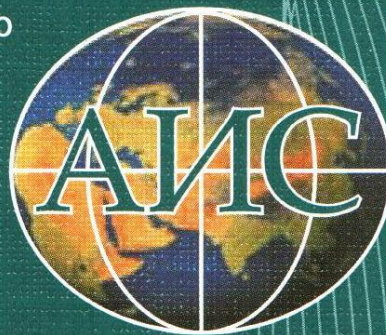


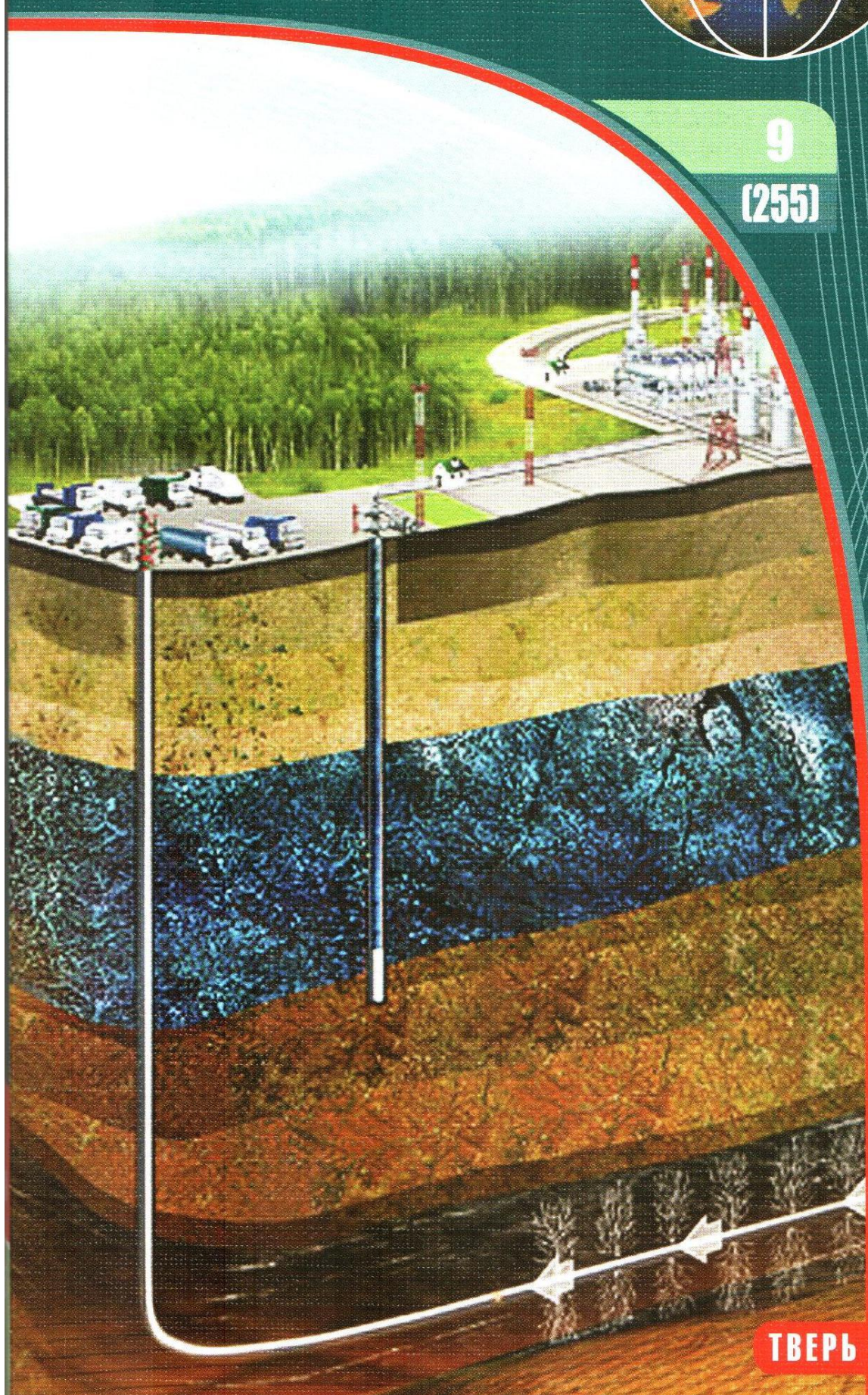
МЕЖДУНАРОДНАЯ АССОЦИАЦИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО  
И ДЕЛОВОГО СОТРУДНИЧЕСТВА ПО ГЕОФИЗИЧЕСКИМ  
ИССЛЕДОВАНИЯМ И РАБОТАМ В СКВАЖИНАХ

ISSN 1810-5599



9

(255)



# КАРОТАЖНИК

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК

ТВЕРЬ 2015

## ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ И УСЛОВИЯ ПУБЛИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ В НТВ “КАРОТАЖНИК”

1. Рукописи представляются в электронной версии по E-mail. Используются форматы \*.doc или \*.rtf без элементов верстки, шрифт Times New Roman, 14 пунктов, через 2 интервала.
2. Графические материалы – в виде отдельных файлов форматов: \*.TIF, \*.PSD, \*.JPG, \*.GIF, \*.EPS, \*.PDF, \*.CDR с разрешением не менее 300 dpi. Максимальный размер рисунков – А5.
3. Оптимальный объем рукописи – 12–15 машинописных стр. (включая рисунки, таблицы и список литературы, оформленный в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.5-2008): все упоминаемые работы в алфавитном порядке (фамилия и инициалы автора, название работы, название издания, место издания, изд-во, год, выпуск, № стр.). В тексте – номер работы в квадратных скобках.
4. Рукопись должна иметь: УДК; аннотацию (примерно 500 знаков); ключевые слова (до 5 слов); адрес для переписки, телефон, если есть – E-mail; сведения об авторах (точное название места работы, должность, ученая степень, учебное заведение, которое окончил автор, научные интересы и число публикаций). Фотографии четкие, без повреждений присылаются по электронной почте в формате \*.TIF, \*.BMP, \*.JPG (300 dpi).
5. Рисунки – четкие, наглядные, без надписей на полях, пронумерованы в порядке упоминания. Рисунки, надписи, символы на них должны допускать уменьшение в 2–4 раза. Подрисуночные подписи представляются в виде отдельного списка.
6. Формулы – напечатаны отчетливо, единообразно, с пробелами между строками и буквами, одинаковыми по начертанию. Нумеруются арабскими цифрами в круглых скобках. Расшифровка буквенных обозначений должна быть полной в последовательности их расположения в формуле. Греческие буквы набираются прямым шрифтом, латинские – курсивом.
7. Таблицы должны иметь заголовки, если более одной – нумерацию.
8. Применение аббревиатур в заголовке не допускается. В тексте необходимо дать их расшифровку.
9. Редакция оставляет за собой право сокращать рукописи и вносить редакционные изменения с учетом замечаний рецензентов.
10. Плата за публикацию не взимается с аспирантов и авторов, работающих в организациях – членах АИС.

# Производственный опыт

УДК 550.832

*М. Ю. Зубков, А. Г. Потапов*  
*ООО “ЗапСибГЦ”*

## **“ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ” УГЛЕВОДОРОДОВ В СОСТАВЕ БИТУМОВ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ И ЭКСТРАКТОВ, УСТАНОВЛЕННЫЕ ПО ДАННЫМ ЯДЕРНО-МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Приведены спектры ЯМР образцов баженовской свиты, метаморфизованного битума, отобранного из той же свиты, и спиртобензольного экстракта, полученного из нефтенасыщенных образцов керна по мере его термодистилляции до момента образования из него “нефтяного кокса”. Сделан вывод о возможности образования метаморфизованных битумов и твердых растворов УВ в них вследствие воздействия на породы баженовской свиты и других отложений высокотемпературных гидротермальных флюидов.

*Ключевые слова: спектры, ядерно-магнитный резонанс, “твердые растворы”, баженовская свита, метаморфизованный битум, спиртобензольный экстракт, термодистилляция, гидротермальное воздействие.*

### **Введение**

При изучении спектров ядерно-магнитного резонанса поперечной релаксации ( $T_2$ ) образцов, отобранных из отложений баженовской свиты, было установлено, что по мере их термодистилляции происходит “ускоренное” уменьшение объемного водородосодержания (ОВС), несоразмерное с величиной уменьшения массы образцов. Исходя из этого факта было сделано предположение, что по мере выкипания наиболее легких нафтидов из битуминозно-углеводородной массы, входящей в состав баженовской свиты, происходит образование так

называемых “твердых растворов” углеводородов (УВ) с битумами, в которых УВ настолько прочно связаны с очень вязкими битумами, что спектры ЯМР от них фиксируются не в полном объеме или вовсе не фиксируются [1]. Чтобы проверить возможность существования таких “твердых растворов”, в настоящей работе представлены результаты моделирования процесса образования “твердых растворов” путем постепенной термодистилляции исходного спиртобензольного экстракта, полученного путем горячей экстракции нефтенасыщенного керна. Регистрация “подвижных” или жидких углеводородов осуществлялась методом ядерно-магнитного резонанса (ЯМР).

