

ХРОМАТОГРАФИЯ В ГЕОХИМИИ: КАК ПОВЫСИТЬ ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗВЕДКИ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Ю. С. Ковалевский

Около двух лет назад на кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова начала работу новая лаборатория, которая сконцентрировала свои усилия на исследовании углеводородных (УВ) флюидов нетрадиционных нефтематеринских отложений. В начале года на этой площадке появился новый прибор – газовый хромато-масс-спектрометр YL 6900 GC / MS южнокорейской компании YL Instruments, который был предоставлен ее эксклюзивным дистрибьютором в России ООО "Остек-АртТул".

О том, какие научные исследования сейчас актуальны для изучения формирования нефти и нефтяных месторождений, какие работы ведутся в лаборатории в настоящее время и как в ее исследованиях помогает новая установка, нам рассказали сотрудник кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, эксперт Фонда "Национальное интеллектуальное развитие" (НИР) Антон Георгиевич Калмыков и главный специалист по хроматографии и масс-спектрометрии компании ООО "Остек-АртТул" Марина Григорьевна Балакина.

Антон Георгиевич, как давно существует ваша лаборатория?

Наша геохимическая лаборатория кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых была создана относительно недавно, около двух лет назад, хотя геохимическими исследованиями кафедра занимается очень давно. В 1945 году в МГУ им. М. В. Ломоносова была создана кафедра геологии природного газа – тогда она называлась так. В 1953 году, когда было построено здание университета на Воробьевых горах, в нем были оборудованы новые лаборатории кафедры, в том числе и по геохимии нефти.

В определенный момент объем исследований вырос, и, учитывая возросшее количество исследуемых объектов, а также то, что некоторые процессы требуют длительного времени (например, в зависимости от конкретного объекта и применяемого растворителя экстракция УВ-флюидов из пород может длиться несколько месяцев), возникла необходимость в расширении лабораторных площадей. Новая лаборатория была организована в Ломоносовском корпусе. Она занимается исследованием пластовых флюидов для геологических задач изучения нефтеформирования. Основной из этих задач является поисковая – исследование процессов преобразования органического вещества и миграции нефти для выявления перспективных интерва-

лов, в которых накапливаются нефтяные отложения. Кроме того, важно понимать, на какой стадии преобразованности находится органическое вещество на определенной территории, каковы характеристики нефти и какие факторы повлияли на ее формирование.

Задача поиска нефти существует с того момента, когда люди поняли ценность этого продукта. В чем сейчас заключаются наиболее актуальные вопросы научных исследований в этой области?

Сейчас отложения нефти можно разделить на традиционные и нетрадиционные. Первые – это большинство, например, терригенных или карбонатных пород с развитой пористой структурой, в которых нефть находится в крупных резервуарах. Технология добычи из них хорошо разработана. Но, к сожалению, в настоящее время запас нефти в таких коллекторах истощается. Поэтому становится актуальным вопрос поиска и разработки нетрадиционных коллекторов.

Вероятно, вы слышали такое понятие, как сланцевая нефть. Так часто называют нефть нетрадиционных отложений, имеющих повышенное содержание органического вещества и относящихся к нефтематеринским породам.

*Антон Калмыков*

Сама по себе нефть образуется при определенных условиях из органического вещества, содержащегося в таких породах. Затем она может мигрировать и заполнять традиционные коллекторы. Но и в нефтематеринских отложениях иногда формируются пористые интервалы, в которых может находиться нефть.

Такие нетрадиционные коллекторы особенно активно разрабатываются в США. Они есть и в России: в частности, баженовская свита даже по американским оценкам считается самой перспективной в мире. Однако напрямую перенести американский опыт разработки таких отложений, по сути заключающийся в бурении горизонтальных скважин с многостадийным гидроразрывом пласта, на российские месторождения затруднительно: в США эти отложения располагаются на меньшей глубине, у них другое строение и степень зрелости органического вещества, иная изменчивость по территории. При разработке баженовской свиты часто только одна из пяти скважин оказывается продуктивной, существенный приток получен всего на нескольких месторождениях.

Поэтому поиск технологии, позволяющей путем лабораторных исследований в сочетании с проведением геологических работ на местности, таких как геофизические исследования скважин, сейсмические методы и др., с достаточно высокой достоверностью определить расположение нефтяных коллекторов в нетрадиционных отложениях и тем самым уменьшить количество непродуктивных скважин, – очень актуальная задача, решение которой могло бы существенно повысить эффективность добычи нефти. Если удастся разработать такую комплексную технологию прогнозирования, которая смогла бы

*Марина Балакина*

увеличить эффективность разведки хотя бы на 10–20%, это будет очень сильный результат.

