

УДК 665.7:550.4.02

СОСТАВ НЕФТЕЙ В КАРБОНАТНЫХ ПЛАСТАХ ВЕРЕЙСКИХ И БАШКИРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ АКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

© 2012 г. Т. Н. Юсупова, Ю. М. Ганеева, А. З. Тухватуллина, Г. В. Романов,
Р. Х. Муслимов¹, М. П. Круглов²

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

¹Казанский Федеральный Университет

²ЗАО “Кара Алтын”

E-mail: tukhvatullina@iopc.ru

Поступила в редакцию 19.07.2011 г.

Методом комплексного термического анализа изучены минеральная и органическая составляющие кернового материала верейских и башкирских отложений Аканского месторождения Республики Татарстан. Выявлены интервалы глубин башкирских отложений с аномально легкой нефтью. Эти факты в комплексе с данными по составу нефтей (высокие значения соотношения легких и тяжелых гомологов алканов для более тяжелых и вязких башкирских нефтей, бимодальный характер ММР н-алканов C₉–C₂₀, обогащения высокомолекулярными асфальтенами в нижней части пласта) свидетельствуют о поступлении в сформировавшуюся башкирскую залежь более легкой нефти. Для залежи нефти в верейских отложениях подобных фактов не выявлено.

На современном этапе развития нефтяной промышленности одной из основных задач обеспечения необходимыми сырьевыми ресурсами является вовлечение в процессы эксплуатационной разработки локальных скоплений нефти, залегающих в сложно построенных карбонатных коллекторах [1]. Так, в Республике Татарстан с карбонатными коллекторами по ориентировочным оценкам связано 40–50% потенциальных ресурсов нефти. По данным Р.Х. Муслимова [2] в осадочном разрезе Татарстана в окско-башкирском карбонатном комплексе сосредоточено 390 залежей, что составляет 14.4% от общего количества залежей нефти [3]. Однако эффективность разработки залежей нефти в карбонатных коллекторах до сих пор остается неудовлетворительной. Многотипность структуры порового пространства, микронеоднородность, большая гидрофобность, иной минералогический и химический состав карбонатных коллекторов, в сравнении с терригенными, неоднозначно влияют на проявление аномалий свойств добываемых нефтей.

Не имея четких представлений о структурообразовании нефтей в карбонатных пористых средах, их составе и свойствах, невозможно развивать научные основы методов увеличения нефтеотдачи на месторождениях. В связи с этим был проведен анализ и исследование состава и физико-химических характеристик образцов нефти и нефтесодержащей породы из башкирских и верейских отложений Аканского месторождения, расположенного на территории Октябрьского

района и в тектоническом отношении приуроченного к внутренней бортовой зоне Усть-Черемшанского прогиба. Выявлены 4 залежи нефти в верейских, башкирских отложениях среднего карбона и в тульских и бобриковских отложениях нижнего карбона [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – образцы нефтей из верейских (скв. 27) и башкирских отложений (скв. 2262, 2023 (верхняя часть пласта) и 2023 (нижняя часть пласта), а также нефтесодержащей породы из верейских (скв. 2124) и башкирских (скв. 2262) отложений Аканского месторождения. Экстракти нефти получены последовательной экстракцией хлороформом и спиртобензольной смесью с последующим упариванием растворителей.

Термический анализ (ТА) образцов нефтей, нефтесодержащих пород и экстрактов нефти проводили на дериваторе Q-1500D фирмы МОМ (Венгрия) в интервале 20–1000°C со скоростью нагрева печи 10°/мин. Определяли содержание в породе кальцита и органического вещества (ОВ). Химический состав ОВ охарактеризовывали показателем фракционного состава F_{OB}, определяемого как отношение суммарного содержания легких и средних фракций (Δm_1 при $T = 20\text{--}400^\circ\text{C}$) к тяжелым фракциям ОВ (Δm_2 при $T = 400\text{--}600^\circ\text{C}$).