### Методики и аппаратура

Изучение вещественного состава отобранных образцов баженовской свиты осуществлялось с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) и оптической микроскопии, а также с использованием геохимических методов и аппаратуры – пиролиза (Рок-Эвал) и анализатора органического углерода ( $C_{org}$ ) – АН-7529М. Спектры ЯМР получены на релаксметре Хроматэк Протон 20М. Для определения величины ОВС в образцах использовались кривые поперечной релаксации ( $T_2$ ).

Образцы, отобранные из баженовской свиты Каменной площади, после получения первоначального (предварительного) спектра ЯМР в воздушно-сухом состоянии подвергались термической обработке в течение 6 ч (сначала в реторте при температуре 180 °С, а затем в сушильном шкафу при 250 °С). После каждого этапа термообработки снимался спектр ЯМР с оставшимися в образцах водородсодержащими флюидами [1].

Использование реторты позволило определить объемы воды ( $H_2O$ ) и углеводородов, выделившихся из образцов при 180 °С, которые обозначены, соответственно,  $V_{H_2O}^p$  и  $V_{УВ}^p$ , причем их объемы измеряются в мл. Потери веса образцов после их сушки в сушильном шкафу при 250 °С обозначены как  $M_c$ , и эти потери веса измеряются в граммах [1].

По результатам пиролиза определены содержания низкотемпературных УВ (пик  $S_1$  на пирограмме) и высокотемпературных УВ (пики  $S_2^1$  и  $S_2$  на пирограммах), причем как в  $см^3$ , так и в объемных процентах (от объема исследованных образцов). Их объемы, соответственно, обозначены как  $V_{S_1}$  и  $V_{S_2}$  [1]. Низкотемпературные УВ в

первом приближении соответствуют преимущественно керосиновой фракции нефти, а высокотемпературные УВ входят в состав масляной фракции и выделяются вследствие термкрекинга битумов и керогена. Содержание органического вещества (ОВ) приводится в весовых процентах [1].

Закономерности изменения ОВС спиртобензольного (С/Б) экстракта изучались исключительно с помощью ЯМР-релаксметра, а потери веса в процессе его термодистилляции фиксировались с помощью лабораторных весов с точностью до четвертого знака после запятой. Кинетика процессов потери массы экстракта и изменения его ОВС фиксировались с помощью обычного секундомера.

### Результаты исследований

Чтобы проверить факт образования “твердых растворов” УВ с битумами, в которых УВ настолько прочно связаны с очень вязкими битумами, что от них спектры ЯМР фиксируются не в полном объеме (рис. 1, 2) [1], был изучен метаморфизованный битум, присутствующий в составе баженовской свиты. Для этого были получены его пиролитическая характеристика и ЯМР-спектр поперечной релаксации ( $T_2$ ). Как оказалось, несмотря на то что по данным пиролиза в его составе присутствуют УВ нефтяного ряда, выкипающие при температуре порядка 180–200 °С, на спектре ЯМР сигнал от них полностью отсутствует (рис. 3) [1].

Таким образом, получается, что существуют условия, при которых становится возможным формирование “твердых растворов” УВ в битумах, наличие которых (то есть собственно УВ) не фиксируется по данным ЯМР.

С целью более детального исследования обнаруженного феномена было выполнено моделирование процесса образования “твердых растворов” УВ экспериментально. Для этого использовался С/Б экстракт, полученный в результате экстрагирования горячей С/Б смесью (1/3) нефтенасыщенного керна.

Суть эксперимента заключалась в следующем. Происходила постепенная сушка или, вернее, термодистилляция полученного С/Б экстракта сначала при 87 °С, затем при 160 °С, далее при 250 и 300 °С и, наконец, на завершающем этапе при 350 °С. При этом строились кинетические кривые изменения массы экстракта и его ОВС по мере высушивания или термодистилляции (рис. 4).

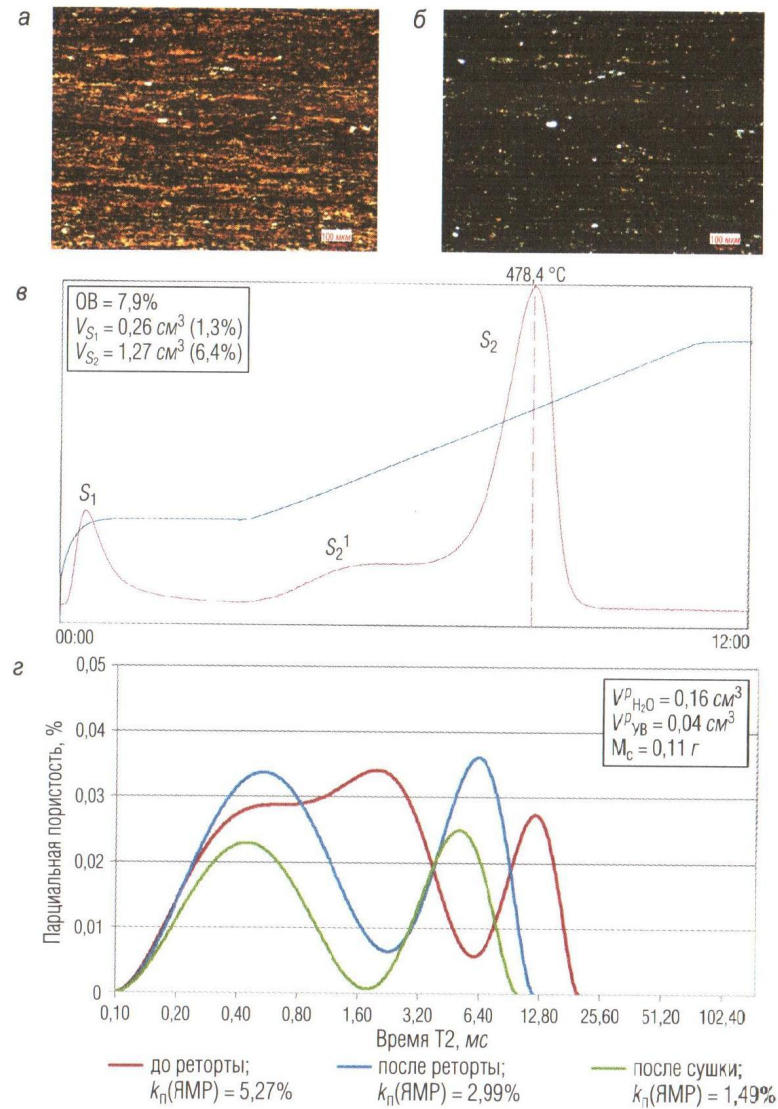


Рис. 1. Фотографии шлифов без анализатора (а) и с анализатором (б); пи-рограмма (в) и спектры ЯМР слабосилистого кероген-пиритового аргиллита до и после термического воздействия (з). Каменная площадь, баженовская свита (расшифровка сокращений приведена в тексте)

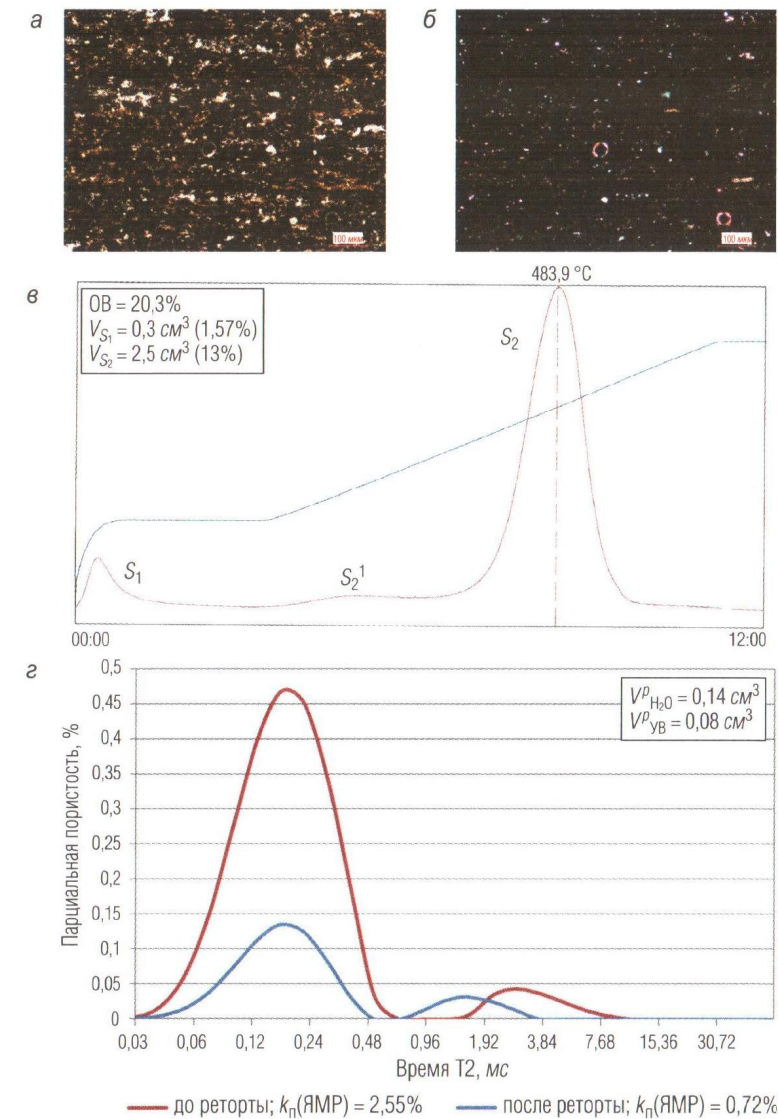


Рис. 2. Фотографии шлифов без анализатора (а) и с анализатором (б); пи-рограмма (в) и спектры ЯМР кремнисто-пирит-керогенового аргиллита до и после термического воздействия (з). Каменная площадь, баженовская свита

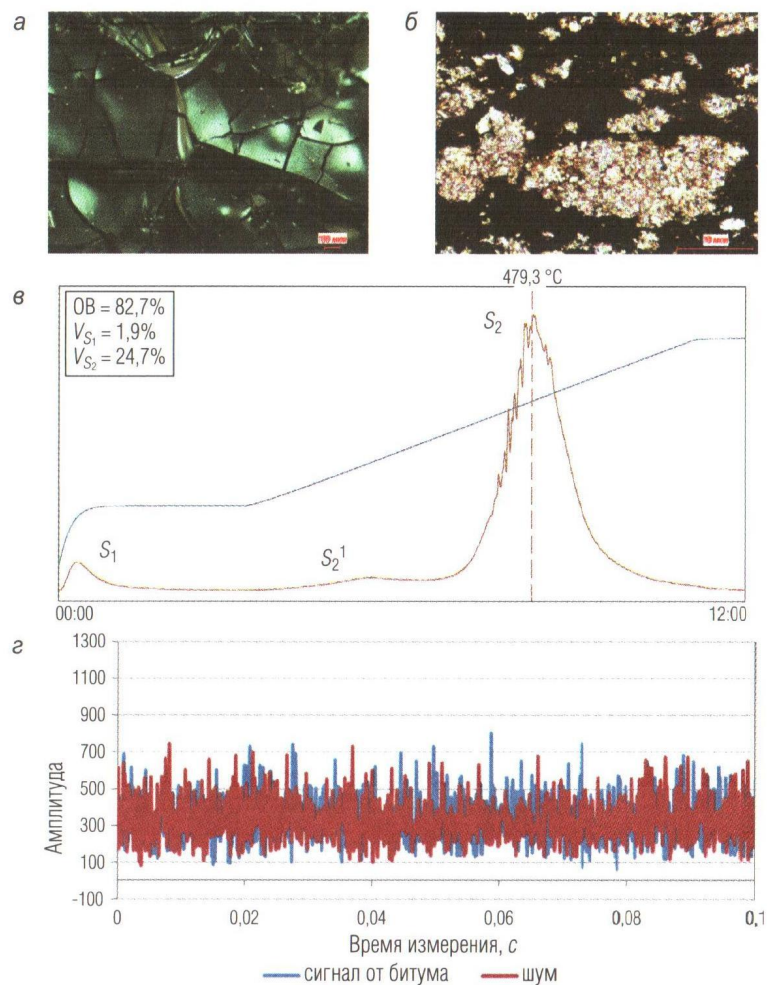


Рис. 3. Фотографии поверхности (а) и прозрачного петрографического шлифа (б); пиелограмма (в); релаксационные кривые ЯМР-сигнала от твердого битума и шума (г) – сигнал в отсутствии образца; Пальяновская площадь, баженовская свита; в петрографическом шлифе (б) видно, что в битуме присутствуют обломки карбонатов