Кроме того, важным является вопрос доисследования месторождений, поиска той нефти, которая не была разработана при добыче из существующих скважин. Методика, которая с высокой долей вероятности указывала бы на расположение таких интервалов, позволила бы существенно повысить эффективность нефтедобывающих компаний при разработке месторождений.

Вы работаете над такими методиками?

Да, мы работаем с нефтематеринскими отложениями и разработали новый метод исследований пород для изучения УВ-флюидов. Сейчас он проходит процесс патентования. У нас есть довольно интересные результаты, которые существенно отличаются от данных, полученных с помощью ранее использовавшихся методов. Мы обсуждали эти результаты с коллегами из Рейнско-Вестфальского технического университета Ахена, и они очень заинтересовались нашим подходом.

Но нужно отметить, что пока мы работали только с одним объектом, хотя и достаточно сложным и крупным, а для того, чтобы говорить об эффективности методики, нужно очень большое количество данных с различных объектов, имеющих разное строение и характеристики. Мы ставили эксперименты по дозреванию керогена в автоклавах в присутствии воды и показали, насколько существенно влияет на процесс формирования нефти состав пород. Поэтому у различных отложений могут быть свои особенности, и нужно убедиться, что они могут быть учтены в разработанной методике с сохранением базового подхода.

Кроме того, получить данные – это далеко не всё. Нужно научиться их правильно интерпретировать. Хотя мы уже показали, что ранее применявшиеся методы содержат в себе определенные неточности, понимание того, как правильно анализировать получаемую информацию, еще впереди.

Над этим мы сейчас работаем, и если наша методика покажет свою эффективность на достаточно большом количестве объектов, возможно, многие выводы, сделанные ранее, потребуются пересмотреть. Гарантировать это нельзя, как и должно быть в науке, но если у нас появятся достаточные основания, мы планируем обсудить результаты с ведущими мировыми специалистами в соответствующих областях, узнать их мнение, в каком направлении двигаться в данной ситуации. Геохимия – лишь часть комплексного подхода, сама по себе она не решит всех проблем, и для использования нового метода как в практических целях, так и в целях развития науки он должен быть сопряжен с другими исследованиями, задействованными в вопросе геологии нефтяных отложений, включая литологию, петрофизику, геомеханику и др.

В чем заключаются основные отличия вашего метода от того, что делалось ранее?

Образец нефтематеринской породы можно несколько упрощенно представить себе следующим образом. В твердой породе существуют различные поры, в которых может находиться нефть. Некоторые из этих пор открытые, и при извлечении образца основная часть нефти из них выносится газом, который на глубине находится под очень высоким давлением – порядка 250–300 атм. Но остатки УВ-флюида тем не менее в этих порах сохраняются, и их можно извлечь. Часть пор закупорено тяжелыми фракциями, и флюид из них не выносится. Кроме того, он может находиться и внутри твердой породы – в закрытых порах.

Ранее при анализе состава УВ-флюидов образец дробился на малые части и исследовался экстракт этого порошка целиком. Таким образом, флюид из полностью открытых, запечатанных и закрытых пор перемешивался, и определить различия состава было невозможно. Более того, состав полученной смеси неверно характеризует УВ-флюиды в различных порах в образце, что и показали результаты нашего метода.

Мы исследуем состав различных экстрактов по отдельности. Сначала мы выполняем экстракцию на цилиндрических образцах, вовлекая в исследования флюид только из открытых и запечатанных пор. На первом этапе экстракция выполняется слабым растворителем – гексаном. Этот экстракт показывает нам состав легких УВ в открытых порах, и мы можем сравнить его, например, с составом нефти из соседней скважины, откуда не был получен каменный материал. Если составы близки или, тем более,

идентичны, мы можем говорить о схожести строения соседних скважин. Конечно, здесь существует множество допущений, но такая информация может внести важный штрих в общую картину, полученную при комплексных исследованиях.

Далее мы используем более сильный растворитель – в нашем случае хлороформ и спиртобензол. Таким образом мы открываем запечатанные поры, извлекаем из них нефть. Кроме того, в экстракт попадают и сами вещества, образующие битумоидные пробки, а также связанные с ними УВ, и часть этих соединений можно исследовать методом хроматографии. Для исследования данных экстрактов предварительно выполняется разделение на мальтены и асфальтены. Последние на исследование методом газовой хроматографии не идут, поскольку они сильно загрязняют колонку хроматографа. Для более легких соединений можно определить содержание некоторых основных компонентов, биомаркеров.

