

УДК 622 279

## Проблемы исследования глубинных проб пластовой воды с низкой газонасыщенностью

А.Н. Волков<sup>1</sup>, А.А. Латышев<sup>1\*</sup>, Л.М. Мачулин<sup>1</sup>, М.Г. Терентьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Филиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта, Российская Федерация, 169300, Республика Коми, г. Ухта, ул. Севастопольская, д. 1А

\* E-mail: a.latyshhev@sng.vniigaz.gazprom.ru

**Тезисы.** Исследование состава пластовых вод и растворенного в них газа является неотъемлемой частью процесса изучения перспективности нефтегазоносных бассейнов, поиска и разведки месторождений углеводородов (УВ), гидрохимического контроля разработки месторождений УВ, обоснования создания и контроля эксплуатации подземных хранилищ газа (ПХГ). Одним из основных источников информации в данном случае служат глубинные пробы пластовой воды, отбираемые специальным пробоборборным оборудованием, выбор типа которого зависит от горно-геологических и промышленно-технологических условий. По результатам лабораторных и экспериментальных исследований глубинных проб изучают состав и свойства пластовой воды и растворенного газа, представляющих собой важную геохимическую информацию для решения нефтегазопромысловых задач различной направленности.

В работе определены проблемы в части методического и технического обеспечения исследований глубинных проб пластовой воды, характеризующейся низкой газонасыщенностью. Получение представительных результатов исследований глубинных проб пластовой воды с низкой газонасыщенностью может быть осложнено низким качеством подготовки скважины к отбору глубинных проб, несовершенством методики разгазирования/дегазации пластовой воды и незначительными объемами выделяемого водорастворенного газа, методическими особенностями проведения и интерпретации результатов хроматографических исследований состава отбираемых проб водорастворенного газа.

Для условий низкой газонасыщенности авторами применен термовакuumный метод дегазации глубинных проб пластовой воды и предложена соответствующая установка, позволяющая извлекать из воды представительные пробы водорастворенного газа. В ходе хроматографического анализа состава водорастворенного газа детально исследуется углеводородная часть с индивидуальным определением компонентов  $C_1 \dots C_9$  (в том числе непредельных – этилена, пропилена, бутиленов) с использованием 100-метровой капиллярной WCOT-колонки. Помимо углеводородов определяются неуглеводородные компоненты – азот, кислород, диоксид углерода, гелий, водород, сероводород.

Предложенные авторами методические подходы могут быть рекомендованы при проведении гидрогеохимического мониторинга пластовых вод месторождений УВ и ПХГ.

Все природные подземные воды в том или ином количестве содержат растворенные газы. В нефтегазоносных бассейнах преобладающими составляющими растворенных газов пластовых вод являются углеводороды (УВ), азот, углекислота; другие компоненты содержатся в крайне незначительных количествах. Показатели состава водорастворенных газов (ВРГ) наряду с прочими характеристикам пластовых вод относятся к группе гидрогеохимических критериев нефтегазоносности и используются для решения различных геолого-геохимических задач на всех этапах проведения геологоразведочных работ и при разработке месторождений УВ-сырья. В целом актуальность изучения состава и свойств ВРГ обусловлена следующими основными причинами: во-первых, гидрогеохимические критерии относятся к числу основных «прямых» показателей, применяемых при прогнозировании и поисках месторождений нефти и газа, а также служат надежными критериями региональной и локальной оценки перспектив нефтегазоносности; во-вторых, газогеохимические критерии выступают важнейшими показателями при мониторинге состояния геохимической среды при разработке месторождений УВ и эксплуатации подземных хранилищ газа (ПХГ); в-третьих, ВРГ относятся к источникам нетрадиционного сырья и считаются потенциальными ресурсами будущего.

Получение исходной информации о составе ВРГ в основном осуществляется посредством отбора и исследования глубинных проб пластовой воды. В настоящее время

**Ключевые слова:**

глубинная проба, пластовая вода, водорастворенный газ, хроматографические исследования.

