

Результаты исследований и работ ученых и конструкторов

УДК 550.3

М. Ю. Зубков
ООО «ЗапСибГЦ»

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ПОРОД РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В ТЕРМОГРАДИЕНТНОМ ПОЛЕ

Рассмотрены процессы гидрофобизации в термоградиентном поле в атмосферных и моделирующих пластовых условиях, протекающие в мономинеральных порошках, представленных бентонитом, кварцем и кальцитом с тремя типами нефти, отличающихся своей плотностью. Выполнены эксперименты с образцами, насыщенными в одной серии экспериментов только одной нефтяной фазой, а в другой – водонефтяной смесью. Установлены закономерности в процессах гидрофобизации порошков, имеющих различный минеральный состав, происходящих с различными типами нефти в термоградиентном поле в зависимости от содержания в них поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также в случае присутствия или отсутствия поровой воды. Проведено сравнение относительных фазовых проницаемостей по нефти и воде моделей пласта ЮК₁₀ Талинского месторождения, характеризующихся различной смачиваемостью их порового пространства. Предполагается активное участие гидротермальных флюидов в процессах гидрофобизации.

Ключевые слова: термоградиентное поле, гидрофобизация, минеральные порошки, поверхностно-активные вещества, атмосферные и моделирующие пластовые условия, гидротермальное воздействие.

Введение

Поскольку с ростом глубины залегания углеводородных (УВ) залежей и, соответственно, с повышением пластовых температур и давлений, как правило, отмечается постепенное уменьшение плотности нефти, то наблюдается снижение содержания в ней асфальтосмолистых соединений, нефть при этом приобретает светлый (до светло-желтого) цвет. Одновременно с этим петрофизические исследования показывают, что часто отмечается прогрессирующая гидрофобизация коллекторов, вызывающая изменение характера распределения флюидов, насыщающих коллектор, а также изменение их фазовой проницаемости, что в свою очередь следует учитывать при составлении технологических схем разработки месторождений и при выборе методов интенсификации добычи нефти [1, 6, 9, 10, 12, 13].

Можно предположить, что изменения состава и свойств нефти с ростом глубины залегания, с одной стороны, и прогрессирующая гидрофобизация вмещающих их пород-коллекторов – с другой, не только взаимосвязаны между собой, но и взаимообусловлены друг другом.

Однако нередко в одном и том же пласте, примерно на одной и той же глубине встречаются как гидрофильные, так и гидрофобные породы-коллекторы, как, например, в пластах ЮК₁₀₋₁₁ Талинского месторождения [6]. Существуют серьезные основания полагать, что неоднородная гидрофобизация этих пород-коллекторов связана с воздействием на них высокоэнтальпийных гидротермальных флюидов [5, 7].

Очевидно, что характер и интенсивность взаимного влияния нефти и вмещающих ее пород-коллекторов друг на друга по мере погружения продуктивных горизонтов или воздействия гидротермальных флюидов должны зависеть, с одной стороны, от состава и свойств нефти, а с другой – от вещественного состава вмещающих пород и пластовой температуры или температуры гидротермальных флюидов.

Встречающиеся в природе породы-коллекторы, как правило, имеют полимиктовый состав, что не позволяет однозначно интерпретировать, с поверхностью какого именно минерала связаны гидрофобные свойства коллектора. Поэтому в настоящей работе рассмотрено взаимодействие нефти различного состава с вмещающими их мономинеральными моделями глинистого, карбонатного и кварцевого составов в термоградиентном поле, моделирующем как процесс погружения

осадочных пород и, соответственно, увеличения величины пластовой температуры, так и возможное влияние на процесс гидрофобизации гидротермальных флюидов.

Методы исследования

Опыты проводились с тремя типами западносибирской 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 среднеюрских отложений, средняя – из отложений баженовской свиты Салымского месторождения, пласт Ю₀, а тяжелая – из неокомских отложений. В качестве мономинеральных матриц использовались бентонитовая глина, состоящая почти полностью из монтмориллонита, и раздробленные до средне- и крупнозернистой песчаной фракции кварц и кальцит.

В первой серии опытов из нефти и минеральных компонент составлялись смеси с 20%-м ее содержанием. Во второй серии опытов, кроме нефти (15%), в смесь добавлялась вода (5%). Полученные смеси в стеклянных пробирках длиной 15 см (далее по тексту – моделях) 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 модели следующим образом: на ее концах – около 50–60 °С, а в центре – 120–130 °С. Длительность опытов составляла 5 суток.

После окончания опыта содержимое моделей делилось на 7–9 образцов. Полученные образцы анализировались до и после спиртобензольной 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 пастообразные (бентонитовая глина) или зернистые (кварц, кальцит) вещества, то степень их гидрофобности или гидрофильности после проведения опытов определялась по скорости впитывания образцами капли воды, наносимой на их предварительно выровненную поверхность. Получаемые результаты имели хорошую воспроизводимость и обеспечивали необходимую точность.

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

Результаты исследований

Первая серия опытов

Анализ результатов опытов с нефтенасыщенной бентонитовой глиной показал, что после завершения экспериментов произошли изменения в цвете смесей по длине моделей: отмечалось постепенное потемнение цвета от светло-бурого на их концах до темно-серого, почти черного в центральной, наиболее высокотемпературной части. Граница интенсивного потемнения смеси лежала в интервале температур 95–115 °С и выше.

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

Исследовались УВ с содержанием углерода от C_{10} до C_{30} , так как 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 выбранных температур.

Содержание УВ с C_{10} по C_{12} резко уменьшается в центральной части модели – от 5,0–7,5 до 2,5–4,5% (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. Начиная с C_{19} появляется широкий максимум с вершиной в центральной части пробирки. По мере перехода к более тяжелым УВ максимум становится более четким (рис. 1).

Таким образом, УВ перераспределяется по длине модели следующим образом: наиболее легкие УВ (примерно до C_{17}) перемещаются из центральной, наиболее нагретой части и концентрируются у более холодных концов. Более тяжелые УВ (с C_{19} и выше), наоборот, накапливаются в более горячей, центральной части модели.