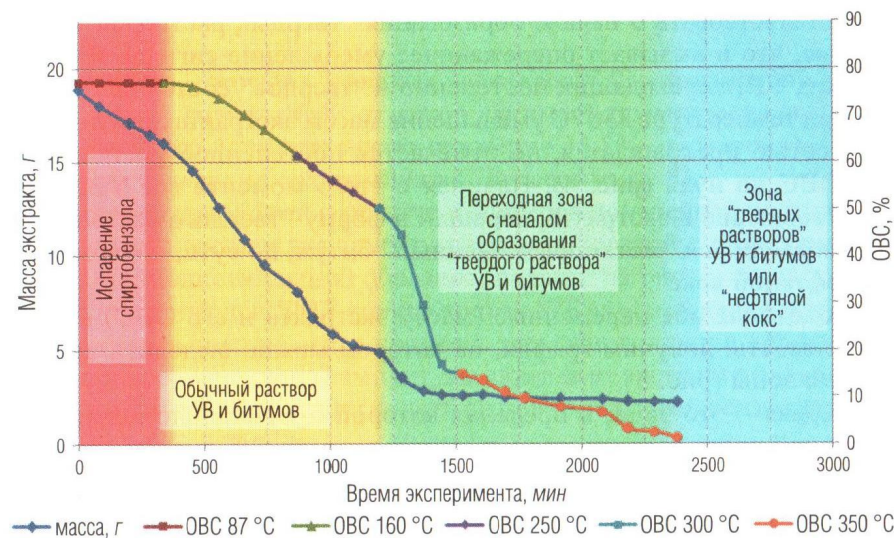


Рис. 4. Кинетические кривые изменения массы и объемного водородосодержания спиртобензольного экстракта в процессе сушки от 87 до 350 °C

Следует обратить внимание на тот факт, что на низкотемпературном этапе сушки экстракта (87 °C) величина OVC практически не изменялась, что объясняется особенностями водородосодержания экстракта или, вернее, его компонентов. Дело в том, что первоначально в составе экстракта присутствовал бензол, содержание водорода в котором составляет всего 7,7%. Для сравнения отметим, что в нефти в среднем содержание водорода близко к 13%, а в битуме – 11–12%. Поскольку температура кипения С/Б экстракта близка к 80 °C, то при температуре 87 °C основная часть спирта и бензола выкипают, что ведет к опережающим потерям массы экстракта и в гораздо меньшей степени отражается на его OVC из-за отмеченного выше низкого содержания водорода в бензоле (происходит относительное обогащение остающегося экстракта водородом).

Начиная с температуры 160 °C и до температуры 250 °C наблюдается практически параллельное расположение кинетических кривых изменения массы экстракта и его OVC (рис. 4). Начиная с температуры 300 °C отмечается опережающее (по сравнению со снижением массы экстракта) уменьшение величины OVC экстракта. Это может

свидетельствовать о начале образования “твердых растворов” УВ в битуме, что и вызывает опережающее уменьшение сигнала ЯМР от жидких УВ, переходящих постепенно в “твердое” состояние.

При температуре 350 °С уменьшение массы экстракта практически полностью прекращается, но отмечается постепенное уменьшение его ОВС до нуля (рис. 4). Начиная с этого момента все УВ, присутствовавшие в экстракте, перешли в форму “твердого раствора” и образовавшийся “метаморфизованный” битум, по сути, превратился в “нефтяной кокс”.

Объединяя обе переменные (массу экстракта и его ОВС) в одну зависимость, получим график, на котором можно выделить четыре разные зоны (рис. 5).

Первая – это зона, в пределах которой происходило испарение основной части растворителя, представленного С/Б смесью (рис. 5).