в нефтепромысловой практике широко используются методики, изложенные в ОСТ 153-39.2-048-2003<sup>1</sup> и СТО РМНТК 153-39.2-002-2003<sup>2</sup> и устанавливающие требования к отбору и исследованию глубинных проб пластовых флюидов. Первый документ регламентирует методы и объемы исследований, второй – порядок подготовки скважины и отбора глубинных проб.

При исследовании глубинных проб пластовой воды, характеризующейся низкой газонасыщенностью, приходится решать ряд методических проблем:

- находить оптимальный метод разгазирования глубинной пробы пластовой воды, обеспечивающий получение представительной пробы ВРГ;
- выбирать методику хроматографического анализа, обеспечивающую получение кондиционных данных о составе ВРГ;
- обосновывать пересчет состава ВРГ с учетом содержащихся в нем примесей.

Для отбора глубинных проб в зависимости от существующих геолого-промысловых условий может использоваться пробоотборное оборудование различного типа – как автономное, так и элементы комплекта аппаратуры модульного испытателя пластов. Выбор типа автономного прибора определяется существующими условиями отбора и конструкцией скважины. Так, при отборе проб пластовой воды с малых глубин и высокой подвеске труб предпочтительны пробоотборники с ударным (ПД-3, ПРИЗ-1) или часовым (ПГПрЭ) механизмом управления клапанами.

В практике полевых гидрогеологических исследований для установления степени газонасыщенности пластовой воды наиболее широко используется метод разгазирования глубинной пробы пластовой воды путем постепенного снижения давления в камере пробоотборника. Посредством переводной головки осуществляются открытие пробоотборника и перевод выделяющегося газа в мерную емкость. Для обеспечения отбора представительной пробы ВРГ

переводную головку предварительно эвакуируют или заполняют солевым раствором.

При необходимости определения свойств пластовой воды в пластовых термобарических условиях исследования глубинных проб проводятся с использованием специального экспериментального оборудования. В этом случае степень газонасыщенности пластовой воды может быть определена посредством проведения опыта однократного разгазирования (стандартной сепарации) путем подачи пробы или ее части при поддержании постоянного давления в сепаратор-ловушку.

С точки зрения получения информации о газонасыщенности и составе ВРГ низкогазонасыщенных глубинных проб пластовой воды возможности данных методов ограничены, что обуславливает необходимость дополнительной дегазации проб. По способу извлечения газов из пластовой воды с низкой газонасыщенностью методы дегазации разделяются на естественные, вымывания, термические, вакуумные и термовакуумные [1]:

- естественная дегазация заключается в выделении УВ-газов при соприкосновении воды с воздухом из-за разности парциальных давлений газов в воде и воздухе. Степень дегазации невелика и не позволяет определить содержание в газе дегазации компонентов воздуха;

- метод вымывания трудоемок и основан на пропускании углекислого газа через пробу с последующим поглощением  $\text{CO}_2$  щелочью;

- термическая дегазация предполагает выделение растворенных газов при кипячении пробы и позволяет достигнуть практически полного извлечения газов. Недостатками являются большая продолжительность дегазации (кипячение пробы 30...50 мин), образование в процессе кипячения водорода и выделение диоксида углерода из карбонатов;