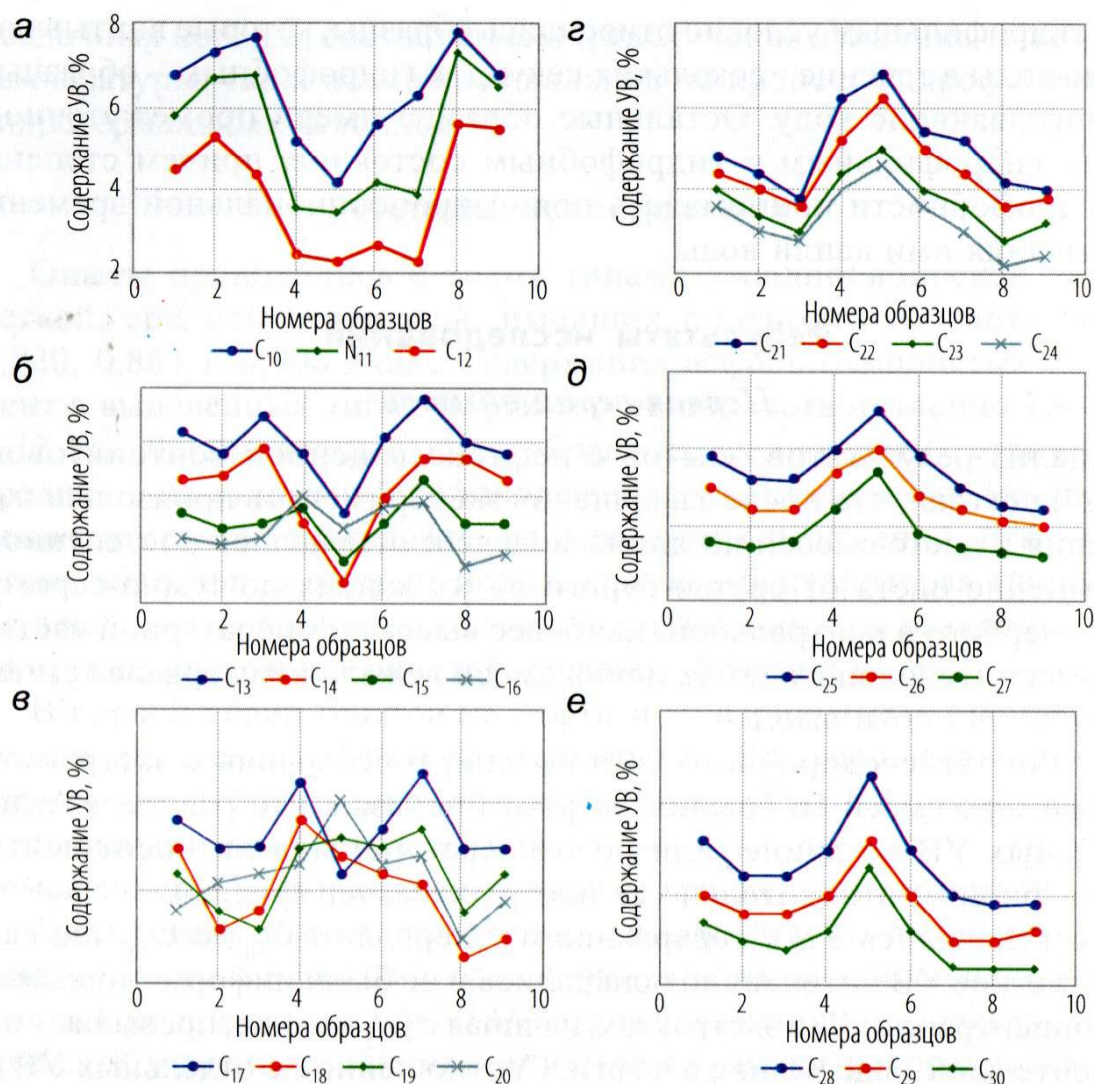


Рис. 1. Изменение содержания нормальных углеводородов по длине модели в термоградиентном поле в опыте с бентонитовой глиной, насыщенной средней нефтью: а – с C_{10} по C_{12} ; б – с C_{13} по C_{16} ; в – с C_{17} по C_{20} ; г – с C_{21} по C_{24} ; д – с C_{25} по C_{27} ; е – с C_{28} по C_{30}

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 °С (до этой температуры удаляются межслоевая вода, входящая в состав бентонита, и легкие УВ – примерно до C_{17}) и вторая – от 300 до 600 °С (в этом интервале температур выходят тяжелые УВ и происходит пиролиз смол и асфальтенов, которые превращаются в нефтяной кокс).

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

После экстракции (речь идет об опытах со средней нефтью) цвет образцов изменился с бурого до практически белого (первоначального), однако три образца из центральной части имели серый цвет. Это свидетельствует о том, что часть темноокрашенных компонент 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 модели по мере перехода от смесей с легкой ($\Delta = 33\%$) к средней ($\Delta = 51\%$) и тяжелой ($\Delta = 54\%$) нефтью (рис. 2, б–г).

Анализ степени гидрофобности образцов после завершения эксперимента (после исчерпывающей спиртобензольной экстракции из них средней нефти) показал, что к центру модели она возрастает, и максимальной степенью гидрофобности обладает образец из центральной, самой горячей части модели (рис. 2, а).

Результаты опытов смеси бентонита с легкой и тяжелой нефтью аналогичны таковым со средней нефтью (рис. 2, в, г). Как уже отмечалось выше, после опытов и в этих образцах наблюдалось потемнение цвета образцов в центральной, наиболее горячей части модели. После опытов неэкстрагированные образцы, независимо от того, какой нефтью они были насыщены, имели гидрофобные 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 гидрофобности свойств после опытов по длине модели: все они после экстракции оказались гидрофильными.

Очевидно, что только в средней (баженовской) нефти в достаточном количестве присутствовали соединения, приведшие вследствие термического воздействия к необратимой гидрофобизации поверхности глинистых частиц. В легкой и тяжелой нефти гидрофобизирующие

компоненты присутствуют в незначительном или недостаточном количестве, чтобы вызвать необратимую гидрофобизацию поверхности бентонитовых частиц.

Поэтому эксперименты с раздробленными до песчаной фракции образцами кварца и кальцита проводились только со средней нефтью.

Дериватографические исследования кварцевых и кальцитовых образцов показали, что, как и в случае с бентонитовой глиной, 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 модели выражены гораздо слабее, чем в нефтенасыщенном бентоните (рис. 2, *д, е*).

После опытов как кварцевые, так и кальцитовые образцы оказались гидрофобными. После спиртобензольной экстракции, напротив, все они приобрели первоначальный белый цвет и гидрофильные свойства.

Визуальное сравнение цвета кварцевых и кальцитовых образцов после опытов показало, что их цвет практически одинаков по всей длине модели.