Эти исследования проводятся на цилиндрических образцах. Закрытые поры исследуются экстракцией теми же растворителями из порошка, полученного дроблением того же цилиндра после трехстадийной экстракции.

Ранее, работая только с порошком, мы видели, что при интерпретации биомаркерного состава гексанового, хлороформного и спиртобензольного экстрактов одно и то же вещество свидетельствовало о совершенно разных условиях осадконакопления, что неверно с точки зрения геологии. Иными словами, даже выполнив правильную интерпретацию, мы получали неправильный результат из-за смеси УВ-флюидов из открытых и закрытых пор.

С помощью новой методики мы часто получаем разную картину для УВ-флюида в различных порах. Например, гексановый экстракт из открытых пор может характеризовать, как уже говорилось, нефть, которая находилась в коллекторе, хлороформный – немигрировавшие УВ, отличные от нефти по составу. Экстракт из закрытых пор может показывать незрелое вещество, в котором на хроматограмме видно явное преобладание четных n-алканов над нечетными. Такие результаты позволяют не только точнее определять состав и зрелость нефти в данном коллекторе, что очень важно с точки зрения его перспективности и дальнейшей переработки вещества, но также делать некоторые выводы о миграции нефти, выстраивая более точную картину ее расположения по территории и по глубине и повышая эффективность разведки в том числе вблизи уже работающих скважин.

Кроме того, анализируя отдельно закрытые и открытые поры и исследуя возможную миграцию нефти, можно выстроить более точные гипотезы относительно того, как именно формировались те или иные коллекторы, традиционные и нетрадиционные, в каких условиях этого происходило. За счет прослеживания изменчивости характеристик флюидов по разрезам, мы можем говорить, в частности,

об определенных особых воздействиях на породы. Например, в толще могут происходить различные тектонические процессы, приводящие к образованию трещин и разломов, по которым поднимаются гидротермальные флюиды, возникает дополнительный прогрев пород, в результате которого в определенных местах происходит преобразование органического вещества и минералов несколько по-другому относительно окружающей площади.

В этих исследованиях основной инструмент – хроматография?

У нас два основных инструмента – хроматография и пиролиз. Плюс к этому, в лаборатории в главном здании есть конфокальный микроскоп, позволяющий определять распределение углеводов в объеме, и ряд других установок.

Что касается хроматографии, этот метод используется не только для определения химического состава вещества как такового, но и для такого подхода, как биомаркерный анализ. Это выявление конкретных соединений и их соотношений, позволяющее определить некоторые условия образования нефти, обстановки осадконакопления, природу органического вещества и др.

Этот подход имеет ряд допущений, и лично у меня особенности биомаркерного анализа вызывают некоторые вопросы, но тем не менее он интересен и часто может предоставить некоторую информацию, которую иногда затруднительно или невозможно получить другими способами.

Можно сказать обобщенно: мы используем хроматографию для того, чтобы понять, что представляет собой данное органическое вещество и что с ним происходило. И мы очень благодарны компании "Остек-АртТул" за возможность использования прибора YL 6900 GC / MS для наших исследований.

Эта установка представляет собой газовый хромато-масс-спектрометр, то есть позволяет проводить масс-спектрометрический анализ. С помощью газовой хроматографии мы исследуем в первую очередь легкую фракцию. Благодаря применению масс-спектрометрии мы можем работать с более тяжелыми соединениями, такими как стераны, гопаны и др., которые в геологии как раз являются биомаркерами.

Хроматографы на нашей кафедре используются давно, однако до появления установки YL 6900 GC / MS у нас длительное время не было возможности самостоятельно проводить масс-спектрометрические исследования.

Какие характеристики хроматографа для вас наиболее важны и насколько они обеспечиваются прибором YL 6900 GC / MS?

Для нас важно, чтобы прибор был прост в обращении, позволял закладывать большое количество проб и при этом



Газовый хромато-масс-спектрометр YL 6900 GC / MS

обеспечивал достаточно высокое разрешение хроматограммы, чтобы установить интересные нас соединения. На данный момент можно сказать, что всем этим требованиям данная установка вполне удовлетворяет. Но окончательное подтверждение мы получим тогда, когда у нас начнутся крупномасштабные комплексные исследования.

Нельзя забывать и о таком факторе, как цена. У установки YL 6900 GC / MS очень хорошее соотношение цены и качества.