Вторая – это зона существования обычных “нормальных” растворов УВ и битумов, которая составляет примерно 78% от первоначальной массы экстракта, освобожденного от С/Б растворителя.

Третья – это переходная зона, в которой присутствуют “твердые” и обычные растворы УВ и битумов, она составляет примерно 8,2%

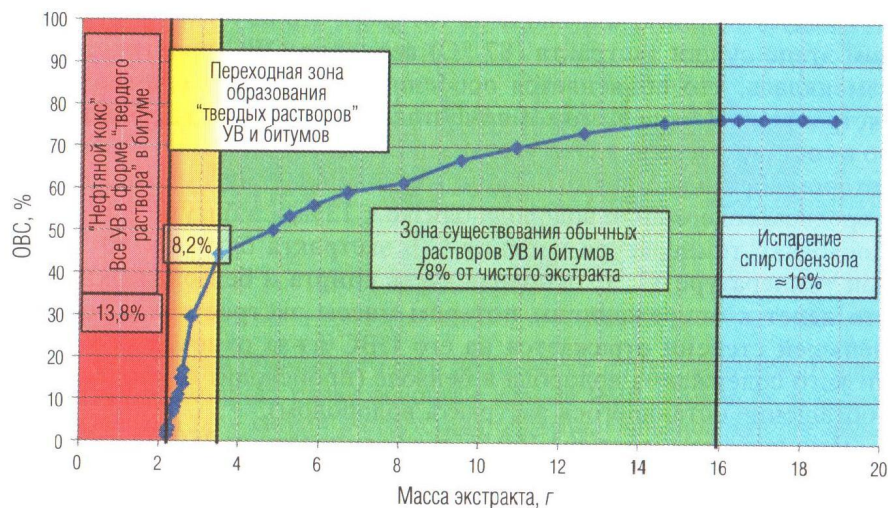


Рис. 5. Зависимость объемного водородосодержания экстракта от его массы, полученная в процессе термодистилляции

от первоначальной массы экстракта (в котором уже не содержалась С/Б смесь).

Четвертая – это зона “твердых растворов” УВ в битуме или “нефтяной кокс”, сигнал ЯМР от которого имеет практически нулевую амплитуду; его доля составляет примерно 13,8% от первоначальной массы экстракта, не содержащего С/Б смесь (рис. 5).

Характер изменений амплитуд и спектров поперечной релаксации (T2) по мере увеличения температуры, при которой осуществлялась сушка (термодистилляция) образцов, показан на рис. 6. Здесь же для сравнения приведен ЯМР-спектр чистой С/Б смеси. Анализ полученных спектров показал, что в процессе термодистилляции происходит постепенное уменьшение амплитуды сигнала от экстракта и уменьшение времени его релаксации вплоть до полного исчезновения сигнала.

## Выводы

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что при метаморфизме природных нефтидов, например, в результате достаточно высокотемпературного гидротермального воздействия на нефте- и/или битумсодержащие породы, происходит образование так называемых “твердых растворов” УВ в битумах, которые по данным пиролиза воспринимаются как обычные “нефтеподобные” УВ, выделяющиеся на пирограммах в интервале температур 180–200 °С, но которые не фиксируются по данным ЯМР, то есть не являются жидкими, а следовательно подвижными. Поэтому их невозможно извлечь из пород традиционными способами, например вытеснением жидкостью или газом.

Образование таких “твердых растворов”, связанных с метаморфизованными битумами, судя по проведенным экспериментам, возможно под действием палео- или современных гидротерм, имевших или имеющих температуру порядка 300–350 °С и выше. Доля переходной зоны и собственно самих “твердых растворов” в сумме составляют приблизительно 22% от первоначальной массы нефтидов, подвергшихся высокотемпературному воздействию.

Таким образом, присутствие в составе отложений баженовской свиты сильно метаморфизованных битумов свидетельствует о том, что они подвергались воздействию высокотемпературных гидротермальных растворов.