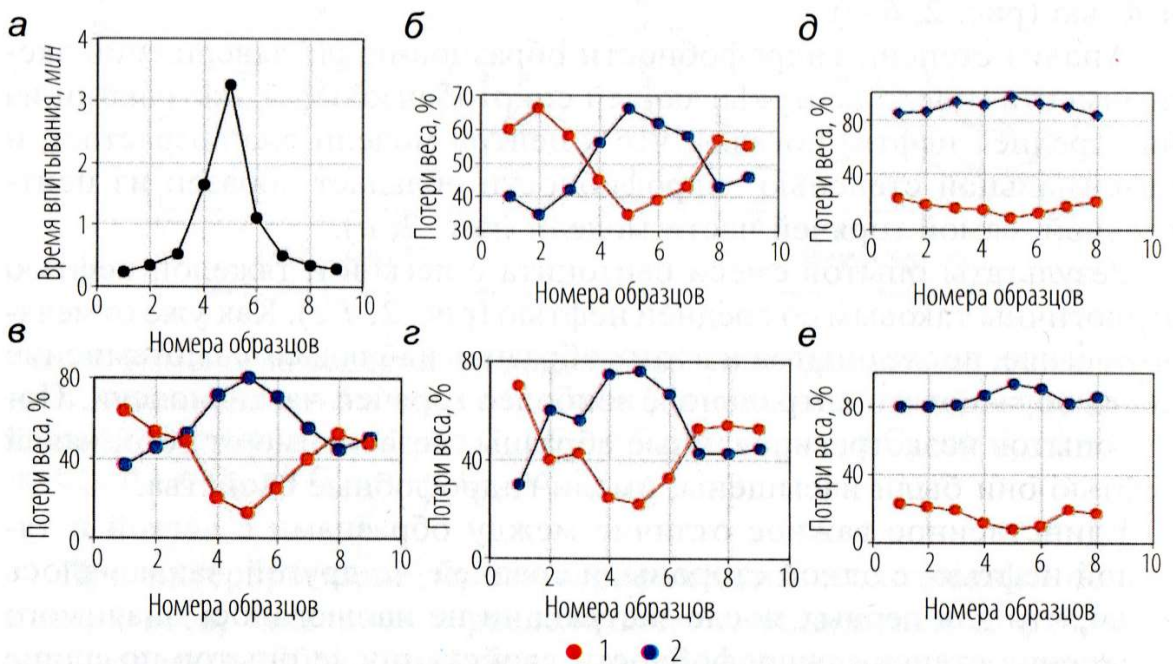


Рис. 2. Изменение степени гидрофобности бентонита (*а*) и потерь веса (*б–е*) образцов бентонита, кварца и кальцита в термоградиентном поле: *а* – изменение времени впитывания капли воды в различных участках модели бентонитовой глины; потери веса в моделях бентонита, насыщенных нефтью: *б* – легкой; *в* – средней, *г* – тяжелой; потери веса в моделях, насыщенных средней нефтью: *д* – кварца; *е* – кальцита; потери веса: 1 – до 300 °С; 2 – от 300 до 600 °С

Таким образом, основные отличия нефтенасыщенных (средней баженовской нефтью) образцов бентонитовой глины от кварцевых и кальцитовых заключаются в закономерном изменении их цвета и гидрофобных свойств по длине модели, а также в необратимой сорбции поверхностью глинистых частиц, слагающих бентонит, части темноокрашенных компонент нефти в наиболее высокотемпературной части модели.

Наряду с различиями в свойствах и величине удельной поверхности глинистых частиц и зерен кварца и кальцита, которыми можно было бы объяснить отмеченные отличия образцов бентонита от кварцевых и кальцитовых, вторым, наиболее важным моментом является *наличие в глинистых образцах различных типов воды*. С целью проверки возможности влияния воды на процессы гидрофобизации 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 модели после эксперимента не наблюдалось – все образцы имели коричневый цвет. Изменения в содержании легких и тяжелых УВ по длине модели носили обычный характер: в центральной ее части наблюдалось минимальное содержание легких УВ и максимальное – тяжелых. На концах модели их соотношение изменялось на обратное (рис. 3, *а*).

После опыта все образцы были гидрофобными, а после исчерпывающей экстракции глина приобрела первоначальный светло-серый цвет и гидрофильные свойства по всей длине модели.

Напротив, кварцевые и кальцитовые образцы, насыщенные водой (5%) и нефтью (15%), после опытов имели явные различия в цвете: отмечалось постепенное потемнение цвета образцов от концов к центру модели – 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 (рис. 3, *б, в*). В трех центральных образцах (4, 5 и 6), имевших как кварцевый, так и кальцитовый состав, вода почти полностью отсутствовала. Таким образом, более диффе-

ренцированный характер кривых на рис. 3, б и 3, в, по сравнению с кривыми на рис. 2, д и 2, е, во многом объясняется наличием или отсутствием в образцах воды, как и в случае с водосодержащим и безводным бентонитом (рис. 2, б–г и рис. 3, а).

После опытов и кварцевые, и кальцитовые образцы имели гидрофобные поверхности.