Существуют, конечно, так называемые 4D-хроматографы с разрешением 1 ppt, но их стоимость такова, что очень ограниченное число научных лабораторий может себе позволить такой прибор. Да и для наших задач такие параметры на данный момент излишни. Кроме того, такое оборудование требует очень аккуратного обращения, а мы планируем использовать хроматограф в том числе для того, чтобы на нем обучались студенты.

Марина Григорьевна, установив прибор YL 6900 GC / MS в научную лабораторию, наверняка ваша компания ожидает некой обратной связи. Какая информация интересует "Остек-АртТул" в первую очередь?

Активное продвижение продукции YL Instruments на российском рынке началось относительно недавно, и для нас, как для эксклюзивного дистрибьютора данной компании в России, важно получить практическое подтверждение качества и надежности данных приборов.

Мы проводили сравнение хроматографов YL Instruments с приборами других фирм, которое показало, что их параметры при достаточно невысокой стоимости как минимум не уступают аналогам в своем классе.

Но для нас интересно проверить, как ведет себя прибор в условиях научной лаборатории, в которой, помимо

рутинного анализа, выполняются очень сложные, порой уникальные исследования, анализ может проводиться достаточно длительное время, может исследоваться сотня образцов подряд. Исследования, проводимые в данной лаборатории, характеризуются сложным составом образцов и, как следствие, сложными для расшифровки хроматограммами, и это позволяет посмотреть, как работает в таких непростых условиях программное обеспечение прибора.

Есть еще один момент: одинаково ли интерпретируются результаты, полученные на оборудовании различных фирм. Хотя со стороны YL Instruments это обеспечивается применяемыми методиками калибровки, очень полезно получить этому практическое подтверждение. Это очень важно для наших заказчиков, поскольку компании работают друг с другом, проводят межлабораторные исследования, при этом они не всегда обладают оборудованием от одного и того же производителя. Кроме того, это важно при принятии решения, какое оборудование приобрести в дополнение к имеющемуся.

У данной лаборатории имеется опыт работы на хроматографах других производителей, есть база результатов исследований, и это действительно хорошая возможность получить информацию о сопоставимости данных, полученных с помощью разных приборов.

Антон Георгиевич, расскажите, пожалуйста, как построен процесс исследований. Что предшествует хроматографическому анализу?

Исходный материал – керн – поступает к нам упакованным в коробки или ящики. Обычно он помещен внутри трубы с изолирующим агентом, защищающим его от внешних воздействий, чтобы в процессе транспортировки он не изменил своих свойств и химического состава.

В отдельном помещении на специальном оборудовании происходит изготовление цилиндрических образцов из полноразмерного керна. Диаметр цилиндра составляет 30 мм. Также здесь осуществляется продольная распиловка керна.

Распиленный керн поступает литологам, выполняющим описание пород и отдельных образцов. Кроме того, добор к образцу идет на определение минерального состава пород и содержания в нем различных оксидов методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа.

Выявление наиболее перспективных по содержанию УВ-флюида интервалов может также быть выполнено с помощью ультрафиолетовых ламп, поскольку в их свете углеводороды люминесцируют, и таким образом можно предварительно выявить некоторые образцы с повышенным содержанием нефти. Также литолог определяет различные особенности строения пород, такие как, например,



Установка для распиливания керна на образцы

наличие линз и тонких прослоев, которые могут отсутствовать в цилиндрических образцах.

Далее на цилиндрических образцах определяется пористость и проницаемость в специальной установке, в которой через них пропускается поток газа. По тому, как газ проходит через образец, можно определить проницаемость, а о коэффициенте пористости свидетельствует количество газа, который заполняет образец.

Также с помощью пиролиза в доборе к образцу определяется общее содержание органического вещества и оценивается количество легких углеводородов. Сначала



Распиленный керн



Установка для выбуривания цилиндрических образцов



Установка определения пористости и проницаемости – порозиметр AP-608

измельченный добор керна помещается в нагревательную камеру, через которую идет поток инертного газа, и за счет нагрева из породы улетучиваются те углеводороды, которые уже сформировались или способны отделяться под действием температуры. Прибор детектирует эти вещества и оценивает их количество. Затем образец перемещается в другую камеру, в которой дожигается оставшееся органическое вещество.

Пиролиз дает только общую количественную характеристику содержания углеводородов в образце, он не позволяет определить их состав.

Итак, к моменту выбора образцов для ступенчатой экстракции и хроматографического исследования экстрактов у нас есть основная информация о них, касающаяся состава пород, содержания органического вещества и фильтрационно-емкостных свойств.

