

УДК 622.279.23/4

В.Ю. Артемьев, Е.Б. Григорьев, О.А. Шигидин

Инфракрасная спектроскопия как один из методов контроля при разработке ачимовских отложений Уренгойского НГКМ

В пределах Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения (НГКМ) в основании сортымской свиты (берриас-валанжинский ярус) выделяется ачимовская толща, представленная в основном переслаиванием песчаников, алевролитов и глинистых пород, толщина которых варьируется от 80 до 418 м.

Строение ачимовской толщи крайне неоднородно: в ее составе выделяются несколько песчаных пластов, имеющих линзовидный характер залегания. К этим пластам приурочены газоконденсатные и нефтяные залежи ряда месторождений.

Наибольшими размерами и продуктивностью характеризуются резервуары Ач_{3,4}, Ач₅. Средние дебиты газоконденсатной смеси при исследовании во многих скважинах превышают 300–400 тыс. м³/сут, а дебиты стабильного конденсата варьируются от 80 до 150 м³/сут. В то же время для отдельных участков и блоков характерны низкоэнергетические свойства, поэтому при испытании наблюдаются низкодебитные притоки газоконденсата. Следует отметить ряд особенностей, присущих ачимовским отложениям Уренгойского нефтегазоносного района: аномально высокие начальное пластовое давление (59–61 МПа) и температура (105–115 °С), высокое содержание конденсата в газе (275–420 г/м³), одновременное залегание в пластах конденсатсодержащего газа и нефти.

Методика исследования

Для обеспечения постоянного комплексного наблюдения за физико-химическими свойствами добываемых флюидов предлагается использовать метод инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием. Этот метод является одной из разновидностей молекулярного анализа и основан на поглощении света молекулами вещества в инфракрасной области. Он позволяет судить о химическом составе нефтей и конденсатов, не проводя их фракционирования, а также получать информацию о составе и относительном содержании определенных структурных групп и связей (-CH₃; -CH₂; -CO; -OH; =SO; C=C и т.д.), необходимую для геохимических обобщений.

Как известно [1, 2, 3], любой спектр можно представить в виде совокупности коэффициентов, в частности в данной статье используются следующие из них:

$A_1 = D_{1606} / D_{723}$ – условное отношение ароматических структур к парафиновым;

$A_6 = D_{1606} / D_{1457}$ – условное содержание ароматических структур;

$N_2 = D_{966} / D_{1457}$ – условное содержание нафтеновых структур;

$\Pi_2 = D_{723} / D_{1457}$ – условное содержание парафиновых структур;

$P = D_{1377} / D_{1457}$ – коэффициент разветвленности структур;

$N_1 = D_{966} / D_{723}$ – условное отношение нафтеновых структур к парафиновым.

Исследования и обработка данных проводились по схеме, включающей анализ полос поглощения в диапазоне 1800–450 см⁻¹ и сравнение их с реперными – 1458–1460 и 723 см⁻¹. Работа выполнялась на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer 1615 (1997–2008 гг.) и Varian Excalibur 3100 (2009–2012 гг.).

Результаты и обсуждения

На первом этапе изучались пробы флюидов из скважин, находившихся в опытно-промышленной эксплуатации (1997–2005 гг.). Проанализированная выборка

Ключевые слова:

газоконденсат, нефть, ачимовская толща, инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием, коэффициенты A_{13} и K .

Keywords:

gas condensate, petroleum, Achimovskaya strata, Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), coefficients A_{13} , K .

характеризуется двумя основными типами ИК-спектров, четко различающимися в диапазоне волновых чисел 900–600 см^{-1} и условно названными «ароматическими» и «парафиновыми» (рис. 1). При их значительном сходстве отмечаются различные интенсивность и выраженность ряда полос поглощения, в первую очередь – 767, 741 и 810–806 см^{-1} .

На основе названных полос были разработаны и предложены [4, 5] дополнительные спектральные коэффициенты A_{13} и K , характеризующие относительное содержание различных ароматических структур, и установлены диапазоны их изменений. Как показали дальнейшие исследования, в результате применения этих параметров, появилась возможность оценки типа добываемых флюидов:

$A_{13} > 1, K < 1$ – конденсаты;

$A_{13} > 1, K > 1$ – конденсаты с примесью нефти;

$A_{13} < 1, K < 1$ – смесь нефтей и конденсатов;

$A_{13} < 1, K > 1$ – нефти.

Коэффициент $A_{13} = D_{767} / D_{741}$ представляет отношение значений оптических плотностей полос 767 и 741 см^{-1} . Анализ распределения величин этого коэффициента по десятиградусным фракциям разгонок конденсатов и нефтей позволил сделать вывод о том, что данный параметр определяет отношение количества моноциклической ароматики к сумме фракций моно- и бициклической ароматики.

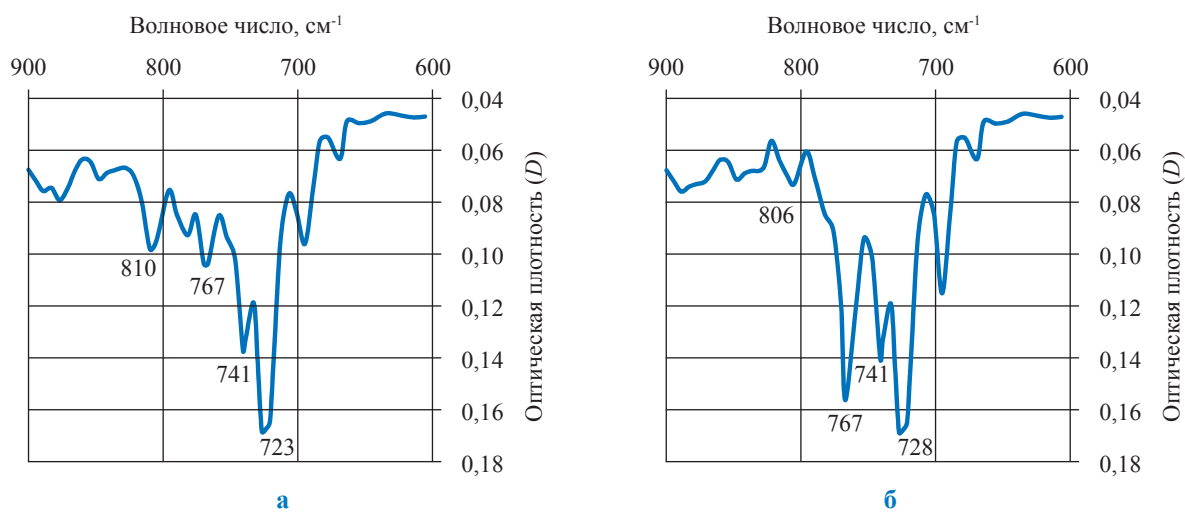


Рис. 1. ИК-спектры «парафинового» (а) и «ароматического» (б) видов в диапазоне 900–600 см^{-1}

Для более детальной оценки свойств УВ-систем введен дополнительный параметр $K = D_{810-806} / D_{1606}$, характеризующий условное содержание тяжелой ароматики (полизамещенной моно- и бициклической) по отношению к суммарному содержанию ароматической фракции.

Анализ величин A_{13} флюидов ачимовской толщи ($A_{13} = 0,85-1,02$) и сравнение их с данными по вышележащим валанжинским пластам БУ₈–БУ₁₄ показали, что ачимовские конденсаты занимают обособленное положение – пограничную область между конденсатами ($A_{13} = 1,02-1,19$) и нефтями ($A_{13} = 0,77-0,87$) валанжина. Одним из возможных объяснений такого распределения может быть признано влияние на формирование химического состава флюидов ачимовской толщи аномально высоких пластовых давлений и температур > 100 °С. В этих условиях возрастает растворяющая способность сжатого газа, что повышает возможность перехода в него более сложных по строению соединений, особенно ароматических, вследствие чего химические составы конденсатов и нефтей сближаются. Таким образом, можно утверждать, что ачимовские конденсаты занимают переходную зону своеобразных смесей, являясь промежуточным звеном в ряду углеводородных флюидов Уренгойского месторождения.

На всех полученных спектрах фиксируется широкий набор полос поглощения, относящихся к ароматическим структурам, – 1607, 874, 810–806, 767, 741, 692 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии соединений ряда бензола (моноциклическая ароматика) различной степени замещения.

Полосы 874, 810, 1168 см^{-1} подтверждают наличие в составе и более сложных ароматических структур, например гомологов нафталина (бициклоароматика) и в какой-то мере полициклических нафтенно-ароматических структур.

Интересные данные по ИК-спектromетрии получены при PVT-исследованиях, по результатам которых сделана оценка о влиянии снижения давления на свойства добываемого и теряемого конденсатов [6].

Для всей выборки проб, отбирившихся в процессе эксперимента, также зафиксированы два вида спектров – ароматический ($A_{13} > 1$), характерный только добываемым конденсатам, и парафиновый ($A_{13} < 1$), присущий только теряемым. Отмечается строгое сохранение вида спектров внутри каждой исследованной группы.

Распределение параметров A_{13} и K показало следующую направленность в зависимости от изменений давления (табл. 1).

Таблица 1

Распределение параметров A_{13} и K в добываемом и теряемом конденсатах

| Добываемый конденсат | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Пластовое давление, МПа | 45,59 | 40,52 | 35,46 | 30,39 | 25,33 | 20,26 | 16,21 | 12,16 | 6,08 |
| A_{13} | 1,05 | 1,09 | 1,09 | 1,21 | 1,16 | 1,2 | 1,2 | 1,15 | |
| K | 0,94 | 0,91 | 0,91 | 1 | 0,86 | 1,01 | 0,84 | 0,9 | |
| Теряемый конденсат | | | | | | | | | |
| Пластовое давление, МПа | 40,52 | | 30,39 | | 20,26 | | 12,16 | | 6,08 |
| A_{13} | 0,84 | | 0,83 | | 0,81 | | 0,92 | | 0,87 |
| K | 1,22 | | 1,24 | | 1,24 | | 1,05 | | 1,05 |

С учетом предложенной выше классификации добываемые конденсаты относятся к группе конденсатов ($A_{13} > 1$, $K < 1$), а теряемые – к группе нефтей ($A_{13} < 1$, $K > 1$), т.е. отмечается определенная тождественность между нефтями и конденсатами, выпавшими в пласте.

Анализ изменений спектральных коэффициентов конденсатов из скважин, находящихся в опытно-промышленной эксплуатации, подтверждает установленную направленность изменения параметра A_{13} .

Учитывая выявленную тенденцию, были проанализированы изменения спектральных параметров конденсатов в процессе их добычи, и проведено сравнение этих данных с изменениями пластовых давлений (табл. 2).

Согласно данным табл. 2, для всей исследованной выборки образцов отмечается устойчивая тенденция роста величин A_{13} в процессе эксплуатации и снижения пластового давления ($P_{пл}$), т.е. внутри класса ароматических соединений все более превалируют моноароматические структуры. Зависимость между изменением значений A_{13} и пластового давления для ачимовских отложений выражена еще очень слабо, а коэффициент корреляции для проанализированного ряда скважин (716, 732, 705, 774, 778) колеблется в широком диапазоне ($R^2 = 0,06–0,56$) при среднем уровне 0,32. В отличие от ачимовской толщи для флюидов валанжина эта зависимость выражена более четко, а коэффициент корреляции для исследовавшихся скважин высок ($R^2 = 0,54–0,99$) при среднем уровне 0,84. Дать четкое объяснение полученным фактам на данный момент трудно, но можно предположить, что установленная между A_{13} и $P_{пл}$ зависимость контролируется степенью достижения давления начала конденсации ($P_{нк}$). Конденсаты ачимовской толщи находятся при $P_{пл}$ значительно превышающем $P_{нк}$. В свою очередь для конденсатов продуктивных объектов валанжина в большинстве случаев этот порог уже пройден.

Таблица 2

Изменения коэффициента A_{13} флюидов скважин, находившихся в опытно-промышленной эксплуатации на Уренгойском НГКМ

| № скв. | Пласт | Глубина, м | Дата отбора | A_{13} | $P_{пл}$, МПа | $P_{ик}$, МПа |
|--------|-------------------|------------|-------------|----------|----------------|----------------|
| 716 | Ач _{3,4} | 3668–3736 | 2000 | 1,07 | 58,8 | 47,5 |
| | | | 1997 | 1,05 | 61,04 | |
| 705 | Ач _{3,5} | 3725–3782 | 2002 | 1,04 | 56,3 | 46,2 |
| | | | 2001 | 0,99 | 57,7 | |
| | | | 1996 | 0,94 | 57,8 | |
| 727 | Ач _{3,4} | 3668–3704 | 2002 | 1,04 | 60,8 | 49 |
| 774 | Ач _{3,5} | 3604–3675 | 2001 | 1,07 | 58,3 | |
| | | | 1999 | 0,96 | 60,8 | |
| | | | 1996 | 0,99 | 57,4 | |
| 732 | Ач ₃ | 3578–3589 | 2001 | 1,09 | 59,4 | 47 |
| | | | 1998 | 1,04 | 60 | |
| 778 | Ач _{3,4} | 3568–3610 | 2001 | 1,05 | 57,8 | 48–52 |
| | | | 1999 | 1,05 | 60,6 | |
| | | | 1996 | 0,97 | 60,7 | |
| 336 | Ач _{3,5} | 3595–3692 | 1999 | 1,07 | 60,5 | 44,5 |
| 800 | Ач ₅ | 3575–3675 | 1999 | 1,02 | | |
| | | | 1996 | 0,96 | 62,8 | |
| 440 | Ач _{4,5} | 3615–3715 | 1999 | 1,14 | 50,7 | 46,1 |
| | | | 1996 | 0,95 | 56,6 | |
| 285 | Ач _{3,5} | 3570–3622 | 2001 | 0,95 | 54,9 | 53,8 |
| | | | 1985 | 0,96 | 62,9 | |

В то же время на этом фоне в отдельные периоды времени фиксируются флуктуации значений A_{13} в сторону уменьшения. Такой эффект встречается в тех случаях, когда в составе конденсатов появляются примеси нефтяного вещества или выпавшего в пласте конденсата.

В октябре 2009 г. был введен в разработку второй участок ачимовских отложений – 2А эксплуатационный участок (ГКП-22), объекты разработки в границах которого представлены продуктивными пластами Ач_{3,4} и Ач₅²⁻³. Согласно проекту, участок находится в опытно-промышленной разработке до 2014 г.

В 2009–2011 гг. методом промышленных отборов проведены первичные (до запуска скважин в эксплуатацию) исследования скважин второго участка опытно-промышленной разработки ачимовских отложений Уренгойского НГКМ. По данным исследований, проведенных ИТЦ «Газпром добыча Уренгой», начальное пластовое давление оценивается в пределах 57–60 МПа, потенциальное содержание $C_{5+в}$ на пластовый газ – 370–420 г/м³, давление начала конденсации – 52 МПа.

На рис. 2 представлен характерный ИК-спектр конденсатов ачимовских отложений, записанный в диапазоне волновых чисел 1800–450 см⁻¹ на спектрометре Varian Excalibur 3100.

В диапазоне волновых чисел 1800–450 см⁻¹ инфракрасные спектры конденсатов характеризуются высоким сходством как по набору полос поглощения, так и по их интенсивности.

Наиболее выраженными (высокоамплитудными) на ИК-спектрах являются полосы 1458 (метиленовые группы – CH₂) и 1377 см⁻¹ (метильные группы – CH₃) открытых парафиновых цепей и нафтенов. Появление плеча на 1368 см⁻¹ у полосы 1377 см⁻¹ свидетельствует о наличии в структурах не только изолированных метильных групп, но и значительного количества геминальных (находящихся при одном углеродном атоме).

На ИК-спектрах флюидов фиксируется широкий набор полос поглощения, относимых к ароматическим структурам разного строения, – 1607, 874, 844, 806, 767,

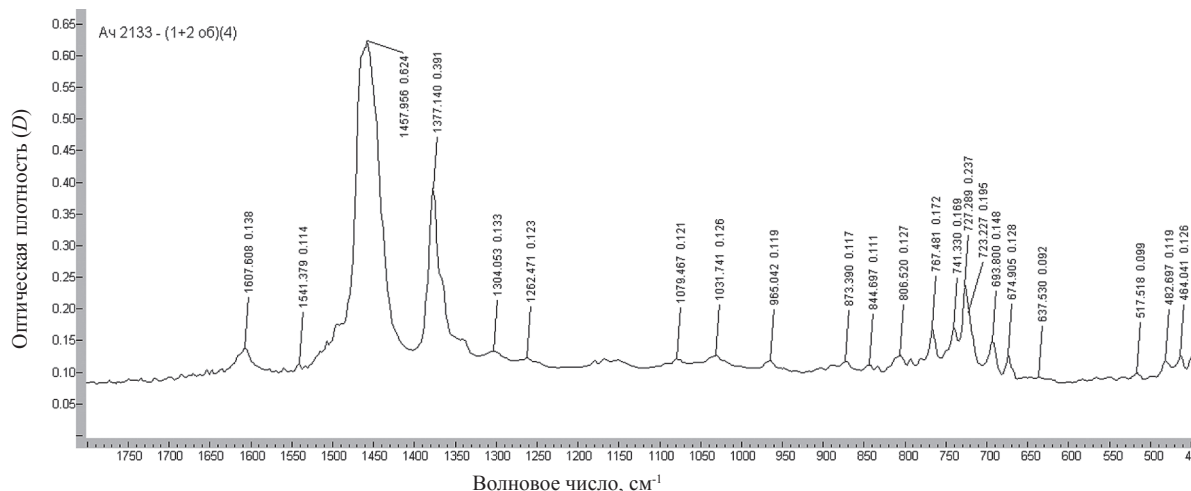


Рис. 2. Характерный ИК-спектр конденсатов ачимовской толщи Уренгойского НГКМ

740, 694, 675, 464 см⁻¹ и в первую очередь – начальных членов ряда бензола различной степени замещенности. Интенсивные полосы 675 (бензол), 464 и 727 (толуол), 740 (п-ксилол), 767 (м-ксилол) см⁻¹ указывают на повышенное содержание в составе ароматической фракции данных индивидуальных соединений.

Интенсивно выраженная полоса 727 см⁻¹ сильно перекрывается с полосой 720–724 см⁻¹, связанной с колебаниями метиленовых групп парафиновых цепей, снижает точность определения положения максимумов полос поглощения, характерных для (СН₂)_n-групп. Несмотря на это, условно рассчитанная полоса 723 см⁻¹ позволяет говорить о высоком содержании в составе длинноцепочечных (количество звеньев СН₂ – более 6) парафиновых структур.

Наличие четких полос 966 и 1030 см⁻¹ (нафтеновые структуры) указывает, что данный класс соединений представлен значительным числом гомологов – как в виде изолированных, так и конденсированных (1170–1160 см⁻¹), что в свою очередь дополняется присутствием полосы 1052 см⁻¹ (нафтены и изоалканы). Нафтены представлены как циклопентановыми (2926 см⁻¹), так и циклогексановыми (2956 см⁻¹) структурами, причем шестичленные несколько преобладают над пятичленными. Спектральные коэффициенты конденсатов показывают, что для исследованных образцов характерно высокое содержание парафиновых структур как нормального, так и изостроения (табл. 3).

Таблица 3

Спектральные коэффициенты конденсатов участка 2А

| № скв. | Дата отбора | Спектральные коэффициенты | | | | | | | |
|--------|-------------|---------------------------|------|----------------|------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | A ₁₃ | K | A ₁ | P | A ₆ | H ₁ | H ₂ | Π ₂ |
| 209-3 | 22.05.10 | 1 | 0,87 | 0,72 | 0,64 | 0,22 | 0,62 | 0,19 | 0,31 |
| 209-5 | 11–13.01.10 | 1,04 | 0,93 | 0,72 | 0,64 | 0,22 | 0,64 | 0,2 | 0,31 |
| | 20.10.09 | 1,03 | 0,92 | 0,74 | 0,63 | 0,2 | 0,61 | 0,16 | 0,27 |
| 211-4 | 29.05.12 | 1,05 | 0,9 | 0,76 | 0,66 | 0,24 | 0,63 | 0,2 | 0,31 |
| | 09–11.10.09 | 1 | 0,93 | 0,69 | 0,61 | 0,2 | 0,61 | 0,18 | 0,29 |
| 212-1 | 18.04.12 | 1,03 | 0,91 | 0,71 | 0,61 | 0,2 | 0,63 | 0,18 | 0,28 |
| | 15–21.08.09 | 0,99 | 0,92 | 0,65 | 0,6 | 0,19 | 0,59 | 0,17 | 0,29 |
| 212-2 | 27.04.12 | 1,01 | 0,89 | 0,71 | 0,63 | 0,21 | 0,61 | 0,18 | 0,31 |
| 212-4 | 24.04.12 | 1,09 | 0,93 | 0,72 | 0,66 | 0,22 | 0,67 | 0,2 | 0,31 |
| 213-1 | 05.06.10 | 0,99 | 0,91 | 0,67 | 0,6 | 0,19 | 0,6 | 0,17 | 0,28 |
| 213-3 | 01–03.04.12 | 1 | 0,95 | 0,73 | 0,63 | 0,22 | 0,62 | 0,18 | 0,3 |

По величине коэффициентов A_{13} и K ($A_{13} > 1$, $K < 1$) и контрольным полосам (1458, 806, 727 см^{-1}) исследованные флюиды, согласно предложенной классификации, могут быть отнесены к типу конденсатов.

По величине коэффициента ароматизированности $A_1 = 0,69-0,73$ оцениваются как метановые и метаново-нафтеновые, что подтверждается высоким значением коэффициента $\Pi_2 = 0,28-0,31$, характеризующего условное содержание парафиновых структур. В свою очередь содержание нафтенных ($H_2 = 0,16-0,2$) и ароматических структур ($A_6 = 0,19-0,24$) характеризуется более низкими значениями.

Установлено [7], что если бензольное кольцо сконденсировано с насыщенным (нафтенным) циклом, то спектрально такое вещество ведет себя как соответствующее замещенное. Часть нафтенных структур входит в состав комбинированных нафтенно-ароматических комплексов, что приводит к увеличению значений коэффициента A_6 по сравнению с H_2 .

Коэффициент $P = 0,67-0,7$, характеризующий степень разветвленности структур, является важным признаком, подтверждающим присутствие в составе значительного количества разветвленных, вероятнее всего изопарафиновых структур.

В процессе ИК-исследований конденсатов Уренгойского месторождения, особенно с 2003–2004 гг., отмечается появление в ряде спектров широкого набора полос поглоще-

ния в области 1500–1800 см^{-1} , ранее не фиксировавшихся. В первую очередь это выразилось в появлении в ИК-спектрах полос поглощения, характерных для кислородсодержащих (1716, 1700, 1690, 1658, 1548 см^{-1}) и непредельных (1640 см^{-1}) структур. Эти полосы указывают на появление в составе конденсатов гетероциклических ароматических соединений, карбонильных группировок кислот эфиров, альдегидов, кетонов.

В заключение можно отметить, что выявленная связь между изменениями A_{13} , K , P_{nl} и $PC_{5+в}$ позволяет оперативно фиксировать, а в перспективе – создать методику экспресс-оценки происходящих изменений и контролировать свойства добываемой продукции.

Проведенные исследования (мониторинг) спектральных характеристик флюидов ачимовских отложений Уренгойского НГКМ показали, что данные ИК-спектрометрии могут использоваться для получения комплексной информации по оценке изменений физико-химических свойств флюидов, происходящих в залежи в процессе разработки.

Набор информационных характеристик включает:

- оценку типа добываемого флюида по величине параметров A_{13} и K ;
- фиксирование примесей нефти или выпавшего конденсата в добываемой продукции;
- прогноз изменений P_{nl} и $PC_{5+в}$ на основе данных ИКС.

Список литературы

1. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектрометрии в нефтяной геохимии / Е.А. Глебовская. – Л.: Недра, 1971. – С. 140.
2. Юркевич И.А. Сравнительное изучение высокомолекулярной части нефтей и битумов / И.А. Юркевич, Е.Р. Разумова. – М.: Наука, 1981. – С. 160.
3. Инфракрасная спектрометрия нефтей и конденсатов / Н.П. Калугина, Е.А. Глебовская, Ф.Р. Бабаев и др. – Ашхабад.: Ылым, 1990. – С. 240.
4. Артемьев В.Ю. Экспрессный метод определения типа флюида по данным инфракрасной спектрометрии с Фурье-преобразованием (ИКС ФП) / В.Ю. Артемьев, Т.Д. Островская // Строительство разведочных скважин на ачимовские отложения Восточно-Уренгойской зоны: матер. геол.-техн. совещания. – Тюмень, 1999. – С. 268–273.
5. Артемьев В.Ю. Метод определения типа флюида по данным инфракрасной спектрометрии / В.Ю. Артемьев // Изучение углеводородных систем сложного состава: науч.-техн. сб. – М.: ВНИИГАЗ, 2000. – С. 127–134.
6. Артемьев В.Ю. Инфракрасные характеристики флюидов нижнемеловых отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения / В.Ю. Артемьев, В.И. Лапшин, Э.Т. Стройный // Современное состояние и перспективы развития газоконденсатных и термодинамических исследований: науч.-техн. сб. – М.: ВНИИГАЗ, 2005. – С. 164–173.
7. Рашкес Я.В. Об основах применения инфракрасной спектроскопии в органической химии / Я.В. Рашкес. – Ташкент: Изд. АН УзССР, 1963. – С. 56.