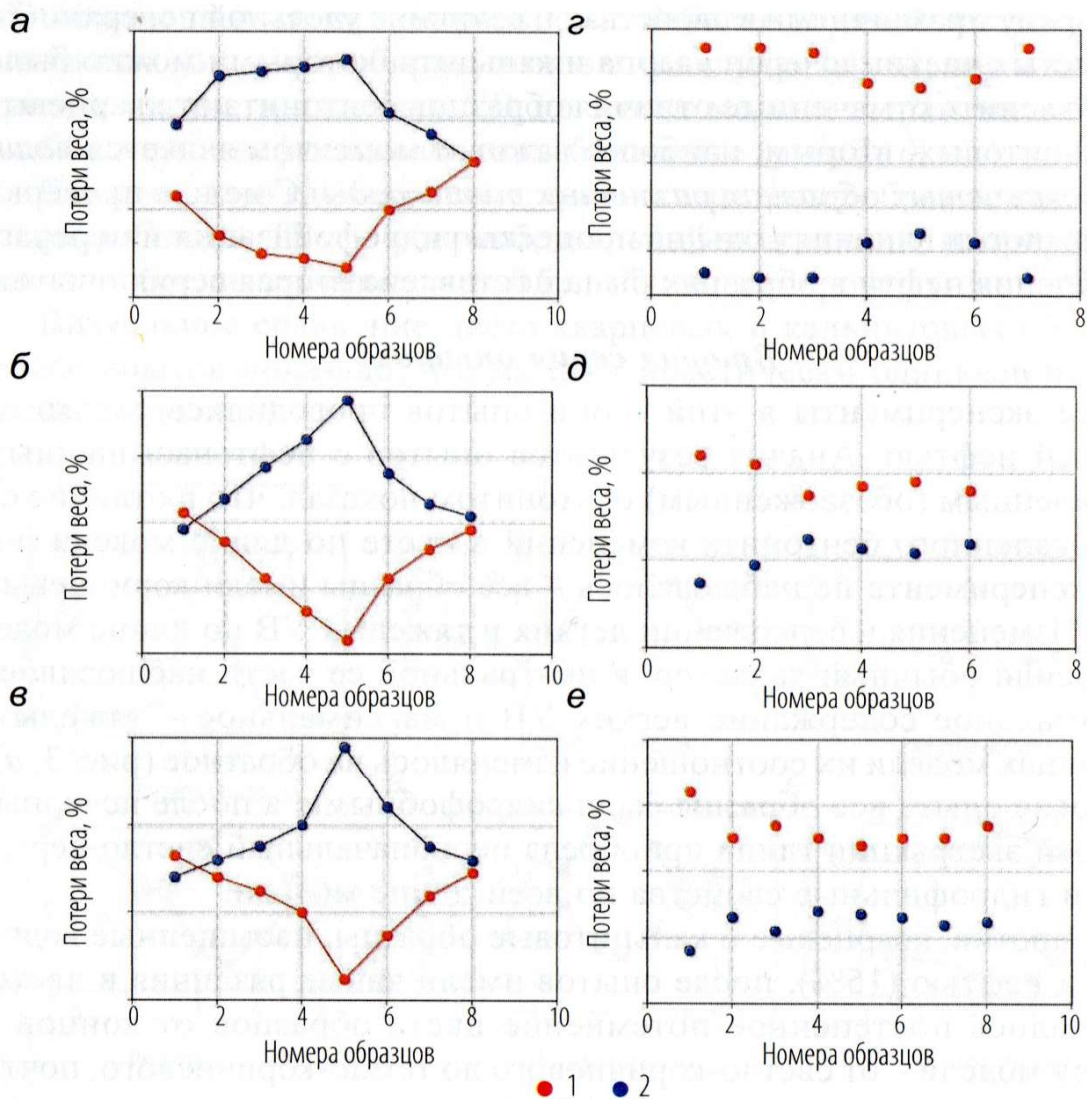


Рис. 3. Изменение потерь веса в нефте- (а) и нефтеводонасыщенных (б–е) моделях при атмосферном (а–в) и моделирующем пластовое (г–е) давлении: а – нефтенасыщенный обезвоженный бентонит; нефтеводонасыщенные модели: б – кварца; в – кальцита; нефтеводонасыщенные модели (20 МПа): г – бентонита; д – кварца; е – кальцита; потери веса: 1 – до 300 °С; 2 – от 300 до 600 °С

Исчерпывающая спиртобензольная экстракция возвратила первоначальный белый цвет кальцитовым образцам, однако все они сохранили гидрофобные свойства. Кварцевые образцы после исчерпывающей экстракции отчасти сохранили слегка буроватый оттенок, причем образец из центральной части модели имел отчетливо более темный цвет. Все образцы, за исключением центрального гидрофобного образца, оказались гидрофильными. Таким образом, гидрофобные свойства всех кальцитовых и центрального кварцевого образцов после экспериментов носят необратимый характер.

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

Третья серия опытов

С целью проверки справедливости полученных выводов в опытах, проведенных при атмосферном давлении для условий, моделирующих пластовые, были поставлены эксперименты с теми же минеральными компонентами со средней нефтью (15%) и водой (5%) при давлении 20 МПа.

Наиболее значительные различия по длине модели наблюдались в случае нефтенасыщенного бентонита. Вновь, как и при атмосферном давлении, отмечалось закономерное изменение в цвете образцов: от светло-коричневого на концах модели до почти черного в центральной ее части. Все образцы после опыта были гидрофобными.

В отличие от опытов, проведенных при атмосферном давлении, в рассматриваемом случае различия в потерях веса по длине модели в двух выбранных температурных интервалах не так велики и составляют всего около 12% (табл. 1, рис. 3, 2, б-2). Слабые различия в потерях веса по длине модели обусловлены главным образом тем, что наряду с перераспределением легких и тяжелых УВ за время опыта произошло перемещение лишь адсорбированной на поверхности глины воды. Содержание межслоевой воды по длине модели практически не изменилось, что доказывается результатами рентгеноструктурного анализа. Вероятно, повышение давления до 20 МПа препятствует миграции межслоевой воды в термоградиентном поле.

Таблица 1

Максимальная разница потерь весов между образцами из «горячей» и «холодной» частей моделей в опытах с нефтеминеральными и водонефтеминеральными смесями, приготовленными на основе средней нефти, при атмосферном и моделирующем пластовое (20 МПа) давлении, %

Минеральный состав дисперсной среды	Только нефть	Водонефтяная смесь, 0,1 МПа	Водонефтяная смесь, 20 МПа
Глина (бентонит)	24	51*	12
Кварц	17	40	9
Кальцит	15	28	5

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

После экстракции образцы глины приобрели гидрофильные свойства и первоначальный светло-серый цвет, за исключением центральных образцов, которые сохранили более темный (темно-серый) цвет, что указывает на необратимую сорбцию темноокрашенных компонент нефти.

Проведенный эксперимент показал, что перераспределяется и катализирует процессы сорбции темноокрашенных компонентов нефти именно адсорбированная на поверхности глины вода, в то время как межслоевая, по-видимому, практически не участвует в этом процессе.

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

После эксперимента в образцах из центральной (наиболее горячей) части модели отмечалась узкая горизонтальная зона (толщиной около 1 мм) почти черного цвета, возникшая на границе ВНК. Остальные образцы имели практически одинаковый цвет: светло-серый в водо-

насыщенной (нижней) и светло-коричневый в нефтенасыщенной (верхней) части. Результирующая усредненная смесь была гидрофобной вне зависимости от положения образцов по длине модели.

Анализ распределения потерь веса в двух выбранных температурных интервалах показал, что их относительные изменения по длине модели не превышают 9% (табл. 1, рис. 3, *д*).

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

Анализ результатов опыта, проведенного с водонефтенасыщенным кальцитовым образцом, показал, что, как и в случае с кварцевым, происходит разделение первоначально однородной водонефтяной смеси на верхнюю (нефтенасыщенную) и нижнюю (водонасыщенную) части. После эксперимента не отмечалось явных различий в цвете образцов по всей длине модели; кроме того, все они были гидрофобными. Изменения в содержании легких и тяжелых УВ по длине модели не превышают 5% (табл. 1, рис. 3, *е*).

После экстракции все образцы приобрели первоначальный белый цвет, однако отчасти сохранили гидрофобные свойства, особенно центральные образцы. Если проэкстрагированные после опытов глинистые и кварцевые образцы впитывали воду за 5–25 с, то кальцитовые за 30–50 мин (крайние) и 80–90 мин (центральные). Необратимая частичная гидрофобизация кальцитовых образцов, как и в случае проведения опытов при атмосферном давлении, достигалась за счет бесцветных компонентов нефти.

Обсуждение полученных результатов

Известно, что изменение смачиваемости поверхности минеральных зерен вследствие их контакта с нефтеводяным флюидом происходит под действием поверхностно-активных веществ (ПАВ), присутствующих в нефти [1, 9–13]. Несомненное влияние на процесс адсорбции ПАВ, содержащихся в нефти, оказывают также катионно-анионный состав и величина рН поровой воды, а также величина пластовой температуры и давления [1, 3, 7–9, 12, 13].

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 [3, 9, 12].

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).

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 металлопорфириновые 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 гидрофобизацией, 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 [4, 9, 12].

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

Установлено, что карбонатные пласты, как правило, более гидрофобны, чем песчаные [1, 9, 12], что подтверждается результатами экспериментов автора.

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

структуре. Поэтому рассмотрим основные особенности состава и строения силикатов и алюмосиликатов, входящих в состав песчаников и карбонатов.

Основными структурными элементами силикатов (кварца) являются кремнекислородные тетраэдры, в центре которых находится небольшой ион кремния, обладающий радиусом всего $0,41 \text{ \AA}$, окруженный крупными, отрицательно заряженными анионами кислорода, имеющими радиус $1,4 \text{ \AA}$ [2]. В алюмосиликатах, помимо кремнекислородных тетраэдров, присутствуют алюмокислородные октаэдры, в центре которых также находится небольшой катион алюминия, имеющий радиус $0,5 \text{ \AA}$, 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 относятся, как показано выше, азотистые гетеросоединения и, в частности, порфирины.

Кристаллическая структура карбонатов значительно отличается от таковой силикатов и алюмосиликатов. Основными ее структурными элементами являются «плоские» треугольники CO_3 , по углам которых расположены крупные анионы кислорода, а в центре находятся очень маленькие катионы углерода, имеющие радиус всего $0,15 \text{ \AA}$, между которыми расположены довольно крупные катионы кальция, радиус которых равен $0,99 \text{ \AA}$ [2]. Крупные катионы двухвалентного кальция «обнажаются» на поверхности кальцита, что придает ей в этих участках небольшой положительный заряд и основные свойства. Поэтому карбонаты стремятся адсорбировать на своей поверхности органические кислоты.

Наиболее обычные представители органических кислот – это 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 дегидроабиетиновой кислотами, выделенными, например, из баженовской (средней) нефти (пласт Ю₀) [4]. В составе нефти присутствуют также нафтеновые кислоты, тиофендикарбоновые и другие кислые соединения. Альдегиды и кетоны, содержащиеся в нефти, также могут взаимодействовать с катионами кальция, присутствующими на поверхности карбонатных минералов, через атом кислорода карбонильной группы. Вполне вероятно, что адсорбция ПАВ одного вида, содержащихся в нефти, может быть усилена 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) [9].

При физической адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность и удерживаются на поверхности адсорбента ван-дерваальсовыми силами. В начальный период скорость адсорбции намного превышает скорость десорбции, но постепенно эта разница уменьшается, скорости выравниваются, то есть 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 гидрофобные свойства, что и наблюдалось в экспериментах автора. Вследствие последующей исчерпывающей экстракции они легко удаляются экстрагентом (в экспериментах автора спиртобензолом) с поверхности минеральной матрицы, и она вновь приобретает гидрофильные свойства.

При хемосорбции молекулы адсорбата образуют поверхностное химическое соединение с адсорбентом, так как связь осуществляется ковалентными силами. Молекулы ПАВ, удерживаемые на поверхности минеральной матрицы силами хемосорбции, прочно связаны с ней, поэтому даже при длительной экстракции они могут сохраниться на минеральной поверхности, которая, в свою очередь, по-прежнему останется гидрофобной. Иными словами, произойдет необратимая гидрофобизация поверхности минеральной матрицы (что наблюдалось в экспериментах с образцами из центральной части моделей).

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, в то время как хемосорбция 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, так как скорость движения молекул с увеличением температуры растет, а величина вандерваальсовых сил не меняется [9]. Скорость же хемосорбции возрастает с ростом температуры так же, как и скорость обычной химической реакции [9]. Поэтому необратимая гидрофобизация образцов, насыщенных водонефтяной смесью, наблюдалась именно в наиболее высокотемпературной зоне.

Однако, как было показано ранее, повышенные температуры являются необходимым, но не достаточным условием. Вторым обязательным условием для протекания процессов необратимой гидрофобизации поверхности минералов является присутствие воды. Пока трудно дать однозначное объяснение наблюдаемому феномену. Возможно, что в момент отрыва молекул воды от минеральной поверхности они каким-то образом ее активируют и способствуют необратимой сорбции ПАВ.

Можно предположить также, что образуется водонефтяная эмульсия, причем ПАВ, входящие в состав нефти, концентрируются именно на границе капелек воды и нефти. Поэтому вода, отрываясь от поверхности минеральных зерен, оставляет на них молекулы ПАВ, которые благодаря высокой температуре вступают в химическую связь с минеральной поверхностью. Таким образом, микрокапельки воды «экстрагируют» из нефти ПАВ и, попадая в наиболее горячую часть пробирки, взаимодействуют с поверхностью минеральных частиц, причем вода испаряется, а ПАВ, окружавшие ее, необратимо адсорбируются на минеральные зерна.

Где в пределах Западно-Сибирского осадочного бассейна могут протекать процессы необратимой гидрофобизации? Очевидно, что при прочих равных условиях это должны быть наиболее высокотемпературные участки, где высокие температуры обусловлены высоким

геотермическим градиентом и/или воздействием высокоэнталпийных гидротермальных флюидов.

Высокие пластовые температуры (около 100 °С и выше) отмечаются в нижне-среднеюрских отложениях Красноталинского свода, например в продуктивных пластах ЮК₁₀₋₁₁ Талинской, пластах ЮК₂₋₃ Ем-Еговской и Пальяновской площадей, в Шаимском НГР, Салымском и других месторождениях.