Определение компонентного состава нефтей проводили по стандартной методике. Асфальтены осаждали из отбензиненных нефтей 40-кратным избыtkом петролейного эфира 40–70. Разделение деасфальтизата на масла и смолы проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле АСК (фракция 0.25–0.5 мм). Длина колонки 650 мм, диаметр 150 мм с использованием растворителей: петролейный эфир + CCl_4 , бензол, спирт + бензол (1 : 1). Выделение твердых парафинов из нефтей проводили согласно ГОСТ 11851-85, метод А. Углеводородный состав нефтей изучали с помощью высокотемпературной ГЖХ с использованием хроматографа фирмы Perkin Elmer с ПИД в режиме программирования температуры 20–360°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кернового материала. В свете представлений о залежи углеводородов (УВ) как о самоорганизующейся системе, закономерности эволюции ее пространственной структуры проявляются в распределении компонентов минеральной матрицы и флюидов по разрезу и простиранию. В связи с этим задача поиска подходящей модели формирования и переформирования залежей УВ конкретизируется и формулируется следующим образом: результатом какого реального процесса является упорядоченная пространственная структура, представленная набором образцов нефтесодержащей породы по разрезу пласта определенного участка месторождения. Методом характеристики химического состава нефти непосредственно в пористой среде породы – коллектора явился метод комплексного ТА [5] (табл. 1).

В исследуемых образцах установлено отсутствие адсорбированной воды, определено содержание кальцита и вмешаемого органического вещества (ОВ) (включает подвижную нефть, неподвижный адсорбированный слой и кероген). Значимых зависимостей содержания ОВ и его состава от содержания в породе кальцита, а также от глубины залегания не выявлено. Установлено наличие в некоторых образцах (скв. 2124 обр. 32, 63 и 84 и скв. 2262 обр. 57 и 73) предположительно глинистых минералов, для которых зафиксировано снижение массы (за счет выделения конституционной воды) в интервале 380–420°C. По аналогии с глиносодержащими образцами из терригенных девонских отложений ОВ в этих образцах меньше, а состав обогащен тяжелыми смолисто-асфальтеновыми компонентами [6].

Следует отметить неоднородность распределения нефти в образцах керна, которую не удалось связать с коллекторскими свойствами породы и минеральным составом, что, по-видимому, можно объяснить переформированием структуры порового пространства коллекторов уже после заполне-

ния залежи флюидом [7]. Неоднородностью образцов можно объяснить также несовпадение содержания нефти непосредственно при исследовании нефтенасыщенной породы методом ТА (ОВ, %) и при извлечении ее методом экстракции растворителями (выход экстракта, %), т.к. в первом случае навеска образца составляла 200 мг, а во втором – от 5 до 50 г. Очень важной характеристикой нефти в керне является показатель фракционного состава F, определенный по данным ТА; в этом случае исключены потери легких фракций, которые неизбежны при выделении нефти из керна методом экстракции.

Необходимо отметить, что интервал значений показателя F (1.1–1.8) из верейских отложений (скв. 2124) является характерным для ОВ из отложений карбона месторождений Республики Татарстан исследованного ранее кернового материала [5], а нефть в керне из скв. 2262 (башкирские отложения) содержит аномально высокое количество легких и средних фракций, испарение и термическая окислительная деструкция которых происходит до 400°C. Значения показателя $F = 2.2\text{--}2.9$ для образцов 5, 10, 15, 80, 93, 102, 114 могут свидетельствовать о многофазном заполнении залежи нефтью, когда к нефти ранней генерации добавляется легкая, глубинная нефть более поздней генерации [8]. Образцы № 7, 12, 55, 65, 68, 87, 106 (табл. 2) по данным термического анализа насыщены нефтью, характерной для отложений карбона. Можно предположить, что в этих образцах сформирована структура порового пространства, которая не позволила легкой нефти более поздней генерации проникнуть в пропластки с данным интервалом отбора керна.

Исследование физико-химических свойств и состава нефтей и их компонентов. Для подтверждения механизма многофазного заполнения залежи в башкирских отложениях необходимо сравнительное изучение нефтей, извлекаемых из скважин на поверхность.

Исследованы нефти из верейских (скв. 27) и башкирских отложений, добываемых скважинами 2262, 2023 (верхняя часть пласта) и 2023 (нижняя часть пласта). Содержание воды в образцах нефти контролировали методами ТА и ИК-спектроскопии. Физико-химические характеристики нефтей и их компонентный состав приведены в табл. 2.

