

Сравнение потенциала вторичных и третичных методов воздействия на пласт для получения углеводородов из нефтематеринских пород, обладающих высоким нефтегенерационным потенциалом

В.В. Левкина^{1*}, А.Г. Калмыков¹, Т.Н. Генарова², М.С. Тихонова¹, А.В. Пирогов¹,
О.А. Шпигун¹, А.Ю. Бычков¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

В работе приведены результаты сравнения количественного и качественного состава углеводородных соединений, которые могут быть получены вследствие вторичного и третичного методов воздействия на породы высокоуглеродистых формаций (на примере пород баженовской свиты) с высоким нефтегенерационным потенциалом. Показано, что в результате извлечения имеющихся в открытых порах битумоидов, реализации генерационного потенциала и получения «синтетической» нефти можно получать углеводородные соединения, количество которых достигает 35 кг и 20 кг на 1 м³ породы, соответственно. Продукты имеют высокую зрелость и идентичны по составу с нефтью, добываемой из данных пород при стандартной технологии разработки. Установлено, что в будущем при разработке соответствующих технологий при последовательном воздействии на пласт вторичными и третичными методами можно существенно повысить добычу нефти.

Ключевые слова: нефтематеринские породы, нефтегенерационный потенциал, углеводородные соединения, «синтетическая» нефть, газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

Для цитирования: Левкина В.В., Калмыков А.Г., Генарова Т.Н., Тихонова М.С., Пирогов А.В., Шпигун О.А., Бычков А.Ю. (2019). Сравнение потенциала вторичных и третичных методов воздействия на пласт для получения углеводородов из нефтематеринских пород, обладающих высоким нефтегенерационным потенциалом. *Георесурсы*, 21(4), с. 95-102. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.95-102>

Введение

Высокоуглеродистые формации – один из ключевых объектов при изучении отложений и прогнозировании запасов и ресурсов углеводородов (Конторович и др., 1975; Прищепа и др., 2014; Ступакова и др., 2015). Они являются нефтематеринской толщей, в процессе геологической эволюции из содержащегося в ней керогена образуются нефть и газ. В результате последующей миграции по разрезу данные углеводороды наполняют традиционные коллекторы. Оценка характеристик нефтематеринских пород позволяет определить, сколько нефти было сгенерировано в процессе катагенетического преобразования отложений, какое количество углеводородных соединений (УВС) сохранилось в пласте, а какое количество мигрировало в вышележащие пласты (Санникова и др., 2019).

В то же время высокоуглеродистые формации подвержены вторичным преобразованиям, изменению минерального состава в результате растворения, формирования новых минералов, протекания гидротермальных процессов, преобразования керогена, в результате чего в породах формируется поровое пространство, в котором содержится нефть (Калмыков, Балущкина, 2017). Разработка месторождений с нетрадиционными

коллекторами в нефтематеринских толщах в настоящее время позволяет наращивать ресурсный потенциал страны и компенсировать снижение добычи нефти из традиционных коллекторов.

Проведённые исследования показали, что в высокоуглеродистых формациях в зависимости от зрелости органического вещества и условий его формирования, а также протекавших вторичных процессов количество нефти существенно варьирует. В то же время в случае низкой зрелости (стадия катагенеза ПК3-МК2) большая часть углеводородов в породе находится не в виде нефти, а в виде физически связанных или заблокированных УВС (Калмыков, 2016). При этом кероген преобразован слабо и в будущем может сгенерировать большой объём УВС в результате дальнейших катагенетических преобразований.

При низкой зрелости в большинстве случаев разработка скважин бурением без дополнительных технологических работ неэффективна и экономически убыточна. Поэтому компании стараются разрабатывать различные технологии увеличения добычи нефти. Различают вторичные и третичные методы воздействия на пласт (Сургачев, 1985). Под вторичными методами воздействия на пласт подразумевается закачка воды, газа или реагентов, позволяющих извлекать уже сформировавшиеся углеводороды. Третичные методы предполагают воздействие на пласт с целью преобразования органического

* Ответственный автор: Валентина Владимировна Левкина
E-mail: jugora@mail.ru

© 2019 Коллектив авторов

вещества, фактически, осуществления крекинга в пласте. Применение данных методов интенсификации позволит извлечь из пород неподвижные углеводороды и частично реализовать генерационный потенциал керогена.

Ранее в литературе были рассмотрены характеристики уже сформировавшихся УВС (Mueller, Philp, 1998; Тихонова и др., 2019). Данные битумоиды могут иметь достаточно высокую зрелость и использоваться в качестве углеводородного сырья. При этом важно понимать, где в породе располагаются те или иные битумоиды и в каком случае какие из них будут вовлечены в разработку. Также имеется достаточно большое количество публикаций по оценке перспектив третичных методов воздействия на пласт (Попов и др., 2017). Оценка перспектив образования углеводородов из керогена на основных высокоуглеродистых формациях России – баженовской и доманиковой свитах – обычно проводится на основании экспериментов по гидропиролизу пород (Бушнев и др., 2004; Бычков и др., 2015; Popov et al., 2017; Калмыков и др., 2017). Авторами показано, что при температурном воздействии можно частично реализовать генерационный потенциал керогена и получить углеводородные системы разного состава.

При этом перспективы комплексного воздействия на пласт ранее не оценивались. Важно провести сравнение возможностей различных методов разработки нефтенасыщенных высокоуглеродистых пород, выяснить, насколько будут различаться получаемые продукты по составу, и как будет варьировать количество выделяемых УВС. Целью данной работы является исследование потенциала вторичных и третичных методов воздействия на нефтематеринские породы, обладающие высоким нефтегенерационным потенциалом (на примере пород одного месторождения баженовской свиты), и сопоставление характеристик образующихся продуктов с нефтью, получаемой при разработке данных пород без специальных технологий воздействия.

