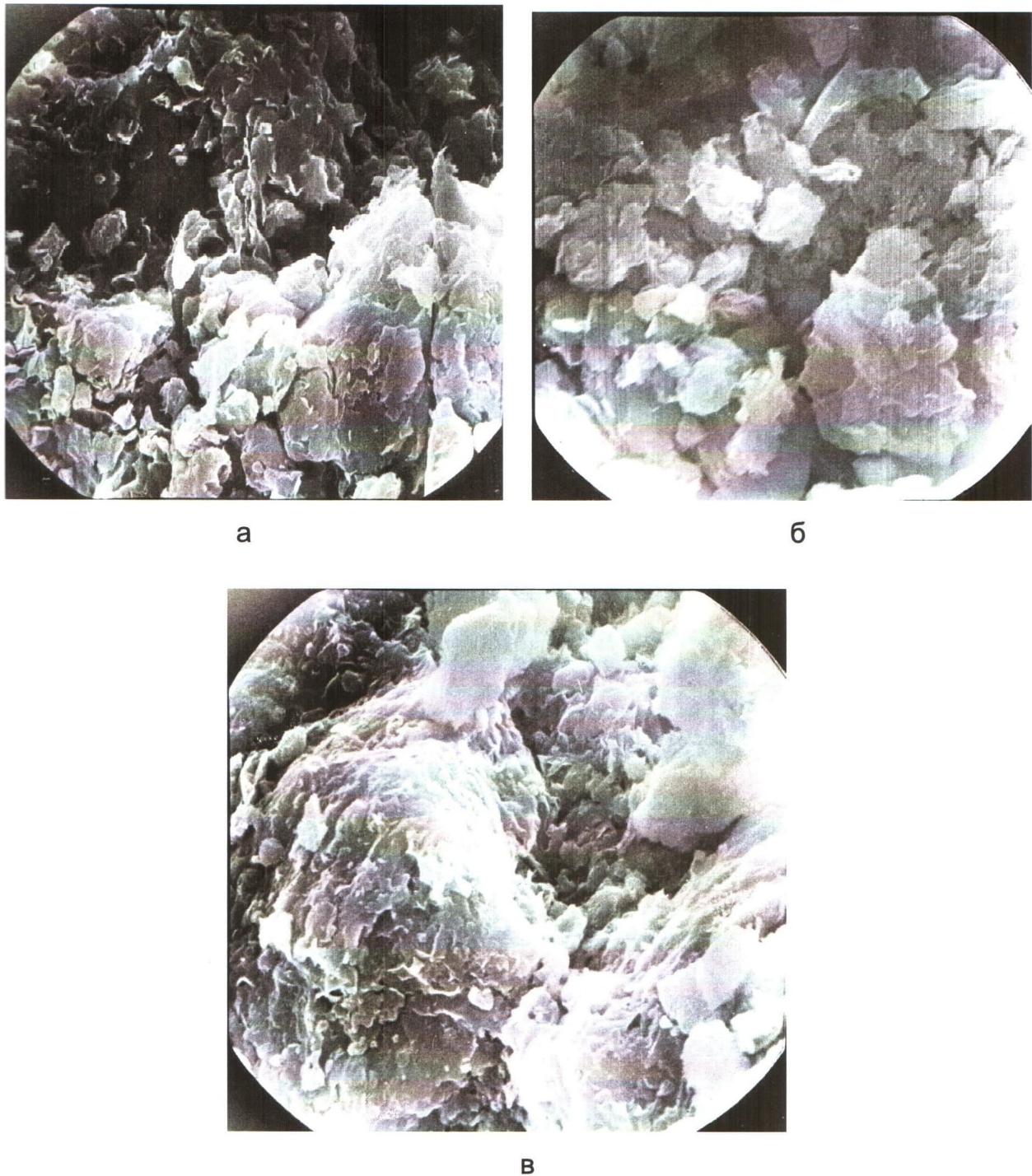


Рис. 3. Фотографии РЭМ образцов бентонитовой глины: а — исходный; б, в — извлечённых из самой высокотемпературной части пробирки, экстрагированных после опытов с тяжёлой и средней нефтями соответственно; увеличено в 3000 раз

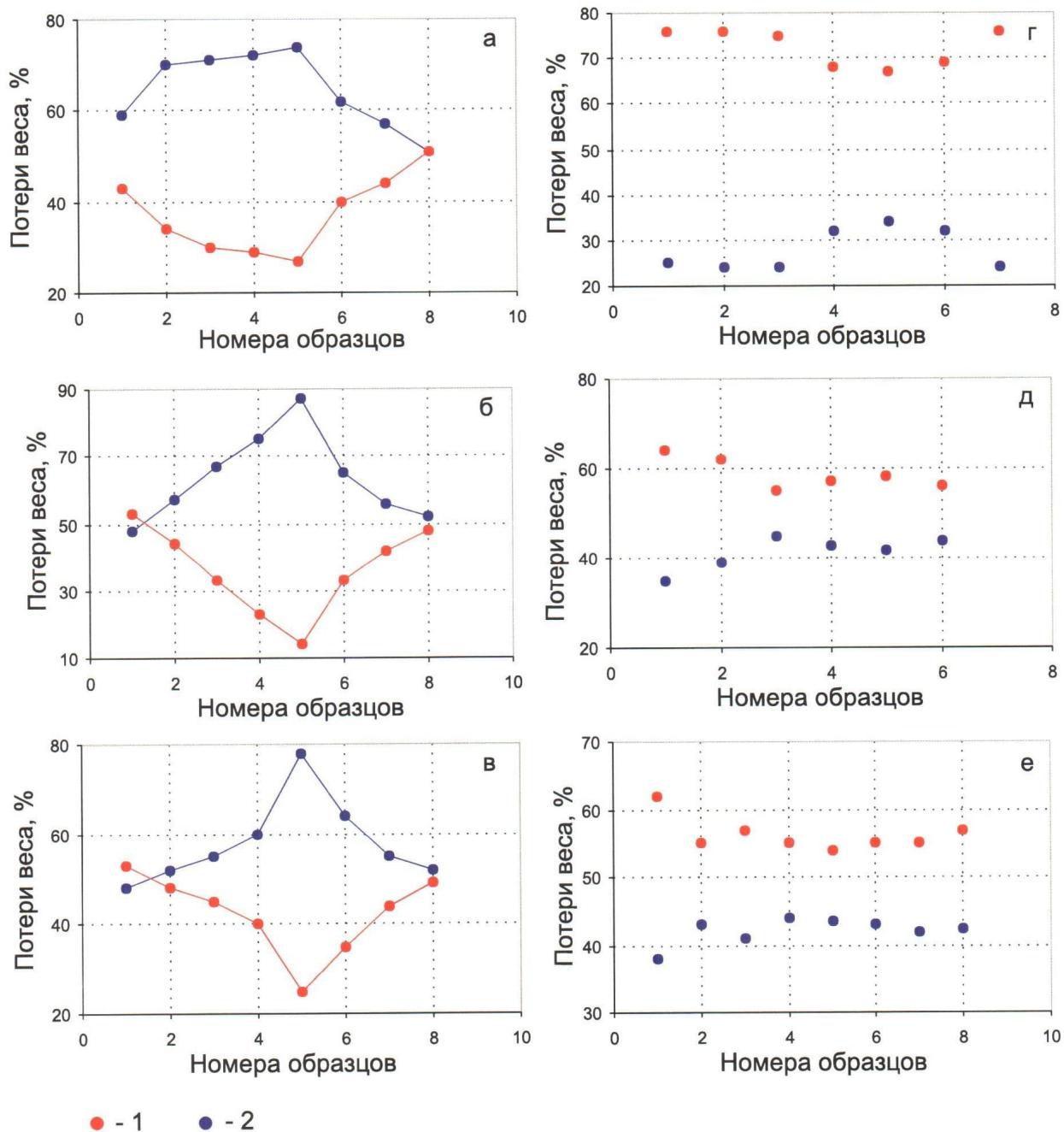
трального Кв после экспериментов носят необратимый характер.

Проведенная серия опытов подтвердила сделанное ранее предположение о том, что как ни парадоксально, но именно присутствие в образцах наряду с нефтью воды приводит к необратимой Гфб поверхности минеральных частиц, а также к обратимой или отчасти необратимой сорбции темноокрашенных компонентов нефти.

Третья серия опытов

С целью проверки справедливости полученных выводов в опытах, проведенных при атмосферном давлении ($P_{\text{атм}}$) для пластовых условий, были поставлены эксперименты с теми же минеральными компонентами со средней нефтью (15%) и водой (5%) при давлении 20 МПа.

Наиболее значительные различия по длине пробирки наблюдались в случае нефтенасыщенного бентонита. Вновь, как и при $P_{\text{атм}}$, отмечалось



Условные обозначения: см. на рис. 2.

Рис. 4. Изменение потерь веса в нефтеводонасыщенных образцах по длине пробирки при атмосферном давлении (а-в) и при давлении 20 МПа (г-е): а — нефтенасыщенный обезвоженный бентонит; б, в — соответственно нефтеводонасыщенные кварцевый и карбонатный порошки; нефтеводонасыщенные порошки: г — бентонита; д — кварца; е — карбоната

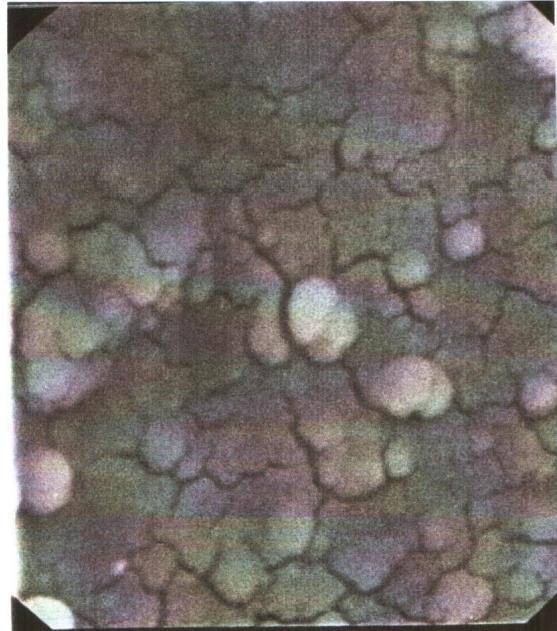
закономерное изменение в цвете образцов от светло-коричневого на концах трубки до почти черного в центральной ее части. Все образцы после опыта были Гфб.

В отличие от опытов, проведенных при $P_{\text{атм}}$, в рассматриваемом случае различия в потерях веса по длине трубки в двух выбранных температурных интервалах не так велики и составляют всего около 12% (табл. 1, рис. 4 г сравниваются с рис. 2 а, в, г). Слабые различия в потерях веса

по длине трубки обусловлены главным образом тем, что наряду с перераспределением легких и тяжелых УВ за время опыта произошло перемещение лишь адсорбированной на поверхности Гл воды. Содержание межслоевой воды по длине трубки практически не изменилось, что доказывается результатами рентгено-структурного анализа. Вероятно, повышение давления до 20 МПа препятствует миграции межслоевой воды в термо-градиентном поле.



а



б



в



г

Рис. 5. Снимки РЭМ: регенерированный обломок кварца (а) и увеличенный фрагмент его поверхности (б), а также агрегаты эпигенетического порового диккита (в) и увеличенного фрагмента торцов его пластинчатых кристаллов (г), на поверхности которых присутствуют пленки гетеросоединений с характерной микроячеистой текстурой; Ем-Еговская площадь, скв. 1335, тюменская свита

После экстракции образцы Гл приобрели Гфл свойства и первоначальный светло-серый цвет, за исключением центральных образцов, которые сохранили более темный — темно-серый цвет, что указывает на необратимую сорбцию темно-окрашенных компонентов нефти.

Проведенный эксперимент показал, что перераспределяются и катализируют процессы сорбции темноокрашенных компонентов нефти именно адсорбированной на поверхности Гл вода, в то время как межслоевая, по-видимому, практически не участвует в этом процессе.

Опыт с водонефтенасыщенным Кв порошком показал, что в отличие от экспериментов, проводившихся при $P_{\text{атм}}$, в которых приготовленная смесь сохраняла в течение эксперимента гомогенную консистенцию, при давлении в 20 МПа происходило разделение первоначально однородной смеси на две — нефте- и водонасыщенную. Таким образом, процессы перераспределения нефтяных компонент и воды происходили в данном случае не по всему объему образца, как в опытах при $P_{\text{атм}}$, а лишь в узкой зоне водонефтяного контакта (ВНК).

После эксперимента в образцах из центральной (наиболее горячей) части трубы отмечалась узкая горизонтальная зона (толщиной около 1 мм) почти черного цвета, возникшая на границе ВНК. Остальные образцы имели практически одинаковый цвет: светло-серый — в водонасыщенной нижней и светло-коричневый — в нефтенасыщенной верхней части, результирующая усредненная смесь была Гфб вне зависимости от положения образцов по длине трубы.

Анализ распределения потерь веса в двух выбранных температурных интервалах показал, что их относительные изменения по длине трубы не превышают 9% (см. табл. 1 и рис. 4 д).

После экстракции ко всем образцам, за исключением центральных (серых), вернулся первоначальный белый цвет. Все образцы после экстракции приобрели Гфл свойства. Однако центральный образец из самой горячей части трубы имел вдвое большее, чем остальные, время впитывания водной капли, то есть частично сохранил Гфб свойства.

Анализ результатов опыта, проведенного с водонефтенасыщенным Ка порошком, показал, что, как и в случае с Кв порошком, происходит разделение первоначально однородной водонефтяной смеси на верхнюю — нефте- и нижнюю — водонасыщенную части. После эксперимента не отмечалось явных различий в цвете образцов

по длине трубы, кроме того, все они были Гфб. Изменения в содержании легких и тяжелых УВ по длине трубы не превышают 5% (см. табл. 1 и рис. 4 е).

После экстракции все образцы приобрели первоначальный белый цвет, однако отчасти сохранили Гфб свойства, особенно центральные образцы. Если проэкстрагированные после опытов Гл и Кв образцы впитывали воду за 5–25 сек., то Ка — за 30–50 мин. (крайние) и 80–90 мин. (центральные). Необратимая частичная Гфб Ка образцов, как и в случае проведения опытов при $P_{\text{атм}}$, достигалась за счет бесцветных компонентов нефти.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что изменение смачиваемости поверхности минеральных зерен вследствие их контакта с нефтеводным флюидом происходит под действием поверхностно-активных веществ (ПАВ), присутствующих в нефти [1, 6, 7, 9–13]. Несомненное влияние на процесс адсорбции ПАВ, содержащихся в нефти, оказывает также катионно-анионный состав и величина pH поровой воды, а также величина пластовой температуры и давления [7, 9, 12].

Рассмотрим основные виды ПАВ, присутствующих в нефти.

В природной нефти ПАВ обнаружены во многих ее фракциях, но чаще всего они содержатся в более тяжелых фракциях, таких как смолы и асфальтены. Эти ПАВ считаются полярными соединениями, содержащими O, N и S, где

— O-соединения, обычно кислые, включают в себя фенолы и большое число разнообразных карбоксильных кислот, которые межфазно наиболее активны при щелочном pH;

— S-соединения, как правило, представлены полисульфидами, тиофенами с меньшим количеством других соединений, например, меркаптанов (тиолов);

Таблица 1

МАКСИМАЛЬНАЯ РАЗНИЦА ПОТЕРЬ ВЕСОВ МЕЖДУ ОБРАЗЦАМИ ИЗ ГОРЯЧЕЙ И ХОЛОДНОЙ ЧАСТЕЙ ПРОБИРКИ (ТРУБКИ) В ОПЫТАХ С НЕФТЕМИНЕРАЛЬНЫМИ И ВОДОНЕФТЕМИНЕРАЛЬНЫМИ СМЕСЯМИ, ПРИГОТОВЛЕННЫМИ НА ОСНОВЕ СРЕДНЕЙ НЕФТИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ И МОДЕЛИРУЮЩЕМ ПЛАСТОВОЕ (20 МПА) ДАВЛЕНИЯХ, %

Минеральный состав дисперсной среды	Только нефть	Водонефтяная смесь, 1 атм.	Водонефтяная смесь, 20 МПа
Глина (бентонит)	24	51*	12
Кварц	17	40	9
Кальцит	15	28	5

Примечание. *Глина насыщена атмосферной влагой и 20% нефти, в остальных случаях в составе водонефтяной смеси воды 5% и нефти 15%.

N-соединения обычно бывают основными или нейтральными и включают в себя карбазолы, амиды, пиридины, квинолины и хорошо известные порфирины, являющиеся основными структурными элементами хлорофилла и гемоглобина. Порфирины могут образовывать межфазно активные металло-порфириновые комплексы с различными металлами, например, Ni, V, Fe, Cu, Zn, Ti, Ca, Mg, Mn, Co, Mo и другими.

Из-за того, что ПАВ, присутствующие в нефти, представляют собой большое число очень сложных химических соединений, которые являются лишь малой ее долей, чрезвычайно трудно определить, какие именно из компонентов и в какой степени влияют на смачиваемость минеральной матрицы. До сих пор не удалось достаточно надежно установить связи между Гфб, с одной стороны, и количественным содержанием в нефти органических кислот, оснований, ароматических соединений, смол, асфальтенов и других соединений, содержащих O, S и N, — с другой [9, 12].

Наиболее надежно доказано влияние на Гфб минеральной матрицы асфальтосмолистых соединений [9, 12]. Известно также, что парафины и ароматические соединения с высоким молекулярным весом также являются сильными гидрофобизаторами поверхности минеральных зерен [12].

Установлено также, что карбонатные пласти, как правило, более гидрофобны, чем песчаные [1, 6, 9, 12], что подтверждается результатами и наших экспериментов.

Вероятно, различная способность к Гфб песчаных и карбонатных пород под действием ПАВ, содержащихся в нефти, кроется в особенностях их элементного состава и их кристаллической структуре.

Рассмотрим основные особенности состава и строения силикатов и алюмосиликатов, входящих в состав песчаников и карбонатов, слагающих известняки.

Основными структурными элементами силикатов (кварца) являются кремнекислородные тетраэдры, в центре которых находится небольшой ион кремния, обладающий радиусом всего 0.41 Å, окруженный крупными отрицательно заряженными анионами кислорода, имеющими радиус 1.4 Å [2]. В алюмосиликатах помимо кремнекислородных тетраэдров присутствуют алюмокислородные октаэдры, в центре которых также находится небольшой катион алюминия, имеющий радиус 0.5 Å, окруженный крупными анионами кислорода [2]. В крупных полостях, существующих между алюмосиликатными октаэдрами и тетраэдрами, располагаются катионы, обычно представленные калием, натрием, реже кальцием.

Таким образом, на поверхности обломочных зерен силикатов и алюмосиликатов обычно присутствуют отрицательно заряженные анионы кислорода, поэтому их поверхность также имеет небольшой отрицательный заряд (при pH среды, близкой к нейтральной). По этой причине они избирательно адсорбируют на своей поверхности органические основания, содержащиеся в нефти, к которым, например, относятся, как мы видели выше, азотистые гетеросоединения и, в частности, порфирины.

Установлено также, что основные органические азотсодержащие соединения, которые адсорбировались на «кислые» поверхности силикатов и алюмосиликатов, представлены, в частности, октадециламином и изоквинолинами [12].

Кристаллическая структура карбонатов значительно отличается от таковой силикатов и алюмосиликатов. Основными ее структурными элементами являются «плоские» треугольники CO₃, по углам которых расположены крупные анионы кислорода, а в центре находятся очень маленькие катионы углерода, имеющие радиус всего 0.15 Å, между которыми расположены довольно крупные катионы кальция, радиус которых равен 0.99 Å [2]. Крупные катионы двухвалентного кальция «обнаруживаются» на поверхности кальцита, что придает в этих участках небольшой положительный заряд и основные свойства. Поэтому карбонаты стремятся адсорбировать на своей поверхности органические кислоты.

Наиболее обычными представителями органических кислот являются карбоновые кислоты, которые являются важнейшими представителями реликтовых молекул биогенного происхождения. Содержание их в нефти западносибирских месторождений очень низкое (сотые и даже тысячные доли процента), причем в наибольшем количестве они представлены пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, реже себациновой и дигидроабиетиновой кислотами, выделенными, например, из салымской нефти (пласт Ю₀) [4]. В составе нефти присутствуют также нафтеновые кислоты, тиофендикарбоновые кислоты и другие кислые соединения. Альдегиды и кетоны, содержащиеся в нефти, также могут взаимодействовать с катионами кальция, присутствующими на поверхности карбонатных минералов через атом кислорода, входящий в состав карбонильной группы.

Вполне вероятно, что адсорбция ПАВ одного вида, содержащихся в нефти, может быть усиlena за счет адсорбции других типов ПАВ, присутствующих в этой же нефти.

Рассмотрим более подробно механизм адсорбции ПАВ на поверхности минеральных частиц. Существуют два вида адсорбции: физическая и химическая (хемосорбция). При физи-

ческой адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность и удерживаются на поверхности адсорбента ван-дер-ваальсовыми силами. В начальный период скорость адсорбции намного превышает скорость десорбции, но постепенно эта разница уменьшается, скорости выравниваются, т.е. наступает адсорбционное равновесие и молекулы адсорбата образуют на поверхности адсорбента адсорбционный слой. При этом свободная энергия поверхности уменьшается. Молекулы ПАВ, адсорбированные путем физической адсорбции, имеют слабую связь с минеральной поверхностью, хотя и могут придать ей Гфб свойства. Вследствие последующей исчерпывающей экстракции они легко удаляются экстрагентом с поверхности минеральной матрицы, и она вновь приобретает Гфл свойства.

При хемосорбции молекулы адсорбата образуют поверхностное химическое соединение с адсорбентом, т.к. связь осуществляется ковалентными силами. Молекулы ПАВ, удерживаемые на поверхности минеральной матрицы силами хемосорбции, прочно связаны с ней, поэтому даже при длительной экстракции они могут сохраняться на минеральной поверхности, которая, в свою очередь, по-прежнему останется гидрофобной. Иными словами, произойдет необратимая гидрофобизация поверхности минеральной матрицы.

Таким образом, физическая адсорбция и хемосорбция различаются прочностью связи между адсорбируемым веществом и адсорбентом, обратимостью физической и необратимостью химической адсорбции. Физическая адсорбция может происходить практически на любой поверхности. Хемосорбция же наблюдается только при химическом родстве адсорбента и адсорбата, чем и обусловлена отмеченная выше избирательная адсорбция кислых органических соединений на поверхности карбонатов, а нейтральных и основных — на поверхности силикатов и алюмосиликатов.

Можно предположить, что физическая адсорбция с ростом температуры ослабевает, т.к. скорость движения молекул с увеличением температуры растет, а величина ван-дер-ваальсовых сил не меняется [9]. Скорость же хемосорбции возрастает с ростом температуры также, как и скорость обычной химической реакции [9]. Поэтому необратимая гидрофобизация минеральных порошков, насыщенных водонефтяной смесью, наблюдалась именно в наиболее высокотемпературной зоне.

Однако, как мы видели выше, повышенные температуры являются необходимым, но недостаточным условием. Вторым обязательным условием для протекания процессов необратимой Гфб поверхности минералов является присутствие

воды. Пока трудно дать однозначное объяснение наблюдаемому феномену. Вполне вероятно, что она является своеобразным катализатором, стимулирующим процесс необратимой адсорбции гетеросоединений и/или других видов органических соединений на поверхности минеральных зерен. Маловероятно, что она сама входит в состав адсорбатов. Скорее всего, в момент отрыва молекул воды от минеральной поверхности они каким-то образом ее активируют и способствуют необратимой сорбции органических соединений.

Можно предположить также, что образуется водонефтяная эмульсия, причем в состав эмульсии входят далеко не все компоненты нефти, а лишь поверхностно-активные ее соединения, взаимодействующие с водой, поэтому микрокапельки воды «экстрагируют» из нефти ПАВ. Частички эмульсии, попадая в наиболее горячую часть пробирки, взаимодействуют с поверхностью минеральных частиц, причем вода испаряется, а ПАВ, окружавшие ее, необратимо адсорбируются на нее.

Где в пределах Западно-Сибирской плиты могут протекать процессы необратимой Гфб? Очевидно, что при прочих равных условиях это должны быть наиболее высокотемпературные участки.

Высокие пластовые температуры (около 100° С и выше) отмечаются в нижне-среднеуральских отложениях Красноленинского свода, например, в продуктивных пластиах ЮК₁₀₋₁₁ Талинской, пластиах ЮК₂₋₉ Ем-Еговской и Пальяновской площадей. Исследование характера смачиваемости песчаников, входящих в состав этих пластов, показало, что достаточно высокопроницаемые их разновидности часто характеризуются необратимой Гфб, причем величина смачиваемости экстрагированных образцов изменяется от 0.3 до 0.7 при изменении рассматриваемого параметра от 0 (полностью гидрофобный) до 1 (полностью гидрофильный). Прямо пропорциональная зависимость степени Гфб песчаников от их проницаемости объясняется довольно просто. Чем выше проницаемость песчаников, тем больший объем нефти профильтровывается через них и тем значительнее доля ПАВ адсорбируется на поверхности обломочных зерен за одно и то же время по сравнению с менее проницаемыми осадками.

Анализ поверхности порового пространства Гфб образцов, отобранных из тюменских отложений Ем-Еговской площади с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа, показал, что на поверхности как обломочных зерен, например кварца (часто покрытых регенерированными гранями), так и новообразованных эпигенетических глинистых минералов,

Таблица 2

**СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФЯХ ЕРМАКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО ПРОДУКТИВНЫМ ПЛАСТАМ
(В МКГ/КГ)**

Пласт	Элементы	Ga	Zr	Co	Mo	V	Ni	Fe	Zn	Sr
AB ₂	17/14-22	10/6.7-14	2.3/н.о-7.1	3.3/1.9-4.4	16900/3550-31250	2240/1190-3660	370/220-720	10/н.о-30	34/4-77	
ЮВ ₁	23/12-26	13/10-16	8.3/5.4-11.0	14/10-18	21600/8700-32700	5960/3620-8110	490/310-790	84/13-180	100/59-120	
ЮВ ₂	5.3/4.7-6.0	3.5/2.9-4.3	н/о	3.3/2.2-5.0	750/260-1070	500/320-700	1430/270-3070	78/21-140	72/14-160	

Примечания: в числителе приведены средние значения параметра, в знаменателе – пределы его изменения; н/о – элемент не обнаружен.

представленных в рассматриваемом случае кристаллами эпигенетического порового диккита, отмечаются пленки адсорбированных гетеросоединений, имеющих характерную микросетчатую или микроячеистую текстуру (рис. 5), обнаруженную и впервые описанную в работе [5]. Анализ элементного состава этой пленки с помощью микрозондовой приставки показал наличие в ней повышенного содержания S.

В работе [11] приведены результаты химического состава неизвлекаемого исчерпывающей экстракцией органического вещества, остающегося на поверхности песчаных зерен, отобранных из каменноугольных отложений Арланского месторождения: 0.38% – C, 0.04% – H и 0.09% – S, что, по мнению авторов, соответствует нефтяному коксу с высоким содержанием S. Таким образом, так же, как и по нашим данным, результаты исследований этих авторов [11] показали наличие в органической пленке повышенного содержания S. К сожалению, содержание N ими не определялось, поэтому оценить содержание порфиринов и других азотсодержащих гетеросоединений не представляется возможным.

Авторы делают вывод, что в естественном нефтепродукте существует горючая, нерастворимая в органических растворителях твердая высокоуглеродистая пленка толщиной 0.3-0.5 мкм, элементный состав которой, инертность по отношению к экстрагентам и ЭПР-спектры указывают на ее сходство с коксом [11].

Исходя из средних размеров молекул смол и асфальтенов [14], можно приблизительно оценить количество монослоев гетеросоединений на поверхности арланских песчаников, которое составляет около 30-50 слоев.

В составе западносибирских нефей максимальная концентрация ПАВ отмечается в асфальтосмолистых компонентах, а в последних наиболее активными являются металлопорфириевые комплексы (МПК), которые в основном и определяют величину поверхностной активности нефти [9, 12]. Максимальное содержание МПК отмечается в верхнеюрском продуктивном комплексе [3].

Действительно, анализ содержания микроэлементов, входящих в состав МПК, в пробах нефти, отобранных из разновозрастных продуктивных отложений Ермаковского месторождения, показал, что самые высокие их концентрации отмечаются в пласте Ю₁', залегающем непосредственно под самой богатой нефтематеринской толщей Западной Сибири – баженовской свитой (табл. 2). Здесь следует напомнить, что средняя нефть, использованная в описанных выше опытах, была отобрана как раз из отложений баженовской свиты Салымского месторождения, поэтому в ней содержалось максимальное по сравнению с другими нефтями (легкой и тяжелой) количество МПК.

Следует обратить внимание на то, что непосредственно залегающий под Ю₁' пласт Ю₁² гораздо беднее микроэлементами и соответственно МПК (см. табл. 2).

Поэтому логично предположить, что песчаники, слагающие пласт Ю₁¹, будут гораздо более гидрофобными, чем таковые в составе пласта Ю₁², что следует учитывать при их разработке.

Важным является также то, что в отличие от Fe, Ni, Co, Zn и других двухвалентных металлов, входящих в состав МПК, V является четырехвалентным, поэтому ванадилпорфириновые комплексы образуют с минеральной матрицей гораздо более прочную связь и соответственно вызывают более интенсивную необратимую гидрофобизацию ее поверхности.

Таким образом, при близком компонентном составе и содержании ПАВ в нефти в более глубокопогруженных продуктивных отложениях, достигших пластовых температур около 100° С и выше, следует ожидать более значительную степень гидрофобизации поверхности пор пород-коллекторов, что повлечет за собой необходимость изменения технологической схемы разработки таких залежей [1, 6, 7, 10, 13].

ВЫВОДЫ

1. Осаджение в наиболее горячей части пробирки (трубки) темноокрашенных компонент нефти происходит только в случае присутствия в составе флюидо-минеральной смеси, кроме нефти, еще и воды.

2. Необратимая адсорбция темноокрашенных компонент нефти в высокотемпературной части пробирки (трубки) происходит только на поверхности Гл и Кв, но не Ка.

3. При прочих равных условиях Гфб поверхности Ка происходит более интенсивно, чем Гл и

Кв, причем Гфб вещества, осаждающиеся (адсорбирующиеся) на поверхности Ка, бесцветные.

4. Максимальная дифференциация легких и тяжелых компонентов нефти в термоградиентном поле отмечается в нефте- и водонефтенасыщенных образцах Гл, затем следуют таковые на основе дисперсного Кв и, наконец, Ка.

5. Минимальная дифференциация легких и тяжелых компонент нефти наблюдается в водонефтенасыщенных образцах, помещенных в термоградиентное поле при давлении, моделирующем пластовое (20 МПа).

6. Наиболее интенсивная необратимая гидрофобизация поверхности пород-коллекторов в термоградиентном поле происходит в присутствии нефти с высоким содержанием ПАВ; нефти с низким содержанием ПАВ не вызывают необратимую гидрофобизацию поверхности порового пространства пород-коллекторов.

7. Необратимая Гфб поверхности минеральных зерен, входящих в состав пород-коллекторов полимиктового (преимущественно кварц-полевошпатового) состава, обусловлена отложением на их поверхности тонкой пленки ПАВ, представленных порфиринами и другими органическими гетеросоединениями, в состав которых входит, в частности, сера.

8. Можно предположить, что в Ка коллекторах необратимая Гфб их поверхности может начаться уже с глубины около 1.5 км ($T_{пл}$ 55-60° С); в терригенных коллекторах, преимущественно Кв состава, необратимая Гфб их поверхности, вероятно, начинается с глубины более 2.5-2.7 км, т.е. с $T_{пл}$ около 100° С и выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амикс Д., Басс Д., Уайтинг Р. Физика нефтяного пласта. М., 1962. 572 с.
2. Брэгг У., Кларингбул Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
3. Гончаров И.В. Геохимия нефти Западной Сибири. М.: Недра, 1987. 182 с.
4. Ершов В.А., Носова В.С., Зубков М.Ю., Ярославцева Т.В., Жильцов Н.И. Хемофоссилии в нефтях и породах баженовской свиты Салымского месторождения // Геология нефти и газа. 1987. № 8. С. 54-58.
5. Зубков М.Ю., Федорова Т.А. Преобразование микроструктуры органического вещества по мере его катагенетической эволюции // Литология и полезные ископаемые. 1989. № 5. С. 71-79.
6. Зубков М.Ю., Сотникова Г.П., Прямоносова И.А., Зубарева Н.М. Некоторые причины гидрофобизации коллекторов // Нефтяное хозяйство. М.: Недра, 1990. № 7. С. 73. Деп. во ВНИИОЭНГе. № 1970.
7. Зубков М.Ю., Семенов В.В., Пущин А.В., Микилина О.И. Результаты исследований относительных фазовых проницаемостей разновозрастных продуктивных отложений Красноленинского месторождения // Вестник недропользователя. 2001. № 9. С. 42-52.
8. Колычев А.Б. Особенности флюидного режима гидротермальных систем в углеродсодержащих толщах // Геохимия. 1990. № 3. С. 336-345.
9. Мархасин И.Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. М.: Недра, 1977. 214 с.
10. Нестеренко Н.Ю. Влияние смачиваемости поверхности на распределение нефти в порах // Геология нефти и газа. 1994. № 8. С. 28-32.
11. Хайдаринов Н.Ш., Кукушкина Е.А., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. Новые представления о химическом составе поверхности порового пространства нефтяных коллекторов // ДАН СССР. 1985. Т. 282. № 5. С. 1183-1185.
12. Anderson W.G. Wettability Literature Survey. Part 5: The Effects of Wettability on Relative Permeability // Journal of Petroleum Technology. 1987. № 11. P. 1453-1468.
13. DiCarlo D.A., Sahni A., Blant M.J. The effect of wettability on Three-Phase Relative Permeability // Department of petroleum engineering, Stanford University. Stanford. CA 94305-2220. 1999. P. 1-22.
14. Welte D.H. Petroleum exploration organic geochemistry // J. Geochem. Explor. 1972. № 1. P. 117-136.