Более тяжелыми и вязкими являются нефти из башкирских отложений. Следует отметить большой разброс определяемых значений кинематической вязкости по объему нефти из скв. 2023 (низ) – от 505 до 1900 $\text{мм}^2/\text{с}$, что свидетельствует о низкой степени ее коллоидной устойчивости и расслоении. Значения плотности и вязкости нефтей из скв. 2262 и 2023 (низ) близки, а для нефтей скв. 2023 (верх) и скв. 27 заметно меньше. По со-

Таблица 1. Данные ТА нефтесодержащих пород Аканского месторождения скв. 2124 и 2262

| № образца | Интервал отбора керна, м | Потери массы в температурном интервале, % | | $\text{OB} = \frac{\Delta m_1 + \Delta m_2}{\Delta m_1}$, % | $F_{\text{OB}} = \frac{\Delta m_1}{\Delta m_2}$ | Выход экстракта, % | Содержание CaCO_3 , % |
|--------------------------------------|--------------------------|---|--------------------------|--|---|--------------------|--------------------------------|
| | | Δm_1 , 150–400°C | Δm_2 , 400–600°C | | | | |
| Скважина 2124 (верейские отложения) | | | | | | | |
| 32 | 1276.3 | 1.2 | 0.8 | 2.0 | 1.5 | 2.3 | 80.2 |
| 38 | 1277.5 | 1.8 | 1.3 | 3.1 | 1.4 | 2.8 | 75.7 |
| 45 | 1278.9 | 1.9 | 1.2 | 3.1 | 1.6 | 4.1 | 76.1 |
| 49 | 1279.7 | 2.2 | 1.2 | 3.4 | 1.8 | 2.5 | 74.8 |
| 63 | 1282.5 | 1.2 | 0.9 | 2.1 | 1.3 | 0.8 | 85.5 |
| 67 | 1283.3 | 1.8 | 1.0 | 2.8 | 1.8 | 1.6 | 77.3 |
| 84 | 1286.7 | 0.9 | 0.8 | 1.7 | 1.1 | 1.0 | 82.0 |
| 105 | 1290.9 | 3.0 | 2.4 | 5.4 | 1.3 | 6.0 | 84.3 |
| 110 | 1291.9 | 3.6 | 3.1 | 6.7 | 1.2 | 2.0 | 85.5 |
| 9 | 1271.7 | 2.0 | 1.8 | 3.8 | 1.1 | 3.2 | 86.8 |
| Скважина 2262 (башкирские отложения) | | | | | | | |
| 5 | 1252.9 | 2.0 | 0.7 | 2.7 | 2.9 | 2.4 | 88.7 |
| 7 | 1253.3 | 1.4 | 0.9 | 2.3 | 1.6 | 0.8 | 87.0 |
| 10 | 1253.9 | 1.1 | 0.4 | 1.5 | 2.8 | 0.6 | 92.3 |
| 12 | 1254.3 | 1.4 | 0.7 | 2.1 | 2.0 | 1.1 | 87.0 |
| 15 | 1254.9 | 0.8 | 0.3 | 1.1 | 2.7 | 0.9 | 89.3 |
| 55 | 1262.9 | 1.6 | 0.8 | 2.4 | 2.0 | 2.0 | 90.2 |
| 57 | 1263.3 | 0.8 | 1.0 | 1.8 | 0.8 | 0.7 | 88.9 |
| 65 | 1264.9 | 2.2 | 1.3 | 3.5 | 1.7 | 4.4 | 88.6 |
| 68 | 1265.5 | 1.8 | 1.0 | 2.8 | 1.8 | 2.7 | 88.9 |
| 73 | 1266.5 | 0.7 | 0.6 | 1.3 | 1.2 | 1.7 | 86.8 |
| 80 | 1267.9 | 2.0 | 0.8 | 2.8 | 2.5 | 2.0 | 89.3 |
| 87 | 1269.3 | 1.8 | 1.1 | 2.9 | 1.6 | 2.1 | 90.0 |
| 93 | 1270.5 | 2.5 | 1.1 | 3.6 | 2.3 | 3.1 | 88.0 |
| 102 | 1272.3 | 2.4 | 1.1 | 3.5 | 2.2 | 2.3 | 88.9 |
| 106 | 1275.7 | 2.0 | 1.3 | 3.3 | 1.5 | 3.1 | 90.5 |
| 114 | 1277.3 | 0.8 | 0.3 | 1.1 | 2.7 | 0.5 | 91.1 |

держанию общей серы нефти из башкирских отложений можно отнести к особо высокосернистым, а нефть из верейских отложений – к высокосернистой.