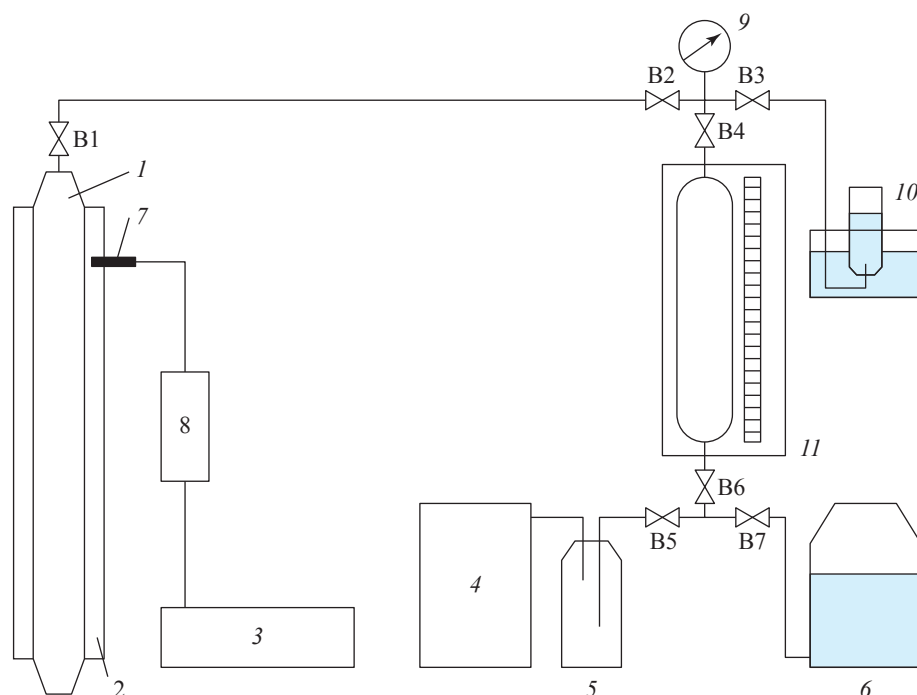
- степень дегазации пробы под действием вакуума (вакуумный метод) сильно варьирует в зависимости от температуры пробы;

- термовакуумный метод, т.е. одновременное воздействие на пробу вакуума и нагревания, наиболее совершенен и обеспечивает эффективное извлечение газа при температуре пробы 60 °С. Для реализации этого комбинированного метода предложена специальная установка (рис. 1).

Для дегазации пробы пластовой воды пробоотборник *1* помещают в кольцевой

<sup>1</sup> ОСТ 153-39.2-048-2003. Нефть. Типовое исследование пластовых флюидов и сепарированных нефтей. Объем исследований и формы представления результатов. – М.: ВНИИнефть, 2003. – 89 с. В настоящее время официально не действует, так как современное законодательство РФ о стандартизации не предполагает наличия отраслевых стандартов.

<sup>2</sup> СТО РМНТК 153-39.2-002-2003. Нефть. Отбор проб пластовых флюидов. – М.: ВНИИнефть, 2003. – 30 с.



**Рис. 1. Схема установки термовакuumной дегазации глубинных проб пластовой воды:**

*1* – проботборник; *2* – кольцевой нагреватель; *3* – терморегулятор Omron; *4* – вакуумный насос; *5* – каплеуловитель; *6* – уравнивательная склянка; *7* – термopара; *8* – твердотельное реле Omron; *9* – вакуумметр; *10* – емкость для сбора ВРГ; *11* – газометр; B1...B7 – вентили

нагреватель 2, который обеспечивает его нагрев и поддержание в нем температуры на уровне 60 °С. До начала разгазирования пробы все проботборные линии и газометр вакуумируют. Для этого открывают вентили B2, B4, B6 и B5 и включают на 15 мин вакуумный насос 4. После получасового прогрева проботборника при открытых вентилях B2 и B4 медленно открывают вентиль B1 и проводят отбор ВРГ в газометр 11. По завершении процесса дегазации закрывают вентиль B2, открывают вентиль B3, далее – вентили B7, B6 и с помощью уравнивательной емкости передавливают газ дегазации в емкость 10, которая может быть заменена на тефлоновый пакет для отбора проб газа. Отобранную пробу ВРГ направляют на хроматографический анализ.

Традиционные формы представления<sup>3</sup> результатов исследований ВРГ, извлеченных из глубинных проб воды, близки к формам представления результатов исследований глубинных проб пластовой нефти (УВ C<sub>1</sub>...C<sub>6</sub>

индивидуально, далее C<sub>7+</sub> псевдофракциями, далее сероводород, меркаптаны, диоксид углерода, гелий, азот), однако имеются и принципиальные отличия. В частности, дополнительным требованием к анализу ВРГ является обязательное определение водорода и легких олефинов (этилена, пропилена и бутиленов), отсутствующих в нефти.

Широко используемые методики хроматографического анализа природного газа (ПГ) не всегда применимы для анализа ВРГ, поскольку способ отбора, состав и степень заводшенности образцов ПГ и ВРГ существенно отличаются. Так, в составе ВРГ в непропорционально высоких концентрациях могут присутствовать продукты разложения воды (водород), расщепления алкановых УВ (олефины), альфа-распада окружающих и глубинных пород (гелий). Кроме того, на состав ВРГ способны повлиять различные техногенные факторы. В частности, заливка в контрольные скважины слоя нефтепродуктов для предотвращения перемерзания приводит к появлению в ВРГ бензино-керосиновых фракций C<sub>7</sub>...C<sub>13</sub>, накладывающихся на флюидный

<sup>3</sup> Р Газпром 5.65-2016. Определение состава водорастворенных газов методом газовой хроматографии. – М.: Газпром, 2016. – 31 с. См. также сноску 1.

углеводородный ряд и усложняющих интерпретацию результатов анализа.

Из-за значительной завоздушенности проб углеводородные флюиды не всегда являются преобладающими компонентами ВРГ, поэтому возрастают требования к чувствительности анализа: если для исследования ПГ достаточно измерять мольные доли компонентов с точностью до 0,001 %, то для исследования ВРГ (вариант состава представлен в табл. 1) требуется снизить предел обнаружения до 0,00005 %.

Завоздушенность образцов ВРГ также носит специфический характер. Вода, контактирующая в скважине с атмосферой, помимо растворенного пластового флюида будет содержать значительные количества поглощенного воздуха, причем состав его не будет идентичен атмосферному из-за разной растворимости основных атмосферных газов.

Наконец, в отдельных случаях воздух может проникнуть непосредственно в пробу ВРГ при транспортировке либо в процессе дегазации воды через неплотности в стыках установки. В этом случае состав воздуха будет соответствовать атмосферному. Если имели

место обе контаминации (наиболее типичный случай), соотношение  $N_2/O_2/CO_2$  занимает промежуточное положение, и сложно точно сказать, какая часть выделенных из воды азота и диоксида углерода имеет отношение к пластовому флюиду, а какая нет. Если же вода в скважине контактировала не с воздухом, а с искусственной азото-воздушной смесью неизвестного состава, сделать однозначный вывод, каким образом и в каких количествах посторонние газы попали в пробу ВРГ, практически невозможно. Описанный случай возможен при освоении водоносных объектов путем компрессирования воздушно-азотной смесью с изменением глубины подвески насосно-компрессорных труб. Отсутствие самоизлива на поверхность пластовой воды может негативно сказаться на представительности отбора глубинных проб.

Помимо присутствия в пробах воздуха исследования ВРГ зачастую сопряжены с проблемой недостаточного количества самой пробы. В случае когда объем выделившегося из воды газа исчисляется несколькими миллилитрами, правило о продувке петель-доз минимум 20-кратным объемом пробы представляется заведомо невыполнимым. Проба ВРГ, выделенная из воды с низкой газонасыщенностью, поступает на анализ в виде небольшого пузырька, плавающего над толщей насыщенного солевого раствора. При малейшей неосторожности это чревато попаданием рассола в аналитический тракт хроматографа, его закупоркой и выведением прибора из строя.

Таким образом, можно выделить следующие требующие решения методические проблемы проведения хроматографического анализа состава ВРГ:

- присутствие в пробе компонентов, нетипичных для природных и попутных газов;
- мешающее влияние водорастворенного воздуха, разбавляющего пробу и затрудняющего расчет содержания в ней азота и диоксида углерода;
- риск попадания в пробу ВРГ атмосферного воздуха в процессе дегазации и отбора пробы воды;
- малый объем пробы.