Однако в одних и тех же продуктивных отложениях, например, пластах ЮК₁₀₋₁₁ Талинского месторождения, характеризующихся практически одинаковыми значениями современной пластовой температуры, встречаются как коллекторы с гидрофильным типом смачиваемости (рис. 4), так и с гидрофобным (рис. 5). Кроме того, состав нефти, присутствующей в них, также одинаков. Единственное, чем они существенно разнятся, – это почти на порядок отличающаяся проницаемость, обусловленная более высокой пористостью гидрофобного образца и большей долей в нем «чистых» пор, свободных от эпигенетических каолинита и диккита. Кроме того, на фотографиях петрографических шлифов, сделанных из обоих образцов, хорошо видно, что на поверхности кварцевых зерен, слагающих второй (гидрофобный) образец, присутствуют тонкие пленки почти черного битума (рис. 4, 5).

Анализ минерального состава рассматриваемых отложений показал, что они подвергались интенсивному воздействию высокотемпературных гидротермальных флюидов, что привело к растворению неустойчивых в этих условиях плагиоклазов, хлорита и кристаллизации гидротермального кварца, каолинита и диккита [5, 7].

Прямо пропорциональная зависимость степени гидрофобизации рассматриваемых песчаников (включая ее необратимую разновидность) от их проницаемости объясняется двумя основными причинами. Во-первых, чем выше проницаемость песчаников, тем больше вероятность того, что в них быстрее поступали самые первые, а потому и самые горячие порции гидротермальных флюидов с присутствующими в них микрокапельками нефти (скорее всего, в виде эмульсии), что и вызывало необратимую гидрофобизацию поверхности минералов (вследствие хемосорбции ПАВ из нефти). Во-вторых, чем выше проницаемость пород-коллекторов, тем больший объем эмульсии нефти профильтровывался через них и тем значительнее доля ПАВ адсорбировалась на поверхности обломочных зерен за одно и то же время по сравнению с менее проницаемыми осадками.

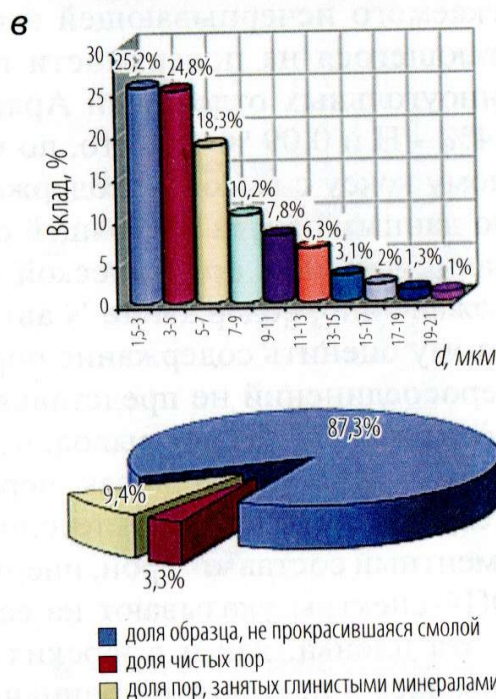
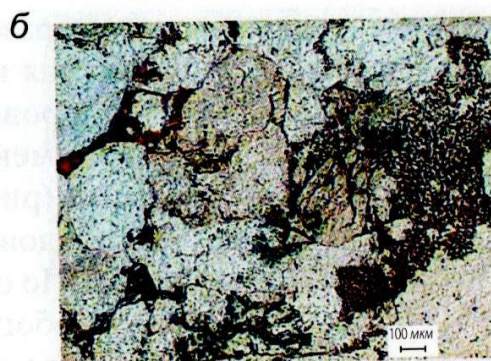
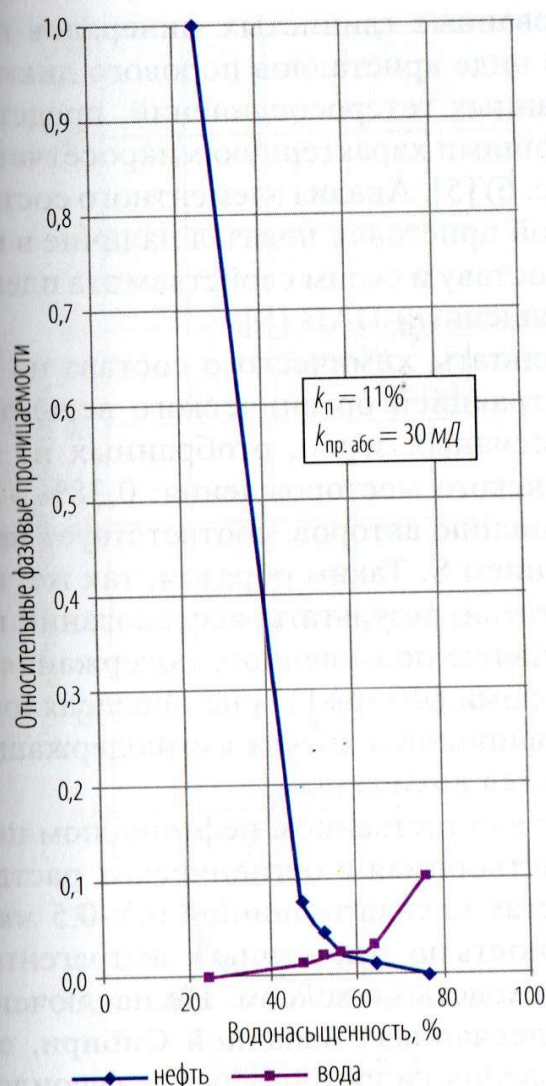


Рис. 4. Диаграмма относительных фазовых проницаемостей нефти и воды (а); структуры порового пространства в прозрачном петрографическом шлифе, прокрашенном красной смолой (б); распределение размеров каналов, соединяющих поры между собой (в) и диаграмма, иллюстрирующая соотношение прокрашившихся «чистых» и заполненных глинистым цементом (каолинит и диккит) пор в гидрофильном коллекторе; шеркалинская свита, Талинское месторождение (по [6])

Анализ поверхности порового пространства гидрофобных образцов, отобранных из ниже- и среднеюрских отложений Талинского месторождения и Ем-Еговской площади, выполненный с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа, показал, что на поверхности обломочных зерен кварца (новообразованного и

регенерационного) и новообразованных глинистых минералов гидротермального происхождения в виде кристаллов порового дикрита отмечаются пленки адсорбированных гетеросоединений, представленных в том числе и ПАВ, имеющими характерную микросетчатую или микроячеистую текстуру (рис. 6) [5]. Анализ элементного состава пленки с помощью микронзондовой приставки показал наличие в ней повышенного содержания S. По составу и своим свойствам эта пленка очень похожа на тиобитум, обогащенный ПАВ [8].

В работе [11] приведены результаты химического состава не извлекаемого 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 данным автора настоящей статьи, результаты исследований показали наличие в органической пленке повышенного содержания S. К сожалению, содержание N авторами работы [11] не определялось, поэтому оценить содержание порфиринов и других азотсодержащих гетеросоединений не представляется возможным.

Авторы [11] делают вывод, что в естественном нефтеносном песчанике 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. Не исключено, что эта пленка, как и в юрских песчаниках Западной Сибири, образовалась в результате проникновения гидротермальных флюидов, содержащих в своем составе нефтиды, либо в уже насыщенные нефтью песчаники Арланского месторождения.

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

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

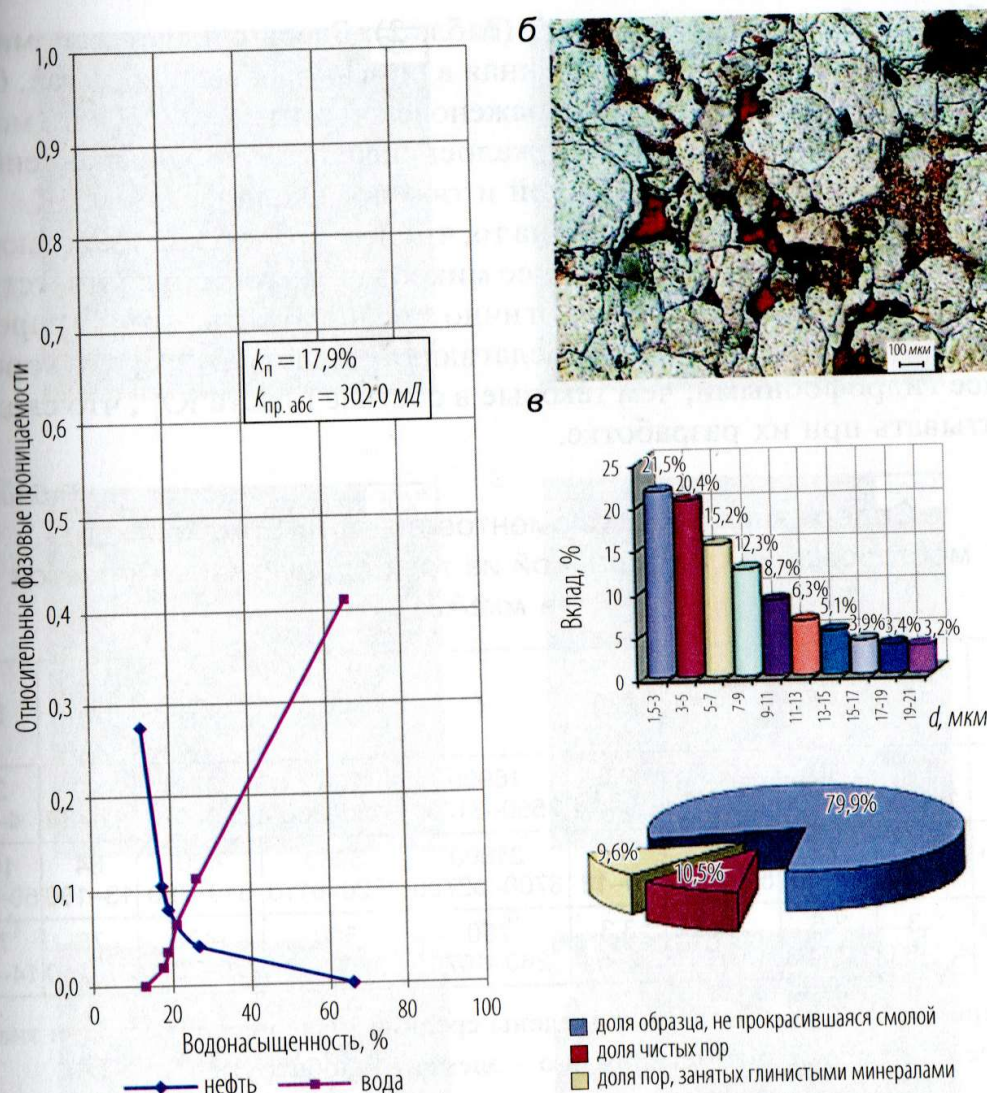


Рис. 5. Диаграмма относительных фазовых проницаемостей нефти и воды (а); структуры порового пространства в прозрачном петрографическом шлифе, прокрашенном красной смолой (б); распределение размеров каналов, соединяющих поры между собой (в) и диаграмма, иллюстрирующая соотношение прокрашившихся «чистых» и заполненных глинистым цементом (каолинит и диксит) пор в гидрофобном коллекторе; шеркалинская свита, Талинское месторождение (по [6])

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 Ю₁¹, 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 пробами нефти (легкой и тяжелой) количество МПК.

Следует обратить внимание на то, что непосредственно залегающий под Ю₁¹ пласт Ю₁² гораздо беднее микроэлементами и, соответственно, МПК (табл. 2). Поэтому логично предположить, что при прочих равных условиях песчаники, слагающие пласт Ю₁¹, будут гораздо более гидрофобными, чем таковые в составе пласта Ю₁², что следует учитывать при их разработке.

Таблица 2

Содержание микроэлементов в нефти Ермаковского месторождения, отобранной из трех продуктивных пластов
(в мкг/кг)

Пласт	Ga	Zr	Co	Mo	V	Ni	Fe	Zn	Sr
АВ ₂ 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 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 ₁ 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

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

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, в участках нефтяных месторождений, подвергшихся гидротермальному воздействию, следует ожидать более значительную степень гидрофобизации поверхности пор пород-коллекторов, что повлечет за собой необходимость изменения технологической схемы разработки таких залежей [1, 6–13].

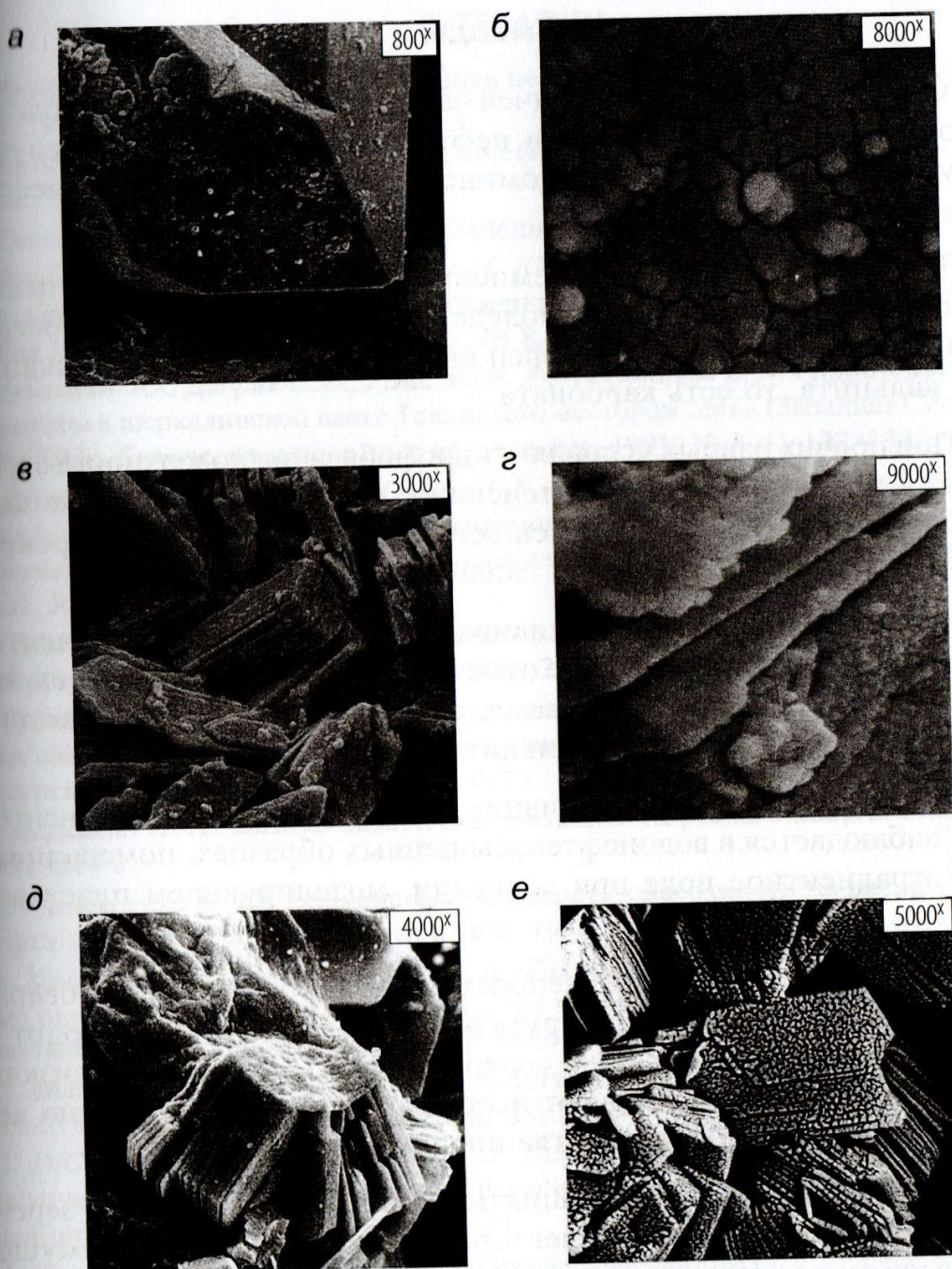


Рис. 6. Снимки растрового электронного микроскопа (РЭМ): новообразованный кристалл гидротермального кварца (а) и увеличенный фрагмент его поверхности (б), а также агрегаты гидротермального порового диккита и увеличенные фрагменты его поверхности (в–е), покрытые пленками метаморфизованного тиобитума и входящими в его состав ПАВ с характерной микроячейистой структурой; Ем-Еговская площадь (а–д), Талинское месторождение (е)

Выводы

1. Осаждение в наиболее горячей части термоградиентных моделей темноокрашенных компонентов нефти происходит только в случае присутствия в составе флюидоминеральной смеси, кроме нефти, еще и воды.

2. Необратимая адсорбция темноокрашенных компонентов нефти в высокотемпературной части моделей происходит только на поверхности бентонитовой глины и зерен кварца, то есть алюмосиликатов, но не кальцита, то есть карбоната.

3. При прочих равных условиях гидрофобизация поверхности зерен кальцита происходит более интенсивно, чем бентонитовой глины и кварца, причем гидрофобные вещества, осаждающиеся (адсорбирующиеся) на поверхности зерен кальцита, – бесцветные.

4. Максимальная дифференциация легких и тяжелых компонентов нефти в термоградиентном поле отмечается в водонефтенасыщенных образцах бентонитовой глины, затем следуют таковые на основе дисперсного кварца и, наконец, кальцита.

5. Минимальная дифференциация легких и тяжелых компонентов 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 гидрофобизация 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 гетеросоединениями (тиобитумами).

8. Наиболее интенсивная необратимая гидрофобизация пород-коллекторов, содержащих углеводородные залежи, отмечается в участках, подвергшихся гидротермальному воздействию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амикс Д., Басс Д., Уайтинг Р. Физика нефтяного пласта. М.: Гостоптехиздат, 1962. 572 с.
2. Брегг У., Кларингбул Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
3. Гончаров И. В. Геохимия нефтей 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., Дворак С. В., Романов Е. А., Чухланцева В. Я. Гидротермальные процессы в шеркалинской пачке Талинского месторождения (Западная Сибирь) // АН СССР. Литология и полезные ископаемые. 1991. № 3. С. 122–132.
6. Зубков М. Ю., Семенов В. В., Пушин А. В., Микулина О. И. Результаты исследований относительных фазовых проницаемостей разновозрастных продуктивных отложений Красноленинского месторождения // Вестник недропользователя. 2001. № 9. С. 42–52.
7. Зубков М. Ю. Тектоногидротермальные процессы в юрских отложениях Западной Сибири // Геология нефти и газа. 2017. № 1. С. 60–76.
8. Зубков М. Ю. Битумы в составе верхнеюрских отложений Западной Сибири и их связь с гидротермальными процессами // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2019. № 1 (37). С. 9–24.
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. Хайрединов 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.

Рецензенты доктор геол.-минер. наук А. А. Дорошенко,
доктор геол.-минер. наук, проф. А. А. Кременецкий