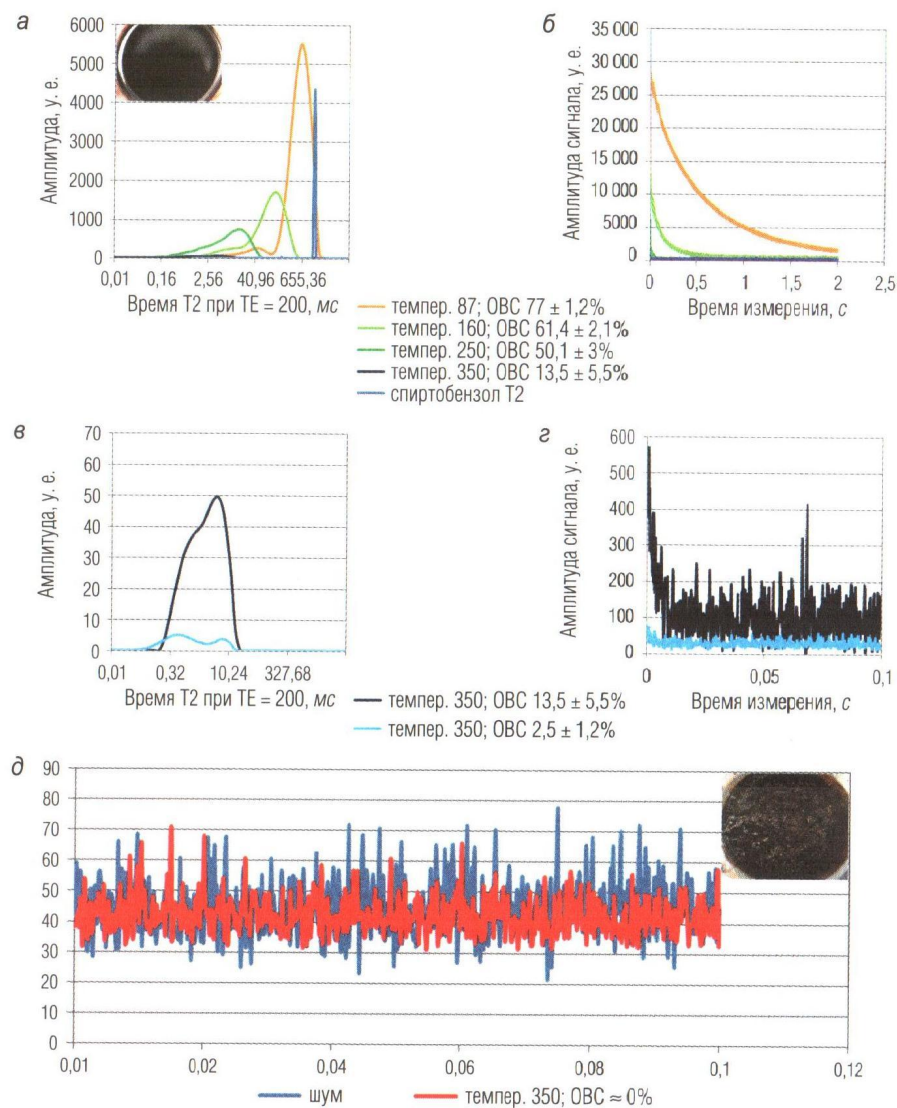


Рис. 6. Спектры времени релаксации T2 (а, в) и релаксационные кривые (б, г, д) спиртобензольного экстракта по мере его высушивания и термодистилляции от 87 до 350 °С; на врезках показаны фотографии исходного экстракта (а) и твердого «нефтяного кокса» (д)

Это, в частности, подтверждается определением температуры гомогенизации газовой-жидких включений в кристаллах кварца, отобранных из кровельной части абалакской свиты (из каверн, присутствующих в пласте КС-1), вскрытой скв. 554Э Салымского месторождения. По данным авторов [2], при нагреве включений до 330 °С наблюдалась неполная гомогенизация газовой-жидких включений, то есть захват нефтидов росшими кристаллами кварца происходил при еще более высокой температуре.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зубков М. Ю., Потанов А. Г. Спектры ядерно-магнитного резонанса пород баженовско-абалакского комплекса Западной Сибири // НТВ «Каротажник». Тверь: Изд. АИС. 2014. Вып. 8 (242). С. 3–32.
2. Щепеткин Ю. В., Рыльков А. В. Реконструкция энергетических преобразований природной геохимической системы «порода–ОВ–вода–нефть (газ)» на основе детальных исследований скоплений углеводородов // Сб. научн. трудов «Энергия и механизм первичной миграции углеводородов». М.: Наука, 1988. С. 66–72.

Доклад на научно-практической конференции  
 «Ядерная геофизика – 2014»