В процессе рассмотрения названных методических вопросов выяснилось, что решение задачи определения низких концентраций УВ (в том числе олефинов) парадоксальным образом лежит в плоскости использования

Таблица 1

**Пример состава ВРГ азотного типа после вычета атмосферного и водорастворенного воздуха**

Компонент	Содержание, % мол.
Метан	5,7979
Этилен	0,0005
Этан	0,3282
Пропилен	0,0010
Пропан	0,1812
Изобутан	0,0440
Н-бутан	0,0993
Бутилены (в сумме)	0,0007
Неопентан	0,0005
Изопентан	0,0827
Н-пентан	0,0510
Циклопентан	0,0029
Пентены (в сумме)	0,0005
C <sub>6</sub> (в сумме)	0,1464
C <sub>7</sub> (в сумме)	0,0609
C <sub>8</sub> (в сумме)	0,0144
C <sub>9</sub> (в сумме)	0,0069
C <sub>10+</sub> (в сумме)	0,0009
Азот	90,1222
Диоксид углерода	0,0040
Гелий	1,6151
Водород	1,4388

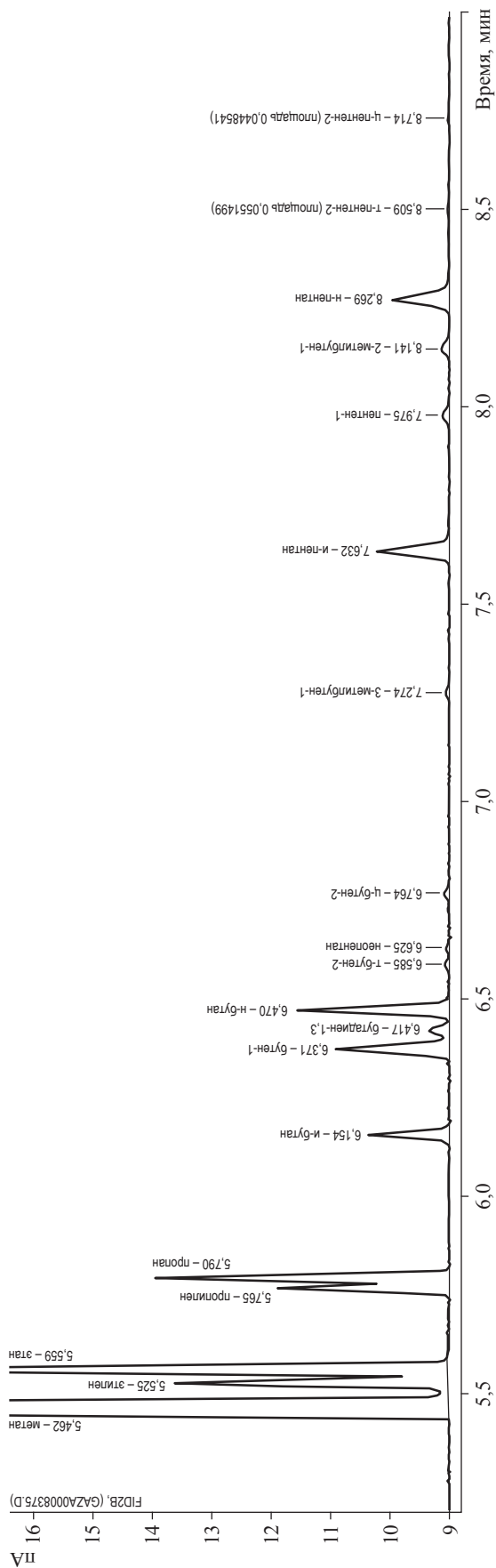


Рис. 2. Хроматограмма углеводородной части ВРГ, полученная на капиллярной колонке BP1-PONA (100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм)

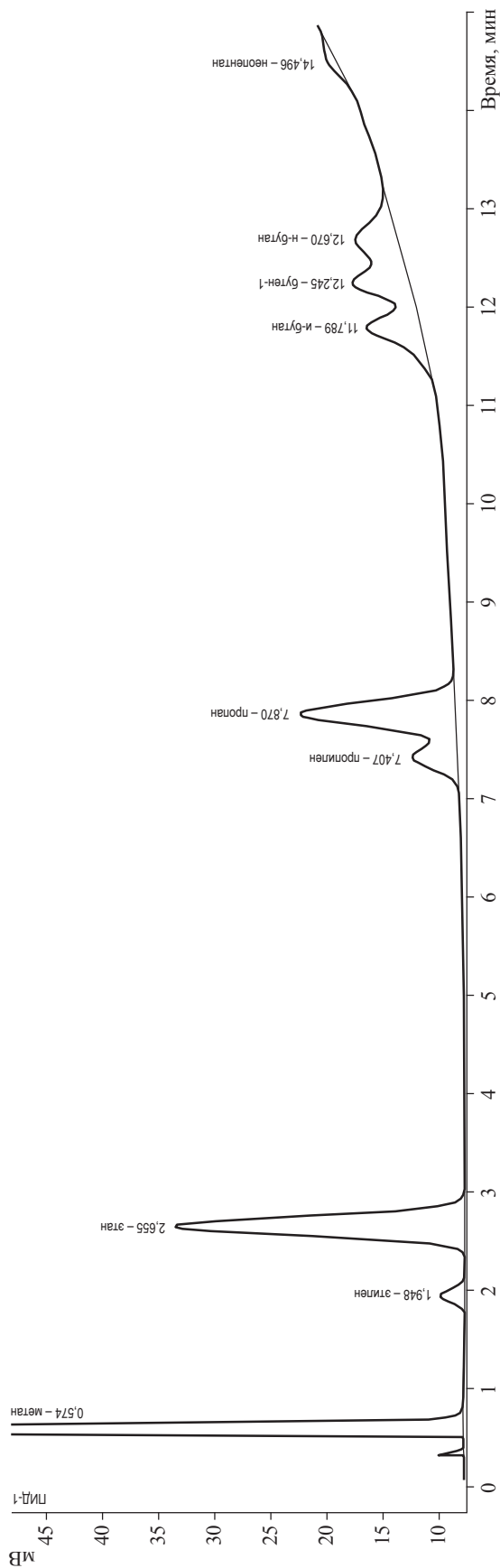


Рис. 3. Хроматограмма углеводородной части ВРГ, полученная на насадочной колонке HayeSep-Q (2 м × 2 мм)

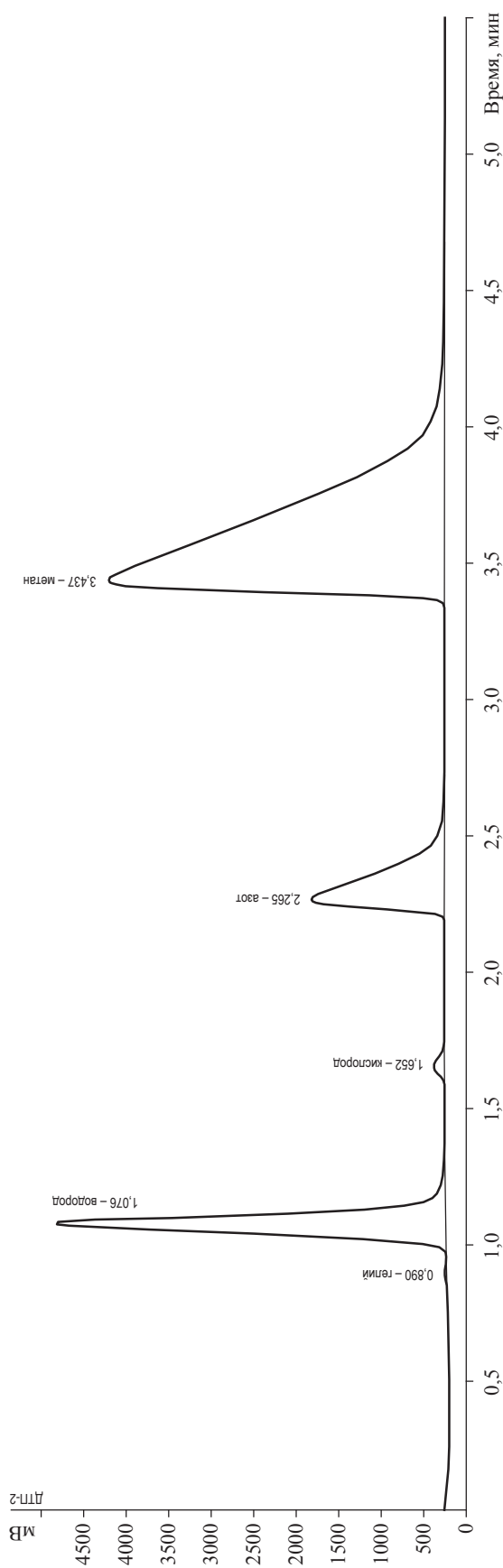


Рис. 4. Хроматограмма ВРГ с высоким содержанием водорода (3,5 %), полученная на насадочной колонке NaX (3 м × 3 мм) в токе аргона

микродоз и капиллярных WCOT<sup>4</sup>-колонок минимального диаметра с высоким коэффициентом деления потоков. Эффективность данного подхода наглядно демонстрирует сравнение хроматограмм углеводородного ряда ВРГ, полученных на капиллярной (рис. 2) и насадочной (рис. 3) колонках.

Видно, что капиллярная колонка делит компоненты качественнее (определяются девять неопределяемых УВ C<sub>5</sub> вместо одного-двух) и быстрее (время выхода н-бутана 6,5 мин против 12,7 мин). Выбор «бензиновой» колонки типа WCOT вместо традиционных для анализа газа PLOT<sup>5</sup>-колонок обусловлено необходимостью анализа углеводородного ряда значительной протяженности (до C<sub>9</sub> и далее в случае присутствия керосиновых фракций), чего PLOT-колонка обеспечить не может. В то же время при определенных условиях (высокий коэффициент деления потоков, сниженная начальная температура анализа, оптимальная скорость потока газа-носителя) 100-метровая WCOT-колонка малого диаметра удовлетворительно делит триплет метан-этилен-этан, что позволяет использовать ее при анализе не только бензина, но и газа. Кроме того, стремящаяся к нулю эффективная доза (в 200 раз меньшая, чем у насадочной колонки) делает возможным применение метрологически прогрессивной концепции единого углеводородного ряда с использованием теоретических мольных коэффициентов чувствительности пламенно-ионизационного детектора, зависящих лишь от числа атомов углерода в молекуле. При этом чувствительность метода за счет большой высоты и малой ширины пиков остается весьма высокой (например, транс-пентен-2 идентифицируется при концентрации 0,00003 %, см. рис. 2).

Насадочные колонки также используются в схеме анализа, но лишь для определения неуглеводородных компонентов. Так, гелий, водород, кислород и азот делятся в токе аргона на колонке с молекулярными ситами NaX (рис. 4), а диоксид углерода определяется на колонке Hayesep-Q в токе гелия. Снятие сигнала

<sup>4</sup> *англ.* WCOT (wall-coated open-tubular) – полая капиллярная колонка со стенками, покрытыми жидкой фазой.

<sup>5</sup> *англ.* PLOT (porous layered open tubular) – капиллярная колонка со стенками, покрытыми пористым сорбентом.

Таблица 2  
Составы водорастворенного воздуха  
при различных температурах насыщения,  
% об. (расчет по данным А.Ю. Намиота [2])

Компонент	Температура, °С			
	0	10	20	30
Азот	61,97	62,91	63,84	64,59
Кислород	34,47	33,83	33,13	32,56
Аргон	1,53	1,50	1,47	1,45
Диоксид углерода	2,02	1,76	1,56	1,41

для неуглеводородной части осуществляется с помощью детектора по теплопроводности.

Проблема купирования атмосферного и водорастворенного воздуха должна быть решена прежде всего за счет исключения всех возможных причин попадания в пробу ВРГ воздуха из атмосферы. В частности, для этого поворотные краны и вентили установки термовакuumной дегазации тщательно проверяются, ведется учет остаточного давления и «мертвых» объемов в системе перед началом дегазации. Это позволяет достаточно точно рассчитать объем атмосферного воздуха, попавшего в пробу ВРГ в процессе разгазирования. Весь прочий кислород и азот вычитают из состава газа уже исходя из пропорций, присущих не атмосферному, а водорастворенному воздуху (табл. 2). Аналогичным образом исходя из растворимости газов в воде корректируют данные о диоксиде углерода. Аргон в таком пересчете можно игнорировать еще на стадии анализа, поскольку он практически весь попадает в пробу из воздуха и целевому определению не подлежит.

Проблему малых объемов пробы решают путем минимизации подводящих линий хроматографа (используются только короткие капилляры без каких-либо фильтров и мертвых объемов) и уменьшения петель-доз до 0,25...0,5 мл, а при объеме газа менее 5 см<sup>3</sup> – методом разбавления дозы 2-кратным объемом атмосферного воздуха, учитываемого в дальнейшем расчете.

\*\*\*

Таким образом, с учетом практического опыта изучения составов ВРГ различного генетического типа разработаны и апробированы методические подходы, обеспечивающие получение достоверных данных при проведении хроматографического анализа ВРГ пластовых вод с почти фоновой газонасыщенностью. На основе результатов методических исследований усовершенствована методика хроматографического анализа составов ВРГ, предполагающая проведение отбора глубинных проб пластовых вод, их термовакuumную дегазацию и определение компонентов газа с порогом обнаружения на уровне 0,5 млн<sup>-1</sup> (для УВ).

### Список литературы

1. Левит А.М. Анализ газа и дегазация при разведке нефтяных, газовых и угольных месторождений / А.М. Левит. – М.: Недра, 1974. – 224 с.
2. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде / А.Ю. Намиот. – М.: Недра, 1991. – 177 с.

## Challenges in studying subsurface samples of poorly gas-saturated fossil water

A.N. Volkov<sup>1</sup>, A.A. Latyshev<sup>1\*</sup>, L.M. Machulin<sup>1</sup>, M.G. Terentyev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ukhta Subsidiary of the Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1A, Sevastopolskaya street, Ukhta, the Komi Republic, 169300, Russian Federation

\* E-mail: a.latyshev@sng.vniigaz.gazprom.ru

**Abstract.** Studying composition of fossil water and associated gas is necessary when oil-gas-bearing capacity of formations is forecasted, or hydrocarbon fields are prospected, or hydrochemical control of deposit development is carried out, or creation of an underground gas storage is substantiated, and its operation is controlled. In this case, among the main sources of information are the subsurface samples of fossil water. To take these samples the special sampling equipment is chosen depending on geological and technological factors. According to the results of laboratory and experimental tests of the subsurface samples, the properties and composition of fossil water and associated gas are studied as the important geochemical data for fulfillment of different field tasks.

This article reveals challenges of methodological and technical provision of low-gas-saturated fossil water testing. Getting representative results of such tests could be troubled with the poor quality of well preparation to subsurface sampling, imperfection of a water degassing technique and negligible amounts of dissolved gas, and methodical specifics of interpretation of associated gas chromatograms.

For conditions of low-gas-saturated water, the authors applied a method of thermal vacuum degassing and suggested a correspondent plant, which supports extraction of representative samples of associated gas from water samples. In course of the chromatographic analysis of the associated gas composition the hydrocarbon part is studied in details with individual determination of  $C_1 \dots C_9$  components (including the unsaturated ones, namely ethylene, propylene, butylene) using 100-meter WCOT column. Besides hydrocarbons, the nonhydrocarbon components, such as nitrogen, oxygen, carbon dioxide, helium, hydrogen, hydrogen sulfide, are determined.

The suggested methodical approach can be recommended for hydrogeochemical monitoring of fossil waters at hydrocarbon fields and underground gas storages.

**Keywords:** subsurface sample, fossil water, water-dissolved gas, chromatographic studies.

#### References

1. LEVIT, A.M. *Analysis of gas and degassing during prospecting surveys of oil, gas and coal fields* [Analiz gaza i degazatsiya pri razvedke neftyanykh, gazovykh i ugolnykh mestorozhdeniy]. Moscow: Nedra, 1974. (Russ.).
2. NAMIOT, A.Yu. *Solvability of gases in water* [Rastvorimost gazov v vode]. Moscow: Nedra, 1991. (Russ.).