Данные компонентного состава (табл. 2) свидетельствуют о повышенном содержании асфальтенов и спирто-бензольных смол в нефтях из скв. 2262 и 2023 (низ). Высокое содержание их в комплексе с повышенным содержанием бензинов и пониженным содержанием масел и твердых парафинов объясняет низкую коллоидную устойчивость нефти из скв. 2023 (низ) по сравнению с нефтью из верхней части пласта. Устойчивость нефти скв. 2262 немного выше, чем нефти скв.

2023 (низ), за счет большей плотности дисперсионной среды (бензиновые фракции/масла + твердые парафины). Нефть скв. 27 отличается повышенным содержанием парафинов и в 1.5–2 раза меньшим содержанием асфальтенов.

Углеводородный состав нефтей был изучен методом ГЖХ. Для сравнительного анализа углеводородного состава в целом были рассчитаны ММР алкановых углеводородов (рисунок) и обычно используемые геохимические коэффициенты (табл. 3). Сравнительный анализ ММР алканов показывает, что состав нефтей скв. 2262 и скв. 2023 (низ) существенно обогащен высокомолекулярными *n*-алканами C_{40} – C_{60} . О механизме мно-

Таблица 2. Характеристики свойств и состава нефти Аканского месторождения

| Параметры | Скв. 27 | Скв. 2262 | Скв. 2023 (нижняя часть пласта) | Скв. 2023 (верхняя часть пласта) |
|---|---------|-----------|---------------------------------------|--|
| Физико-химические свойства | | | | |
| Плотность при 20°C, г/см ³ по ГОСТ 3900-85 | 0.921 | 0.942 | 0.938 | 0.926 |
| Кинематическая вязкость, мм ² /с по ГОСТ 33-82 | 250 | 862 | 505 | 247 |
| Содержание серы, мас. % | 2.19 | 4.21 | 4.15 | 4.07 |
| Компонентный состав | | | | |
| Содержание, мас. % | | | | |
| – бензиновой фракции НК-200°C | 11.97 | 7.52 | 13.17 | 11.43 |
| – масел | 46.17 | 47.00 | 43.26 | 46.55 |
| – твердых парафинов | 2.99 | 1.07 | 1.86 | 2.11 |
| – бензольных смол | 21.46 | 22.31 | 21.45 | 23.35 |
| – спирто-бензольных смол | 12.10 | 11.15 | 11.10 | 9.73 |
| – асфальтенов | 5.31 | 10.95 | 9.16 | 6.83 |

Таблица 3. Геохимические показатели нефти

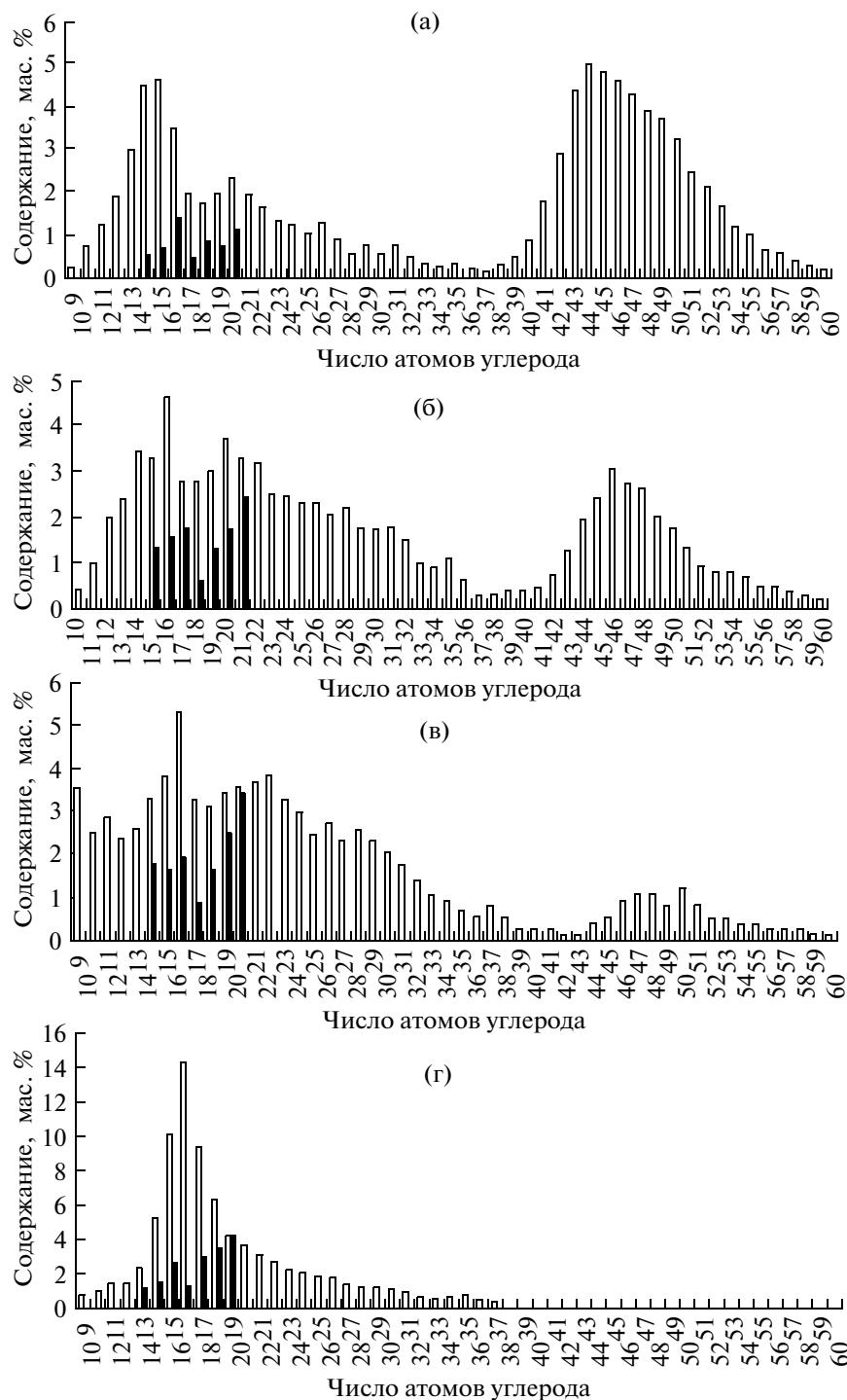
| Параметры | Скв. 27 | Скв. 2262 | Скв. 2023 (нижняя часть пласта) | Скв. 2023 (верхняя часть пласта) |
|---|---------|-----------|------------------------------------|-------------------------------------|
| $B = \frac{\sum iC_{14-18}}{\sum iC_{19-20}}$ | 1.22 | 2.06 | 1.58 | 1.33 |
| $D = \frac{\sum nC_{12-20}}{\sum nC_{21-35}}$ | 0.56 | 1.86 | 0.92 | 0.90 |
| $\sum i / \sum n = \frac{\sum iC_{14-20}}{\sum nC_{12-35}}$ | 0.21 | 0.15 | 0.18 | 0.21 |
| Π/Φ | 0.84 | 0.65 | 0.71 | 0.72 |
| K_i | 0.49 | 0.52 | 0.75 | 0.92 |

гофазного заполнения залежи в башкирских отложениях свидетельствует высокое содержание в составе нефти легких углеводородов C₉–C₂₀ по сравнению с углеводородным составом нефти из верейского пласта (рисунок).

О повышенном содержании легких *n*-алканов в нефтях башкирских отложений можно судить по значениям геохимических коэффициентов *D* и *B* (табл. 3). По Остроухову [8], уменьшение в нефтях концентраций в ряду алканов C₈–C₁₃ свидетельствует о поступлении в сформировавшуюся залежь более легкой нефти, а наличие двух зон на хроматограммах, а именно до C₁₆–C₁₇ и выше C₁₇, говорит о том, что флюид представляет собой смесь двух природных составляющих. Необходимо отметить, что для нефти из верейских отложений подобной картины не наблюдается (рис. 1г).

Судя по коэффициентам Π/Φ , K_i , $\sum i / \sum n$ вмещающая и глубинная нефти имеют один тип генезиса.

С целью углубленного изучения асфальтенов исследуемых нефти проведено разделение их на 3 фракции в соответствии с мол. массой [9]. Фракционный состав асфальтенов (табл. 4) свидетельствует об обогащении нефти из башкирских отложений самыми высокомолекулярными компонентами, что также подтверждает механизм многофазного заполнения залежи и выпадения асфальтенов в нижней части пласта в результате поступления более легкой нефти; в верхней части пласта асфальтены обогащены низкомолекулярными компонентами и обеднены самыми высокомолекулярными. Для асфальтенов из верейской нефти установлено иное фракционное



Молекулярно-массовое распределение алканов нефти Аканского месторождения: (а) скв. 2262; (б) скв. 2023 (низ); (в) скв. 2023 (верх); (г) скв. 27.

распределение. Самое высокое содержание средней и низкомолекулярной фракций обуславливает высокую стабильность нефти к выпадению асфальтенов.

Таким образом, при проведении сравнительного изучения состава нефти в башкирских и ве-

рейских карбонатных пластах Аканского месторождения Республики Татарстан выявлены различия, что, вероятно, обусловлено различиями в механизмах заполнения соответствующих залежей. При изучении кернового материала в башкирских отложениях зафиксированы интервалы

Таблица 4. Фракционный состав асфальтенов

| Образец | Содержание, мас. % | | |
|------------------|--------------------|-----------------|-------------------|
| | высокомол. фракция | средняя фракция | низкомол. фракция |
| Скв. 2262 | 64.52 | 25.23 | 10.25 |
| Скв. 2023 (низ) | 64.58 | 27.33 | 8.09 |
| Скв. 2023 (верх) | 49.42 | 34.94 | 15.64 |
| Скв. 27 | 31.52 | 45.45 | 23.03 |

глубины залегания, в образцах из которых установлено аномально высокое содержание легких и средних фракций нефти. Предположение о дополнительном поступлении в залежь более легкой глубинной нефти подтверждено сравнительным изучением поверхностных нефтей, добываемых из башкирских и верейских продуктивных пластов. Показано, что соотношение легких и тяжелых гомологов алканов, как нормального, так и изостроения, выше для более тяжелых и более вязких башкирских нефтей. При этом ММР алканов C_9-C_{20} для башкирских нефтей носит бимодальный характер, для верейской нефти – унимодальный. Необходимо также отметить наличие в углеводородном составе башкирских нефтей (особенно в нижней части) *n*-алканов $C_{40}-C_{60}$. В нижней части башкирского пласта нефть обогащена высокомолекулярными асфальтенами, вероятно в результате их осаждения при поступлении более легкой нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шакиров В.А. / Дисс. на соискание учен. степ. канд. геол.-мин. наук. Казань. 2006. 182 с.
- Муслимов Р.Х. Современные методы повышения нефтеизвлечения: проектирование, оптимизация и оценка эффективности: Учебное пособие. Казань: Изд-во “Фэн” АН РТ, 2005. 688 с.
- Петров М.А., Нургалиева Н.Г., Насибулин И.М., Кольчугин А.Н., Вафин Р.Ф., Ильин Н. Ю. Геологическое строение и особенности разработки залежей высоковязких нефтей в карбонатных коллекторах башкирского яруса восточного борта Мелецкской впадины // Материалы межрегиональной научно-технической конференции “Проблемы разработки и эксплуатации месторождений высоковязких нефтей и битумов”, Ухта. 2009. С. 75. Режим доступа – http://lib.ugtu.net/sites/default/files/books/2010/!poz001_n_.pdf
- Петров М.А. Характеристика коллекторов башкирского яруса в динамике при солянокислотных обработках Режим доступа: <http://www.tpu.ru/files/nu/ignd/sec8-09.pdf>
- Yusupova T.N., Petrova L.M., Mukhametshin R.Z., Romanov G.V., Foss T.R., Ganeeva Yu.M. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 1999. V.55. P. 99.
- Юсупова Т.Н., Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Романов А.Г. / Технологии нефти и газа. 2010. № 1. С. 46.
- Морозов В.П. / Литосфера. 2006. №3. С. 141.
- Остроухов С.Б., Бочкарев В.А. Изменения состава нефтяных залежей разломно-блоковой системы в процессе их разработки (на примере Алексеевского месторождения) / Материалы VII Международной конференции “Химия нефти и газа”, Томск: Изд-во Института оптики и атмосферы СО РАН. 2009. С. 185.
- Tojima M., Suhara S., Imamura M., Furuta A.// Catalysts Today. 1998. V. 43. P. 347.