Экспериментальная часть

Материалы и реактивы

Для оценки перспектив вторичных и третичных методов воздействия на пласт использовались образцы пород баженовской свиты из одной скважины, расположенной на восточном борту Фроловской мегавпадины. Для исследования были выбраны 3 образца, расположенные в разных частях разреза и отличающиеся по составу, определённым ранее методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1).

В работе использовали следующие реактивы: *n*-гексан (Panreac, Испания), толуол (Panreac, Испания), метилен хлористый («Компонент-реактив», Россия, для спектроскопии), хлороформ («Химмед», Россия), силикагель КСКГ 0,04-0,1 мм («Хромресурс», Россия), нитрат серебра («Лабсинтез», Россия), бензол (Компонент-реактив, Россия), этиловый спирт («Флора Кавказа», Россия).

Методики исследования

Пиролиз. Для определения содержания органического вещества в образцах, его типа и зрелости, а также содержания физически связанных углеводородных соединений и оценки генерационного потенциала выполнен пиролиз образцов до и после различных воздействий на приборе Rock-Eval-6 (Франция). Подробно измерения на приборе описаны в работах (Тиссо, Вельте, 1981; Espitalie, 1984).

Экстракция. Извлечение битумоидов из пород баженовской свиты проводилось методом ступенчатой экстракции с использованием ряда растворителей с возрастающей полярностью. Горячая экстракция каждым растворителем осуществлялась в приборе Сокслета по международному стандарту D5369-93. В качестве растворителей использовались гексан, хлороформ и смесь этилового спирта и бензола в соотношении 1:1. Для выделения углеводородных соединений из открытых пор экстракцию проводили на цилиндрических образцах размером 30×30 мм; для получения битумоидов из закрытых пор цилиндрические образцы после окончания экстракции всеми тремя растворителями измельчали, а последующую экстракцию выполняли на полученных порошках. Подробно методика экстракции описана в статье (Тихонова и др., 2019).

Гидротермальное воздействие. Получение «синтетической» нефти из пород баженовской свиты осуществлялось методом гидротермального воздействия на образцы в автоклавах в присутствии воды. Образец массой ~50 г помещается в автоклав. К образцу добавляется вода в таком объёме, чтобы при температуре эксперимента давление водяного пара создавало в автоклаве пластовое давление в 300 атм. Температура экспериментов – 300 °С и 350 °С. Длительность эксперимента составляла 7 дней при температуре 300 °С и 12 часов при 350 °С. Подробнее методика и выбор температуры описаны в работе (Калмыков и др., 2017).

Разделение углеводородных соединений. Отделение мальтенов от смолисто-асфальтеновых веществ в полученных экстрактах и синтетических нефтях проводили добавлением к пробе 40-кратного избытка *n*-гексана, выдерживанием раствора в течение суток в темном месте и последующем фильтровании. Разделение образцов на насыщенную и ароматическую фракции проводилось методом жидкостной хроматографии. Делительную колонку с адсорбентом (около 1-2 г смеси силикагеля и нитрата серебра в соотношении 9:1) промывали *n*-гексаном, переносили в неё 5 капель нефти/битумоида и промывали 3 раза *n*-гексаном для сбора насыщенной фракции. Ароматическая фракция смывалась толуолом.

Хроматографический анализ. Для определения углеводородов нефти использовали газовый хроматограф Agilent 7890В, снабженный автоматическим устройством ввода пробы Agilent 7693 Autosampler, масс-спектрометром Agilent 5977А MSD (Agilent Technologies, США). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью

Образец	Глубина	Кремнезем	Глинистые минералы	Кальцит	Доломит	Пирит	Альбит	ОВ
23-097	2924,0	53,3	12,8	0,6	2,9	3,2	11,1	15,8
30-032	2911,1	32,6	23,1	2,6	0,0	5,4	11,7	24,7
32-116	2905,8	43,9	15,0	6,4	0,0	8,2	9,3	16,6

Табл. 1. Минерально-компонентный состав исследуемых образцов

программного обеспечения MassHunter (Agilent Technologies, США). Капиллярная колонка HP-5MS (30 м×0,25 мм, 0,25 мкм) с неподвижной фазой на основе метил (95 %)-фенил (5 %)-полисилоксана. Газ-носитель – гелий; расход газа-носителя через колонку – 1 см³/мин. Объем вводимой пробы – 1 мм³. Температура испарителя – 290 °С, температура интерфейса – 300 °С; температурный градиент для разделения компонентов насыщенной и ароматической фракций нефтей, экстрактов и продуктов пиролиза.

Расчет геохимических параметров. Для всех исследованных образцов были рассчитаны геохимические индексы CPI (Carbon preference index) и OEP (odd TO even predominance), которые сводятся к числовому представлению преобладания четных *n*-алканов над нечетными в конкретном диапазоне углеродной цепи. Индексы CPI и OEP рассчитываются по следующим формулам:

$$CPI = 0,5 * \left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right);$$

$$OEP = 0,5 * \frac{C_{21} + 6C_{23} + C_{25}}{4 * (C_{22} + C_{24})}$$

Результаты и обсуждение

Оценку потенциала исследуемых образцов пород баженовской свиты можно получить, проанализировав результаты пиролиза образцов. Результаты пиролиза образцов до экстракции приведены в таблице 2.

Как видно, в образцах содержится большое количество органического вещества (ТОС – больше 12 мас. %). При этом образцы обладают высоким нефтегенерационным потенциалом (сумма параметров S1 и S2), варьирующимся от 75 мг УВ/г породы до 105 мг УВ/г породы. Соответственно, породы, из которых были выбраны образцы, в будущем могут служить источником большого количества углеводородных соединений. При этом нефтегенерационный потенциал характеризует как уже сгенерированные углеводородные соединения, так и генерационный потенциал керогена, показывающий количество УВС, которое может быть получено в будущем в результате катагенетического созревания пород.

Важно отметить, что органическое вещество имеет высокие значения водородного индекса HI, соответствующие ~500 мг УВ/г ТОС, а параметр Tmax равен 440 °С. Это свидетельствует о невысокой степени зрелости пород, соответствующей стадии катагенеза МК1-2. Обычно для таких стадий зрелости параметр S1 имеет более низкие

значения, редко превышающие 10 мг УВ/г породы. Данные породы можно отнести к породам с повышенной насыщенностью УВС.

Как было сказано ранее, вторичные методы воздействия на пласт направлены на извлечение УВС, оставшихся после традиционной разработки пород, в том числе соединений, находящихся в неподвижном состоянии в результате их физических свойств (например, обладающих высокой молекулярной массой), а также лёгких соединений, находящихся в закрытых порах или физически связанных с органическим веществом. Для оценки перспектив вторичных методов воздействия на исследуемые породы баженовской свиты необходимо оценить количество потенциально извлекаемых соединений и их состав.

Оценка количества УВС в породе может быть осуществлена на основании результатов пиролиза пород после экстракции. Стоит отметить, что, согласно представлениям о строении пород баженовской свиты (Калмыков, 2016), поровое пространство разделяется на открытые и закрытые поры. Для определения количества УВ в открытых порах был выполнен пиролиз после экстракции цилиндрических образцов. Количество УВС в закрытых порах оценивалось по разнице параметров S1 и S2 после экстракции цилиндров и порошков. По результатам пиролиза было установлено, что более 90 % лёгких УВС (параметр S1) находится в открытых порах и составляет порядка 12-15 мг УВ/г породы, тогда как УВС с высокой молекулярной массой (параметр S2) распределяются в открытых и закрытых порах примерно поровну и составляют около 10 мг УВ/г породы в каждом типе пор. Значения основных пиролитических параметров после экстракции порошков приведены в таблице 3.

Полученные результаты показывают, что для добычи лёгких битумоидов, которые по своим характеристикам будут наиболее близки к нефти, можно не вовлекать УВС, находящиеся в закрытых порах. При этом суммарное количество УВС, которое может быть извлечено в результате вторичных методов воздействия на пласт, для исследуемых пород составляет около 35 мг УВ/г породы, что является очень высоким показателем для пород баженовской свиты. Также важно отметить, что доля лёгких УВС в данных породах составляет около 40 %, что позволит добывать около 35 кг лёгких УВС с 1 м³ породы. С учётом всех имеющихся УВС в породе эта цифра составляет около 90 кг.

Образец	S1, мг УВ/г породы	S2, мг УВ/г породы	Tmax, °С	ТОС, мас.%	PI	HI, мг УВ/г ТОС	OSI, мг УВ/г ТОС
23-097	13,2	61,4	441	12,1	0,18	508	108,9
30-032	16,6	89,0	440	18,5	0,16	480	89,8
32-116	12,9	63,3	443	12,3	0,17	516	105,1

Табл. 2. Результаты пиролиза исследуемых образцов

Образец	S1, мг УВ/г породы	S2, мг УВ/г породы	Tmax, °С	ТОС, мас.%	PI	HI, мг УВ/г ТОС	OSI, мг УВ/г ТОС
23-097	0,1	39,1	442	8,5	0,00	462	1,4
30-032	0,4	70,2	440	15,5	0,01	452	2,8
32-116	0,3	39,3	439	9,6	0,01	412	3,4

Табл. 3. Результаты пиролиза исследуемых образцов после полной экстракции

Значения параметра S2 после экстракции характеризуют генерационный потенциал керогена. Данный параметр варьирует от 40 до 70 мг УВ/г породы, показывая, что в случае разработки третичных методов воздействия на пласт, позволяющих преобразовать кероген в УВС, из 1 м³ породы максимально можно будет добыть 100-170 кг УВС.

Полученные результаты показывают, что выбранные для исследований породы обладают высоким потенциалом для применения вторичных и третичных методов воздействия на пласт. При этом максимальное количество добываемых каждым из методов УВС можно считать соизмеримым. Однако для оценки потенциала применения различных технологий необходимо определить, насколько состав получаемых в результате тех или иных способов воздействия на пласт УВС сопоставим с составом нефти, добываемой из месторождения.

Для сравнения состава извлекаемых углеводородов был выполнен хроматомасс-спектрометрический анализ насыщенной и ароматической фракций мальтенов нефти, извлекаемой из пород баженовской свиты данного месторождения, гексанового и хлороформенного экстрактов из открытых пор, гексанового экстракта из закрытых пор и «синтетической» нефти. Для оценки потенциала вторичных методов воздействия исследовали только гексановые и хлороформенные экстракты из открытых пор (цилиндрические образцы), а для сравнения потенциала закрытых пор – гексановые экстракты из закрытых пор. Такой выбор экстрактов обусловлен низким содержанием лёгких УВС в закрытых порах, а также высокой долей асфальтенов (до 95 %) в спиртобензольных экстрактах из открытых пор.

На первом этапе был выполнен сравнительный анализ распределения *n*-алканов в гексановых (рис. 1) и хлороформенных (рис. 2) экстрактах из открытых пор образцов пород, расположенных в разных частях разреза.

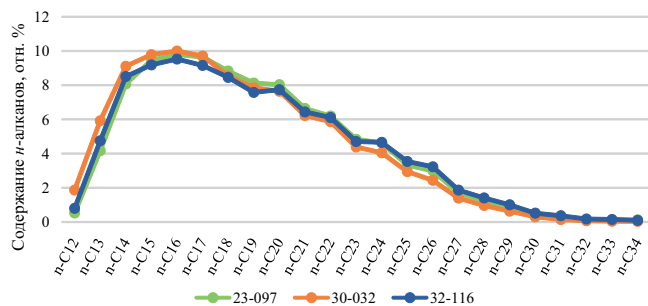


Рис. 1. Распределение *n*-алканов в гексановых экстрактах из открытых пор

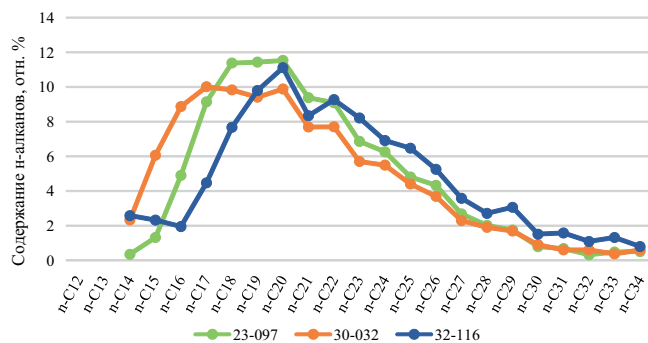


Рис. 2. Распределение *n*-алканов в хлороформенных экстрактах из открытых пор

Как было установлено ранее (Тихонова и др., 2019), сопоставление распределения *n*-алканов в образцах по разрезу позволяет оценить, есть ли миграция УВС в пласте, а также выявить различия в процессе генерации УВС в породах разного состава. Как видно из рисунка 1, гексановые экстракты образцов полностью идентичны. В то же время распределение *n*-алканов в хлороформенных экстрактах несколько различается, хотя данное различие можно считать несущественным, вторичные минимумы и максимумы на кривых повторяются, а общий вид кривых в открытых порах схож.

Для гексановых экстрактов из закрытых пор (рис. 3) для всех образцов наблюдается локальный пик, соответствующий повышенному содержанию *n*-алканов с длиной цепи C22. При этом, в общем, вид кривых распределения идентичен. В то же время наличие отдельных максимумов и отсутствие ярко выраженного пика для низкомолекулярных соединений (C16-C20) может свидетельствовать о более низкой зрелости гексановых экстрактов из закрытых пор.

По результатам исследования изменчивости распределения *n*-алканов в разных образцах можно говорить об отсутствии заметных различий в экстрактах по разрезу. Такая идентичность свидетельствует о том, что во всем разрезе процесс генерации вещества происходил одинаково. При этом экстракты из открытых и закрытых пор существенно отличаются друг от друга. Гексановый экстракт во всех образцах имеет максимум для лёгких *n*-алканов с длиной цепи C14-C18; в хлороформенном экстракте максимум сдвигается в сторону C17-C21; а для гексанового экстракта характерен единичный пик, приходящийся на C22 (рис. 4). Такие различия показывают, что в закрытых порах зрелость УВС существенно ниже. Предположительно, УВС из закрытых пор требуют дополнительной переработки после извлечения,

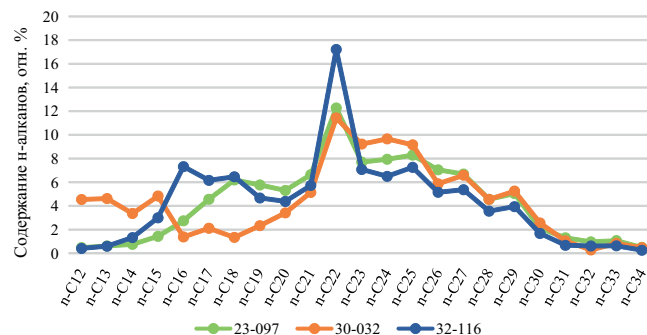


Рис. 3. Сравнение гексановых экстрактов из закрытых пор

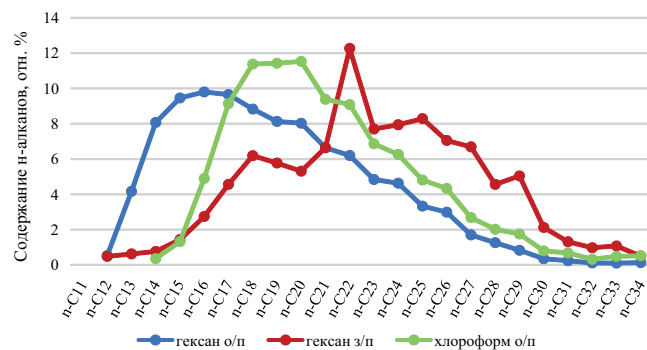


Рис. 4. Распределение *n*-алканов в различных экстрактах образца 23-097

что связано с большими затратами. Вероятно, добыча битумоидов из закрытых пор в таких отложениях менее перспективна.

Для оценки перспектив третичных методов воздействия на пласт указанные образцы были подвержены гидропиролизу при следующих параметрах: 300 °С в течение 7 дней и 350 °С в течение 12 часов. Количество мальтенов и асфальтенов в получаемой «синтетической» нефти приведено в таблице 4. Как видно из таблицы, количество мальтенов и асфальтенов при мягком варианте воздействия соизмеримо, а суммарный выход составляет 1,0-1,5 мг УВС/г породы. При повышении температуры большую часть получаемой «синтетической» нефти составляют мальтены (80-95 %). Общий выход существенно возрастает, достигая 5-10 мг УВС/г породы. Важно отметить, что в обоих случаях реализация генерационного потенциала составила порядка 5-10 мг УВС/г породы, что свидетельствует о высоком выходе жидких УВС и малом проценте сгенерированного при высоких температурах воздействия газа. Вероятно, подбор оптимальных условий позволит повысить выход «синтетической» нефти из данных пород.

Образец	Фракция	Масса синтетической нефти при 300°С, г	Масса синтетической нефти при 350°С, г
23-097	мальтены	0,0137	0,2826
	асфальтены	0,0355	0,0376
30-032	мальтены	0,0338	0,3348
	асфальтены	0,0158	0,0145
32-116	мальтены	0,0495	0,4190
	асфальтены	0,0245	0,0971

Табл. 4. Количество синтетической нефти, получаемой в результате гидротермального воздействия при различных условиях

Анализ распределения *n*-алканов в получаемых «синтетических» нефтях показал, что в получаемых УВС присутствует первичный довольно узкий максимум, приходящийся на C14-C19. При этом при повышенных температурах эксперимента для всех образцов «синтетической» нефти наблюдается наличие второго максимума, отвечающего длине цепи C25-C30, что особенно выражено у образца 32-116 (рис. 5). Это свидетельствует о том, что при мягких условиях гидротермального воздействия (300 °С, 7 дней) разрываются только слабые связи, в то

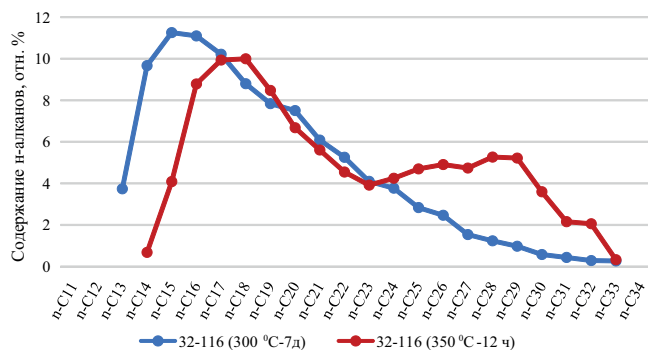


Рис. 5. Сравнение распределения *n*-алканов в синтетических нефтях, полученных из образца 32-116 при различных условиях пиролиза

время как при повышенных температурах может происходить не только отрыв большого количества углеводородов от керогена, но и вторичный крекинг асфальтенов и других соединений с высокой молекулярной массой, в результате чего образуются новые *n*-алканы. Скорее всего, вторичный пик объясняется неоптимальными условиями получения «синтетической» нефти; подбор других условий, как показали предыдущие эксперименты (Бычков и др., 2015, Калмыков и др., 2017), должен привести к мономодальному распределению. В то же время изменение условий может привести ко вторичному крекингу лёгких соединений и формированию газообразных УВ.

Поскольку первый пик в распределении *n*-алканов «синтетических» нефтей, полученных при разных условиях, идентичен, и в оптимальных условиях распределение всегда будет приближаться к кривой с монопиком, то для сравнения с экстрактами и естественной нефтью использовали образцы «синтетической» нефти, полученные при 300 °С за 7 дней. Результаты распределения приведены на рисунке 6. Наблюдается сходство в соотношении *n*-алканов между нефтью, добытой при разработке пород баженовской свиты данного месторождения, гексановым экстрактом из открытых пор и продуктами гидропиролиза. Поскольку на распределение лёгких УВ мог оказать влияние процесс упаривания и пробоподготовки, а *n*-алканы с большей длиной цепи во всех образцах идентичны, можно утверждать, что в результате вторичных и третичных методов воздействия можно получать УВС, состав которых близок к естественной нефти по данному показателю.

В то же время результаты экспериментов по получению «синтетической» нефти могут означать, что при температурном воздействии на породы происходит экстракция сорбированных УВС, а не реализация генерационного потенциала. Однако помимо появления вторичного пика для «синтетических» нефтей, полученных при температуре 350 °С за 12 часов, в пользу получения именно продуктов реализации генерационного потенциала может свидетельствовать увеличение параметра S1 после экспериментов (значения достигают 20 мг УВС/г породы, что на 25 % выше исходных значений), а также наличие в синтетических нефтях соединений, отсутствующих в естественных нефтях и экстрактах (рис. 7). Как видно, в ароматических фракциях обеих «синтетических» нефтей присутствует пик, предположительно характеризующий наличие метилантрацена, которого нет в гексановом экстракте

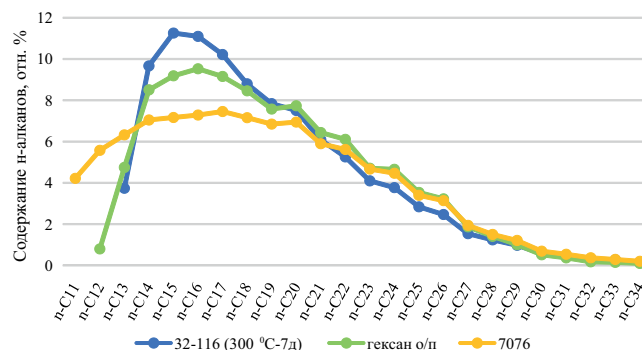


Рис. 6. Сравнение распределения *n*-алканов в нефти, гексанового экстракта из открытых пор и «синтетической» нефти (300 °С, 7 дней) для образца 32-116

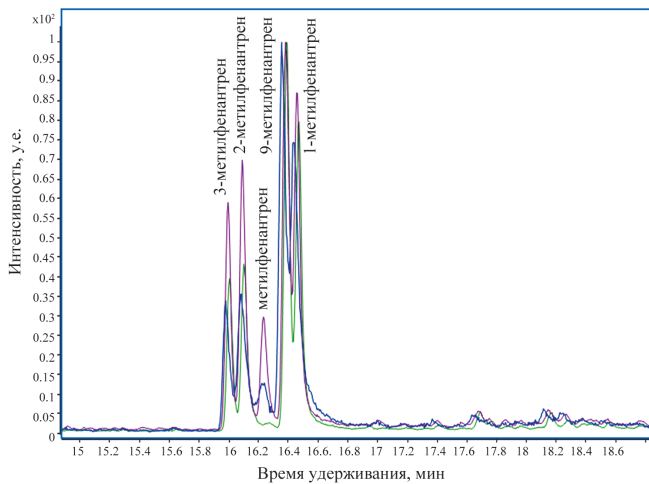


Рис. 7. Наложение хроматограмм ароматической фракции, полученных для образца 32-116 при исследовании «синтетической» нефти 300°C, 7 дней (фиолетовая линия), «синтетической» нефти 350°C, 12 часов (синяя линия), и гексанового экстракта из открытых пор (зеленая линия). Режим регистрации выбранного иона – m/z 192.

из открытых пор (метод хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) не позволяет установить, в каком положении находится метильная группа, для этого требуется проведение дальнейших исследований методом ГХ-МС/МС или анализ стандартных образцов). Фактически, наличие указанных особенностей свидетельствует, что в результате температурного воздействия происходит реализация генерационного потенциала керогена, а не только выделение уже сформированных УВС.

Помимо сравнения распределения *n*-алканов для нефти, экстрактов и «синтетических» нефтей были определены параметры зрелости, позволяющие оценить идентичность УВС, получаемых различными способами, по их преобразованности. Геохимические индексы CPI и OEP приведены в таблице 5.

Установлено, что данные параметры для нефти, гексанового и хлороформенного экстрактов и «синтетических» нефтей близки друг к другу, что позволяет предполагать, что в результате вторичных и третичных методов воздействия на пласт продукты будут иметь высокую степень зрелости, УВС не потребуют вторичной переработки.

Образец	CPI			OEP		
	23-097	30-032	32-116	23-097	30-032	32-116
Гексан, о/п	0,97	1,01	0,98	0,90	0,90	0,89
Гексан, з/п	1,23	1,33	1,30	0,75	0,83	0,58
Хлороформ, о/п	1,03	0,98	1,16	0,90	0,88	0,99
Синтетическая нефть, 300°C, 7 дней	1,05	1,00	1,03	0,93	0,94	0,93
Синтетическая нефть, 350°C, 12 часов	1,12	1,00	0,97	0,96	0,94	0,96
Природная нефть	0,99			0,93		

Табл. 5. Геохимические параметры CPI и OEP, рассчитанные для исследованных образцов

Другим параметром, позволяющим сравнить исследуемые УВС системы, является отношение Pr/Ph (табл. 6). Как видно из таблицы, в случае гексановых экстрактов из закрытых пор наблюдаются самые низкие значения данного геохимического параметра. В хлороформенных экстрактах из открытых пор параметр также не достигает 0,5, тогда как в гексановых экстрактах из открытых пор и в нефти значения идентичны и равны ~0,6. Параметры для «синтетических» нефтей также близки к указанным системам и равны ~0,7. Таким образом, можно говорить, что по данному параметру указанные УВС близки.

Ещё один параметр, характеризующий зрелость УВС, определяется по соотношению 4-метилдифензотиофена к 1-метилдифензотиофену (табл. 7) и для всех систем лежит в пределах погрешности. Это также указывает на высокую степень термической зрелости ОВ во всех случаях.

Заключение

В результате проделанной работы было установлено, что образцы баженновской свиты, обладающие высоким нефтегенерационным потенциалом, перспективны для разработки вторичными и третичными методами воздействия на пласт. В случае вторичных методов воздействия следует извлекать углеводородные соединения, которые находятся в скважине в физически связанном состоянии или зафиксированы битумоидными пробками.

Образец	Pr/Ph					
	Гексан, о/п	Гексан, з/п	Хлороформ, о/п	Синтетическая нефть, 300°C, 7 дней	Синтетическая нефть, 350°C, 12 часов	Природная нефть 7076
23-097	0,59	0,27	0,43	0,66	0,72	0,59
30-032	0,63	0,25	0,48	0,70	0,65	
32-116	0,57	0,30	0,26	0,69	0,71	

Табл. 6. Отношение Pr/Ph для исследованных образцов

Образец	4 MDBT/1 MDBT					
	Гексан о/п	Гексан з/п	Хлороформ о/п	Синтетическая нефть, 300°C, 7 дней	Синтетическая нефть, 350°C, 12 часов	Естественная нефть
23-097	1,67	1,69	1,45	1,69	1,53	1,56
30-032	1,66	1,56	1,46	1,59	1,58	
32-116	1,65	1,97	1,3	1,55	1,51	

Табл. 7. Геохимический параметр 4 MDBT/1 MDBT для исследованных образцов

Для разработки не требуется осуществлять разрушение породы (например, методом гидроразрыва пласта) для извлечения УВС из закрытых пор, поскольку их зрелость ниже. Состав отличается от естественной нефти, и, вероятно, потребуется вторичная переработка продукта. При извлечении битумоидов из открытых пор их состав близок к составу естественных нефтей, добываемых из баженовской свиты данного месторождения, а количество лёгких УВС может достигать 35 кг с 1 м³ породы.

В то же время, данные породы перспективны для третичных методов воздействия на пласт. Состав получаемых «синтетических» нефтей также близок к составу естественной нефти. При этом при воздействии на породу температурой 350 °С в течение 12 часов в присутствии воды можно извлечь 15-20 кг УВС с 1 м³ породы. В то же время в породе после теплового воздействия будут сохраняться сорбированные УВС. Подбор оптимальных условий воздействия на пласт позволит повысить добычу «синтетической» нефти данным методом. Необходимы дополнительные исследования, чтобы оценить, будут ли после извлечения «синтетической» нефти сохраняться сорбированные УВС в пласте.

Таким образом, вторичные и третичные методы воздействия на пласт позволят в будущем при разработке соответствующих технологий существенно увеличить добычу нефти из пород высокоуглеродистых формаций с высоким нефтегенерационным потенциалом, не потребуют вторичной переработки продукта и могут быть использованы последовательно, суммируя количество добываемых углеводородов.

Финансирование/Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ в рамках совместного научного проекта № 19-53-04008 (РФФИ) и №Х19РМ-014 (БРФФИ).

Литература

- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шанина С.Н., Макарова Е.С. (2004). Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза. *Нефтехимия*, 44(6), с. 449-458.
- Бычков А.Ю., Калмыков А.Г., Бугаев И.А. и др. (2015). Экспериментальные исследования получения углеводородных флюидов из пород баженовской свиты при гидротермальных условиях. *Вестник МГУ имени М.В. Ломоносова. Сер. 4. Геология*, 4, с. 34-39. <https://doi.org/10.3103/S014587521504002X>
- Калмыков А.Г., Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Козлова Е.В. (2017). Генерационный потенциал керогена баженовской свиты и возможность его реализации. *Георесурсы*, 2, с. 165-172.
- Калмыков Г.А. (2016). Строение баженовского нефтегазоносного комплекса как основа прогноза дифференцированной нефтепродуктивности. Дис. д. геол.-мин. н. М: МГУ, 391 с.
- Калмыков Г.А., Балушкина Н.С. (2017). Модель нефтенасыщенности порового пространства пород баженовской свиты Западной Сибири и её использование для оценки ресурсного потенциала. М: ГЕОС. 247 с.
- Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К. и др. (1975). Геология нефти и газа Западной Сибири. М: Недра, 680 с.
- Попов Е.Ю., Бондаренко Т.М., Добровольская С.А., Калмыков А.Г., Морозов Н.В., Ерофеев А.А. (2017). Потенциал применения третичных методов воздействия на нетрадиционные углеводородные системы на примере баженовской свиты. *Нефтяное хозяйство*, 3, с. 54-58. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-3-54-57>

Прищеп О.М., Аверьянова О.Ю., Ильинский А.А., Морариу Д. (2014). Нефть и газ низкопроницаемых сланцевых толщ – резерв сырьевой базы углеводородов России. Под ред. О.М. Прищепы (Труды ВНИГРИ). СПб: ФГУП «ВНИГРИ», 323 с.

Санникова И.А., Ступакова А.В., Большакова М.А. и др. (2019). Региональное моделирование углеводородных систем баженовской свиты в Западно-Сибирском бассейне. *Георесурсы*, 2(21), с. 203-212.

Ступакова А.В., Калмыков Г.А., Фадеева Н.П. и др. (2015). К оценке запасов и ресурсов сланцевой нефти. *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*, 3, с. 3-10. <https://doi.org/10.3103/S0145875215030096>

Сургачев М.Л. (1985). Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. М: Недра, 308 с.

Тихонова М.С., Иванова Д.А., Калмыков А.Г. и др. (2019). Методика ступенчатой экстракции пород высокоуглеродистых формаций для изучения компонентного распределения битумоидов и изменчивости их основных геохимических параметров. *Георесурсы*, 2(21), с. 172-182. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.2.172-182>

Mueller E., Philp R.P. (1998). Extraction of high molecular weight hydrocarbons from source rocks: an example from the Green River Formation, Uinta Basin, Utah. *Organic Geochemistry*, 28(9-10), pp. 625-631. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00031-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00031-X)

Popov E., Kalmykov A., Cheremisin A. et al. (2017). Laboratory investigations of hydrous pyrolysis as ternary enhanced oil recovery method for Bazhenov formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 156, pp. 852-857. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.06.017>

Сведения об авторах

Валентина Владимировна Левкина – ведущий инженер Аналитического центра, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1/3
Тел: +7(999)905-51-20. E-mail: jugoga@mail.ru

Антон Георгиевич Калмыков – старший научный сотрудник кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1

Татьяна Николаевна Генарова – научный сотрудник, Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси

Беларусь, 220072, Минск, ул. П. Бровки, д. 15

Маргарита Станиславовна Тихонова – инженер кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ломоносовский пр., д. 27, к1

Андрей Владимирович Пирогов – доктор хим. наук, профессор кафедры аналитической химии, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1/3

Олег Алексеевич Шпигун – доктор хим. наук, профессор кафедры аналитической химии, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1/3

Андрей Юрьевич Бычков – профессор кафедры геохимии, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1

Статья поступила в редакцию 01.08.2019;
Принята к публикации 18.09.2019; Опубликована 01.12.2019

Comparison of the potential of secondary and tertiary methods of influence on the formation for the production of hydrocarbon compounds from oil source rocks with high oil-generating potential

V.V. Levkina^{1*}, A.G. Kalmykov¹, T.N. Henarova², M.S. Tikhonova¹, A.V. Pirogov¹,
O.A. Shpigun¹, A.Yu. Bychkov¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

²A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

*Corresponding author: Valentina V. Levkina, e-mail: jugora@mail.ru

Abstract. The work presents the comparison results of the quantitative and qualitative composition of hydrocarbon compounds that can be obtained as a result of secondary and tertiary methods of influence on organic-rich rocks (on the example of the Bazhenov Formation rocks) with a high oil-generating potential. It is shown that as a result of extraction of bitumoids presented in open pores, realisation the generation potential and the production of synthetic oil, it is possible to produce hydrocarbon compounds, the amount of which reaches 35 kg and 20 kg per 1 m³ of rock, respectively. Products possess high maturity and are identical in composition to the oil extracted from these rocks by standard technology of development. It was found that with the development of appropriate technologies of subsequent influence on the formation by secondary and tertiary methods, oil production can be significantly increased in the future.

Keywords: oil source rock, oil-generating potential, hydrocarbon compounds, synthetic oil, gas chromatography with mass spectrometry detection

Recommended citation: Levkina V.V., Kalmykov A.G., Henarova T.N., Tikhonova M.S., Pirogov A.V., Shpigun O.A., Bychkov A.Yu. (2019). Comparison of the potential of secondary and tertiary methods of influence on the formation for the production of hydrocarbon compounds from oil source rocks with high oil-generating potential. *Georesursy = Georesources*, 21(4), pp. 95-102. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.95-102>

References

- Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Shanina S.N., Makarova E.S. (2004). Generation of hydrocarbons and hetero compounds by sulfur-rich oil shale in hydrous pyrolysis. *Petroleum Chemistry*, 44(6), pp. 416-425.
- Bychkov A.Y., Kalmykov G.A., Bugaev I.A., Kalmykov A.G., Kozlova E.V. (2015). Experimental investigations of hydrocarbon fluid recovery from hydrothermally treated rocks of the Bazhenov Formation. *Moscow University Geology Bulletin*, 70(4), pp. 299-304. <https://doi.org/10.3103/S014587521504002X>
- Kalmykov G.A. (2016). The structure of the Bazhenov oil and gas complex as a basis for predicting differentiated petroleum productivity. *Dr. geol. and min. sci. diss.* Moscow: MSU, 391 p. (In Russ.)
- Kalmykov A.G., Bychkov A.Yu., Kalmykov G.A., Bugaev I.A., Kozlova E.V. (2017). Generation potential of kerogen of the Bazhenov formation and possibility of its implementation. *Georesursy = Georesources*. Sp. Is., pp. 165-172. DOI: <http://doi.org/10.18599/grs.19.17>
- Kalmykov G.A., Balushkina N.S. (2017). The model of oil saturation of the rocks pore space of the Bazhenov Formation of Western Siberia and its use for assessing the resource potential. Moscow: GEOS, 247 p. (In Russ.)
- Kontorovich A.E., Nesterov I.I., Salmanov F.K. et al. (1975). Geology of oil and gas of Western Siberia. Moscow: Nedra. 680 p. (In Russ.)
- Mueller E., Philp R.P. (1998). Extraction of high molecular weight hydrocarbons from source rocks: an example from the Green River Formation, Uinta Basin, Utah. *Organic Geochemistry*, 28(9-10), pp. 625-631. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00031-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00031-X)
- Popov E., Kalmykov A., Cheremisin A. et al. (2017). Laboratory investigations of hydrous pyrolysis as ternary enhanced oil recovery method for Bazhenov formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 156, pp. 852-857. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.06.017>
- Popov E.Yu., Bondarenko T.M., Dobrovolskaya S.A., Kalmykov A.G., Morozov N.V., Erofeev A.A. The potential of tertiary methods application for

unconventional hydrocarbon systems exposure on the example of Bazhenov formation. *Neftyanoe khozyaistvo = Oil industry*, 3, pp. 54-58. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-3-54-57> (In Russ.)

Prishchepa O.M., Aver'yanova O.Yu, Il'inskii A.A., D. Morariu (2014). Oil and Gas of Low-Permeability Shale Beds as a Reserve of Hydrocarbon Raw Materials Base in Russia. St.Petersburg: VNIGRI, 323 p. (In Russ.)

Sannikova I.A., Stoupakova A.V., Bolshakova M.A., Galushkin Yu.I., Kalmykov G.A., Sautkin R.S., Suslova A.A., Kalmykov A.G., Kozlova E.V. (2019). Regional modeling of hydrocarbon systems of the Bazhenov Formation in the West Siberian basin. *Georesursy = Georesources*, 21(2), pp. 203-212. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.2.203-212> (In Russ.)

Stupakova A.V., Kalmykov G.A., Fadeeva N.P., Bogomolov A.K., Kiryukhina T.A., Korobova N.I., Maltsev V.V., Pronina N.V., Sautkin R.S., Suslova A.A., Shardanova T.A. (2015). On the estimation of shale-oil resources and reserves. *Moscow University Geology Bulletin*, 70(3), pp. 183-190. <https://doi.org/10.3103/S0145875215030096>

Surgachev M.L. (1985). Secondary and tertiary methods of enhanced oil recovery. Moscow: Nedra, 308 p. (In Russ.)

Tikhonova M.S., Ivanova D.A., Kalmykov A.G., Borisov R.S., Kalmykov G.A. (2019). Methods of step extraction of rocks of high-carbon formations for the study of the component distribution of bitumen and variability of their basic geochemical parameters. *Georesursy = Georesources*, 21(2), pp. 172-182. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.2.172-182> (In Russ.)

About the Authors

Valentina V. Levkina – Leading Engineer of the Analytical center, Lomonosov Moscow State University

1/3, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation

Phone: +7(999)905-51-20

E-mail: jugora@mail.ru

Anton G. Kalmykov – Senior Researcher of the Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation

Tatsiana N. Henarava – Research Assistant of the Laboratory of Physico-Chemical Hydrodynamics, A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus
15, P. Brovka Street, Minsk, Belarus

Margarita S. Tikhonova – Engineer of the Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University
27, build. 1, Lomonosovskiy ave., Moscow, 119234, Russian Federation

Andrey V. Pirogov – Professor of the Analytical Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University
1/3, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation

Oleg A. Shpigun – Professor of the Analytical Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University
1/3, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation

Andrei Yu. Bychkov – Professor of the Geochemistry Department, Lomonosov Moscow State University
1/3, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation

Manuscript received 1 August 2019;

Accepted 18 September 2019;

Published 1 December 2019