Выбрав образец, мы начинаем последовательную экстракцию разными растворителями. Она выполняется при постоянном контроле концентрации углеводородов в растворе с помощью ультрафиолетового свечения



Установка пиролиза



и завершается, когда эта концентрация составит не более 0,000625%.

Полученный экстракт высушивается, взвешивается, при необходимости мы отделяем от него асфальтены, после чего он готов для проведения хроматографического анализа.

Как видите, процесс выбора образцов и выделения экстрактов для выполнения хроматографии включает целый ряд операций и других исследований, а сам хроматографический анализ сложных образцов – достаточно длительный и трудный процесс. Чтобы убедиться в эффективности разработанного нами метода и предложенной методики интерпретации результатов, требуется время, в особенности учитывая, какое количество материала нам необходимо для этого исследовать. Но, с другой стороны, полученные результаты позволят продвинуться в исследовании процесса нефтеобразования и могут послужить большим подспорьем в нефтедобывающей промышленности для разведки и разработки месторождений, особенно нетрадиционных. Поэтому останавливаться нельзя, и, я думаю, уже в ближайшее время вы сможете увидеть наши новые публикации по мере продвижения к этой цели.

Экстракция

Спасибо, и успехов в ваших исследованиях.



Вышли в свет очередные номера журнала "Заводская лаборатория. Диагностика материалов" (2018, том 84, № 8, ISSN1028-6861)

Медянцева Э. П., Брусницын Д. В., Варламова Р. М., Коновалова О. А., Будников Г. К.

Наноструктурированные композиты на основе графена и наночастиц кобальта в составе моноаминоксидазных биосенсоров для определения антидепрессантов

Кузьмина Т. Г., Никашина В. А., Ромашова Т. В.

Применение рентгенофлуоресцентного анализа для изучения процессов сорбции на клиноптилолитах, используемых в качестве геохимических барьеров

Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Китаева Д. Х., Буяновская А. Г., Дзвонковский С. Л.

Опыт использования программного обеспечения АЛЬФА-VRA-30 для рентгенофлуоресцентного определения железа и цинка в металлоорганических соединениях и полимерах

Серебряный В. Н., Малышев И. А., Цайклер Д. Н., Мартыненко Н. С., Морозов М. М., Добаткин С. В.

Исследование образцов полимерных композиционных материалов с неровной поверхностью методом гидростатического взвешивания

Душин М. И., Донецкий К. И., Караваяев Р. Ю., Платонов А. А.

Исследование образцов полимерных композиционных материалов с неровной поверхностью методом гидростатического взвешивания

Крылов В. П.

Расчет радиотехнических характеристик обтекателя из многокомпонентного материала с различным содержанием воды

Дроков В. Г., Дроков В. В., Мурыщенко В. В.,

Мухутдинов Ф. И., Скудаев Ю. Д., Халиуллин В. Ф. Диагностика узлов авиационных газотурбинных двигателей, омываемых смазочным маслом, по результатам

анализа пробы смыва с диагностического слоя фильтроэлемента

Вакулюк В. С., Шадрин В. К., Сургутанов Н. А.

Зависимость предела выносливости образцов с надрезами от глубины упрочненного поверхностного слоя

Рябенков Н. Г.

О напряженном состоянии соединения при изгибе балки с упругим покрытием

Маркочев В. М.

Математическая модель перехода материала из упругого состояния в упругопластическое

Хван А. Д., Хван Д. В., Воропаев А. А., Рукин Ю. Б.

Устройство для пластического сжатия длинномерных цилиндрических образцов в условиях линейного напряженного состояния

Кропанев А. Ю.

Методики анализа воздушных сред. Аттестация и организация внутрилабораторного контроля качества результатов анализа

Бурлак А. А.

Росаккредитация и международное признание национальной системы аккредитации



21-я международная
выставка химической
промышленности
и науки

ХИМИЯ

КНІМІА

29.10–01.11.2018

-  **Иновации
и современные
материалы**
-  **НЕФТЕГАЗОХИМИЯ**
-  **Startup ChemZone**



Зеленая химия



Индустрия пластмасс



Химмаш. Насосы



Хим-Лаб-Аналит



**Салон защиты
от коррозии «Коррус»**

Реклама 12+



Организатор: АО «Экспоцентр»

При поддержке:

- Министерства промышленности и торговли РФ
- Российского Союза химиков
- ОАО «НИИТЭХИМ»
- Российского химического общества им. Д.И. Менделеева
- Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
- РХТУ им. Д.И. Менделеева

Под патронатом ТПП РФ

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр»