



ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ ПО ДАННЫМ ЯМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ И ЕГО СОПОСТАВЛЕНИЕ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ

М.И. Шумскайте¹, А.И. Бурухина^{1,2}, Е.С. Чернова², В.Н. Глинских^{1,2}, Е.А. Фурсенко^{1,2}

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3, Россия,

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия,
e-mail: shumskaitemi@ipgg.sbras.ru

В работе проведен анализ геохимических и ЯМР-характеристик нефтей с ряда месторождений Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Выполнена оценка группового состава исследованных проб по ЯМР-данным и установлена корреляционная связь с результатами геохимического анализа.

Групповой состав; нефть; конденсат; релаксационные характеристики; физико-химические свойства; ядерный магнитный резонанс

GROUP ANALYSIS OF OIL BY NMR RELAXOMETRY DATA AND ITS COMPARISON WITH LIQUID CHROMATOGRAPHY AND IR SPECTROMETRY RESULTS

M.Y. Shumskayte¹, A.I. Burukhina^{1,2}, E.S. Chernova², V.N. Glinskikh^{1,3}, E.A. Fursenko^{1,2}

¹Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Koptuyug Ave., 3, Novosibirsk, 630090, Russia,

²Novosibirsk State University, Pirogova Str., 1, Novosibirsk, 630090, Russia,

e-mail: shumskaitemi@ipgg.sbras.ru

The paper deals with analysis of the geochemical and NMR characteristics of oils from a number of fields in the West Siberian oil and gas province. The group composition of the studied samples was estimated by NMR data. The correlation with the results of geochemical analysis was established.

Group analysis; petroleum; relaxation characteristics; physical and chemical properties; nuclear magnetic resonance

ВВЕДЕНИЕ

Геохимия углеводородных (УВ) флюидов является важным направлением исследования геологии и нефтегазоносности осадочных бассейнов. Физико-химические свойства нефтей и конденсатов непосредственно связаны с условиями их образования, материнским органическим веществом, процессами вторичного преобразования и условиями нахождения в залежах. Информация о составе и свойствах УВ флюидов используется при планировании направлений поиска и разведки, проектировании

и организации их рациональной добычи, транспорта, хранения и переработки. Однако, в связи с большой время- и трудозатратностью стандартных лабораторных геохимических исследований, необходимо искать новые методы и подходы к определению свойств и состава жидких УВ. Сегодня одним из таких методов является ЯМР-релаксометрия [Коатес и др., 2001; Тураханов и др., 2017; Freedman, Heaton, 2004; Korb et al., 2015, Шумскайте и др., 2019].

В работе представлены результаты комплексного физико-химического исследования УВ флюидов, включающие определение физико-химических свойств, фракционного и группового химического состава стандартными методиками лабораторного анализа и методом ЯМР-релаксометрии. Цель работы – развитие лабораторного метода ЯМР-релаксометрии и расширение области его применения для изучения физико-химических свойств и состава жидких УВ флюидов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Стандартные аналитические исследования физико-химических свойств нефтей и конденсатов коллекции (плотность, вязкость, фракционный и групповой состав) проведены в соответствии с ГОСТами и современными мировыми методиками их изучения [Современные методы..., 1984; Yang et al., 2017]. Измерение плотности осуществляется вибрационным методом с помощью прибора ВИП-2МР, сертифицированного по ГОСТ [ГОСТ Р 57037-2016]. Определение кинематической вязкости производится с помощью вискозиметров Пинкевича при температурах 20 и 60 °С [ГОСТ 33-2000]. Фракционный состав и температура начала кипения нефтей, а также фракции, выкипающие выше и ниже 200 °С, получены простой атмосферной перегонкой с однократным испарением на аппарате для определения фракционного состава нефтепродуктов ПЭ-7510 [ГОСТ 2177-99]. Определение группового состава нефтей и конденсатов включает в себя сочетание метода адсорбционной жидкостной хроматографии с предварительным осаждением асфальтенов для фракций нефтей, выкипающих при температуре выше 200 °С, и инфракрасной спектроскопии для фракций, выкипающих ниже 200 °С [Современные методы..., 1984].

ЯМР-измерения проводятся на релаксometре «МСТ-05» с рабочей частотой 2,2 МГц и индукцией магнитного поля 55 мТл при температуре 25, 40 и 60 °С для выявления зависимости ЯМР-характеристик от температуры [Муравьев, Доломанский, 2010; Шумскайте, Глинских, 2016]. Начальная амплитуда регистрируемого ЯМР-сигнала пропорциональна числу поляризованных ядер водорода и соответствует общему водородосодержанию (НI) образца. Погрешность оценки НI определяется временем намагничивания (поляризации) и временем между импульсами и не превышает 3 % [Коатес и др., 2001; Джафаров и др., 2002].

Возможность изучения и типизации пластовых флюидов методом ЯМР-релаксометрии обусловлена тем, что разные группы органических соединений (в случае нефтей это смолы, асфальтены, насыщенные и ароматические углеводороды) имеют разную молекулярную подвижность и, следовательно, их времена поперечной релаксации (T_2) отличаются: чем больше подвижность молекул, тем большими временами T_2 характеризуется флюид. Так, для смол и асфальтенов релаксационные процессы затухают быстро – времена T_2 короткие, для насыщенных и ароматических углеводородов – наоборот.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДОВАННЫХ ПРОБ

В качестве объектов исследования выбраны нефти (18 проб) и конденсаты (2 пробы), отобранные из залежей юрско-меловых отложений месторождений Ямальской, Гыданской, Фроловской, Пур-Тазовской и Надым-Пурской НГО. Отбор проб проводился на устьях поисковых и разведочных скважин с диапазона глубин от 1964–1717 м для залежей танопчинской свиты (K₁) до 3213–3224 м для залежей тюменской свиты (J₂). Изучаемая коллекция составлялась таким образом, чтобы выборка проб была репрезентативной: с точки зрения географического положения мест отбора, количества проб и их физико-химических характеристик.

Далее приведена физико-химическая характеристика проб коллекции (табл. 1). По значениям плотности, в соответствии с классификацией [Методические рекомендации..., 2016], можно выделить: особо легкие нефти (№ 8, 10, 13, 14, 19), легкие (№ 11, 15, 20), средние (№ 1, 3, 4, 6, 9), тяжелую (№ 16) и битуминозные (№ 2, 5, 7, 12). Конденсаты коллекции закономерно относятся к особо легким УВ флюидам (№ 17, 18).

Таблица 1

Физико-химическая характеристика проб коллекции

№ пробы	Месторождение	Интервал отбора, м	Проба	Плотность, г/см ³	Вязкость динамическая, МПа·с (при 20°С)	Групповой состав на нефть (конденсат), %		
						Углеводороды		Смолы+асфальтены
						Насыщенные	Ароматические	
1	Новопортовское	1970 - 1976	нефть	0,8656	15,77	67,54	19,59	12,87
2	Бованенковское	3341 - 3370	нефть	0,9208	-	71,81	15,55	12,65
3	Новопортовское	1876 - 1884	нефть	0,8680	8,06	72,78	22,92	4,31
4	Новопортовское	2054 - 2069	нефть	0,8574	10,43	67,80	26,08	6,13
5	Геофизическое	1830 - 1837	нефть	0,9089	21,02	56,48	33,75	9,77
6	Восточно-Мессояхское	2208 - 2214	нефть	0,8636	4,09	68,48	23,42	8,10
7	Ванкорское	1673 - 1680	нефть	0,9054	66,25	59,95	24,49	15,56
8	Сальмское	2794 - 2830	нефть	0,8153	3,11	77,67	19,40	2,93
9	Правдинское	2785 - 2945	нефть	0,8632	6,51	49,81	37,08	13,11
10	Заполярье	2816 - 2828	нефть	0,8184	2,28	72,77	16,68	10,55
11	Правдинское	2820 - 2832	нефть	0,8331	5,03	92,99	5,70	1,31
12	Русское	-	нефть	0,9365	-	43,76	39,94	16,30
13	Ямбургское	2847 - 2851	нефть	0,8158	3,25	79,21	18,28	2,52
14	Западно-Тамбейское	2671-2677	нефть	0,7886	1,45	80,82	17,61	1,57
15	Сузунское	2645 - 2653	нефть	0,8307	6,73	80,04	15,53	4,42
16	Восточно-Мессояхское	2236 - 2245	нефть	0,8809	7,59	72,65	21,12	6,23
17	Салмановское	2735 - 2740	конденсат	0,7751	0,92	80,61	19,16	0,24
18	Салмановское	1694 - 1717	конденсат	0,7488	0,65	99,56	0,10	0,34
19	Етыпурское	3213 - 3224	нефть	0,8065	2,02	70,29	25,99	3,72
20	Ваньеганское	2657 - 2668	нефть	0,8388	1,97	56,06	33,98	9,96

В соответствии с классификацией УВ флюидов по значению динамической вязкости [Методические рекомендации..., 2016], нефти и конденсаты особо легкого типа характеризуются незначительной динамической вязкостью (№ 8, 10, 13, 14, 17, 18, 19). К этому же типу относятся еще две пробы нефтей – одна легкая (№ 20) и одна средняя (№ 6). Маловязкими, в свою очередь, являются две нефти средней плотности (№ 3, 9), две легкие нефти (№ 11, 15) и одна тяжелая (№ 16), повышенной

вязкости – две средние нефти (№ 1, 4) и одна битуминозная (№ 5). К типу высоковязких нефтей относятся три битуминозные пробы коллекции (№ 2, 7, 12).

Фракционный состав закономерно различается для нефтей и конденсатов коллекции. Содержание фракции, выкипающей после 200°C, меняется от 5 % у самого легкого конденсата коллекции (№ 8) до приблизительно 100 % у битуминозных нефтей (№ 2, 5, 7, 12), для которых провести фракционную разгонку при атмосферном давлении не представляется возможным.

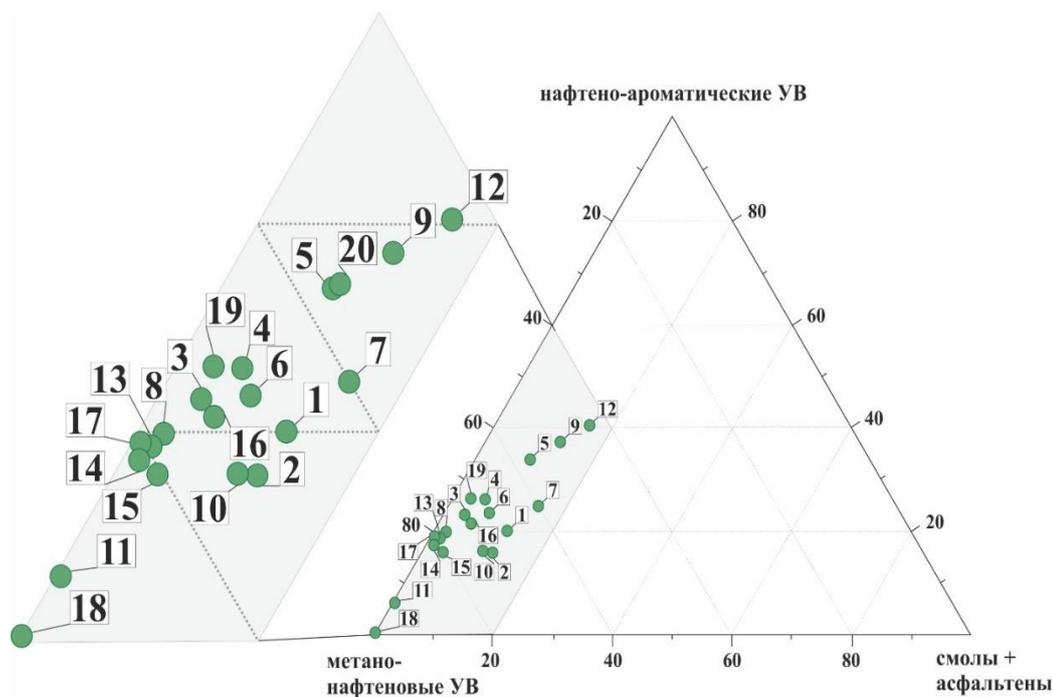


Рис. 1. Распределение углеводородных и смолисто-асфальтеновых фракций в исследованных нефтях и конденсатах согласно данным жидкостной хроматографии

Групповой состав исследованных проб варьируется в широком диапазоне (рис. 1). Содержание насыщенных УВ меняется от 99,6 % для самого легкого конденсата до 43,8 % для самой тяжелой нефти коллекции.

В особо легких нефтях преобладают насыщенные УВ (70,3–80,8 %), содержание нафтено-ароматической фракции в несколько раз ниже (15,5–19,4 %), а смолисто-асфальтовых компонентов – менее 5 %. Пробы № 17 и 15 находятся в той же области на тригонограмме группового состава (рис. 1) и, соответственно, имеют близкий групповой состав. Нефти № 3, 4, 6, 16 и 19 характеризуются похожими закономерностями в распределении фракций группового состава, за исключением относительно повышенного содержания смолисто-асфальтовых (3,7–8,1 %) и нафтено-ароматических соединений (21,1–26,1 %) на фоне несколько пониженного содержания насыщенных УВ (67,8–72,8 %).

Для битуминозных нефтей коллекции (№ 2, 5, 7, 12), одной нефти средней плотности (№ 9) и одной легкой (№ 20) содержание насыщенных УВ в среднем ниже (43,7–71,8 %), а содержание ароматических и смолисто-асфальтовых компонентов варьируется от почти равного содержания – 15,6 и 12,7 %, соответственно, до значительного преобладания ароматической фракции – 34,0 и 10,0 %.

Нефть № 11 и конденсат № 18 отличаются следовыми концентрациями смол и асфальтенов (0,3–1,3 %), очень низкими – ароматических соединений (0,1–5,7 %) и самыми высокими концентрациями насыщенных УВ (93,0–99,6 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЙ

Для оценки группового состава по ЯМР-данным используется разделение спектра на интервалы T_2 , характерные для каждой структурной группы исследуемой пробы (рис. 2). Для изученной коллекции нефтей при 25 °С времена поперечной релаксации смолисто-асфальтеновых соединений составляют 20–40 мс, ароматической фракции – 500–800 мс, насыщенных УВ – >1000 мс.

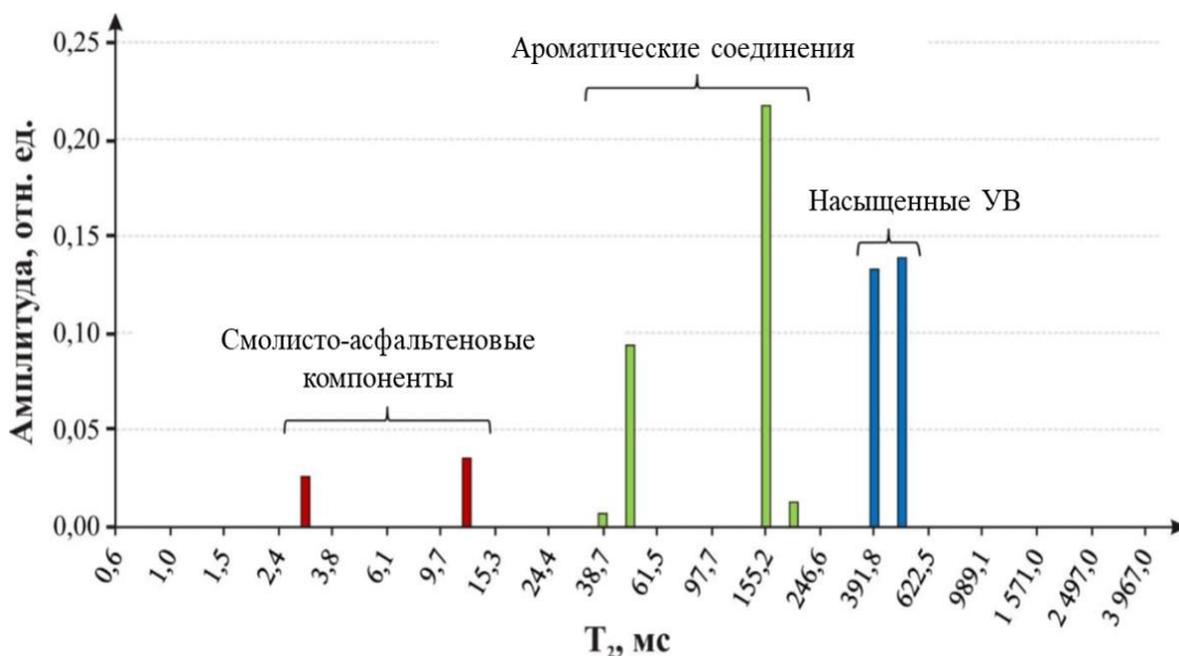


Рис. 2. Выделение групп соединений в составе нефтей и конденсатов на спектре времен поперечной релаксации (на примере пробы № 9)

Определенный по ЯМР-данным групповой состав проб исследуемой нефти и ее фракций согласуется с результатами жидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии, расхождение при температуре 25 °С составляет менее 5 %. В табл. 2 для наглядности приведены результаты для некоторых образцов. Для углеводородных фракций также наблюдается хорошее согласование ЯМР-оценок с результатами физико-химических методов, принятых для определения группового состава нефтей и конденсатов. Однако относительное содержание смолисто-асфальтеновых соединений определяется с большей точностью, чем соотношение между насыщенными и ароматическими фракциями. Это связано с тем, что спектры времен поперечной релаксации углеводородных групп перекрываются, в результате чего возникает погрешность в определении их относительного содержания в пробе.

Для выявления зависимости ЯМР-характеристик от температуры проведены измерения при температуре 40 и 60 °С. При этом с увеличением температуры спектры T_2 смещаются в область больших

времен релаксации. Повышение температуры, т. е. сообщение молекулам дополнительной тепловой энергии, приводит к увеличению молекулярной подвижности флюида – процессы релаксации становятся более длительными. При этом наибольшее смещение спектра T_2 наблюдается при нагревании от 20 до 40°C, при последующем нагревании проб до 60°C смещение спектра значительно меньше (рис. 3, табл. 3). Вероятно, это связано с тем, что при нагревании до 40°C увеличивается подвижность углеводородных соединений, которая приводит к существенному смещению спектров времен поперечной релаксации. При дальнейшем же нагревании до 60°C постепенно начинает увеличиваться подвижность смолисто-асфальтеновых соединений, что также сопровождается смещением спектров, но незначительным.

Таблица 2

Групповой состав образцов неразогнанной нефти, определенный по данным ЯМР и физико-химического анализа

№ пробы	Групповой состав на нефть (конденсат), %					
	Насыщенные УВ		Ароматические соединения		Смолы+асфальтены	
	Анализ		Анализ		Анализ	
	ЯМР	Химический	ЯМР	Химический	ЯМР	Химический
1	67,99	67,54	17,34	19,59	14,66	12,87
2	71,36	71,81	15,05	15,55	13,58	12,65
4	73,94	67,80	19,66	26,08	6,39	6,13
5	59,26	56,48	30,43	33,75	10,30	9,77
7	48,52	59,95	32,92	24,49	18,56	15,56
8	76,30	77,67	20,45	19,40	3,26	2,93
12	49,38	43,76	38,60	39,94	12,02	16,30
15	84,84	80,04	10,05	15,53	5,11	4,42
16	82,38	72,65	41,55	21,12	4,32	6,23
19	77,13	70,29	19,44	25,99	3,43	3,72
20	54,87	56,06	35,46	33,98	9,67	9,96

Таблица 3

Сравнение данных группового состава полученных методом ЯМР при разной температуре (на примере пробы № 5)

№	Смолисто-асфальтеновые соединения, % на нефть		Ароматические соединения, % на нефть		Насыщенные углеводороды, % на нефть	
	ЯМР	Физико-химический анализ	ЯМР	Физико-химический анализ	ЯМР	Физико-химический анализ
20°C	10,3	9,8	30,4	33,7	59,3	56,5
40°C	3,2		19,0		77,8	
60°C	2,8		15,5		81,7	

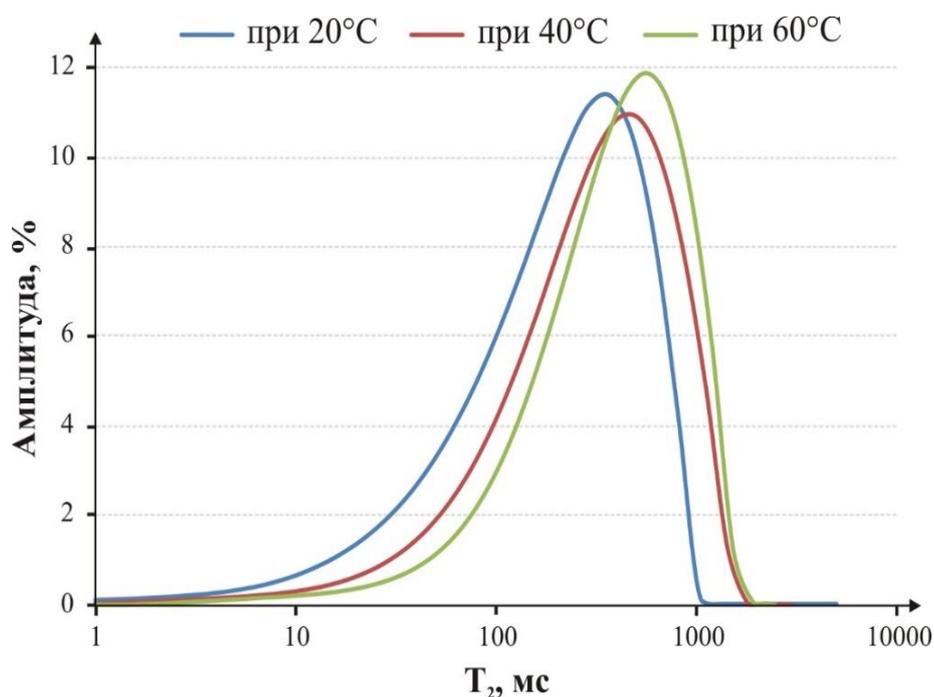


Рис. 3. Спектры времен поперечной релаксации нефтей и конденсатов при разной температуре (на примере пробы № 1)

Итак, установлено, что с увеличением температуры исследуемых проб значительно возрастает погрешность определения группового состава по ЯМР-данным. Это происходит из-за влияния на пробу дополнительной тепловой энергии, что, по-видимому, приводит к тому, что часть смолисто-асфальтеновых компонентов получает свойства, близкие ароматическим соединениям и, соответственно, интерпретируется как последние, а часть ароматической фракции по своим параметрам в свою очередь «переходит» в группу насыщенных УВ. Таким образом, при росте температуры изучаемого флюида уменьшается оцененное количество смолисто-асфальтеновых и ароматических соединений, тогда как количество насыщенных УВ увеличивается. Следует отметить, что для более вязкой нефти изменения в групповом составе менее существенны по сравнению с нефтью меньшей вязкости. Аналогичные изменения в групповом составе характерны и для тяжелых фракций нефтей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные ЯМР-исследования позволили выполнить оценку группового состава нефтей разной вязкости и их фракций, которая согласуется с данными стандартных физико-химических исследований. Установлено, что с повышением температуры, за счет сообщения пробе дополнительной тепловой энергии, наиболее легкие компоненты смолисто-асфальтеновой фракции интерпретируются как часть ароматических соединений, а часть ароматических соединений, в свою очередь, – как насыщенные углеводороды, вследствие чего содержание последних в оценке увеличивается. При этом наибольшие изменения времен поперечной релаксации и, соответственно, ошибки в оценке группового состава нефтей

и конденсатов характерны для перехода от 20 к 40 °С. При дальнейшем нагревании образца до 60 °С изменения не такие значительные.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-35-00112.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 2177-99.** Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – 24 с.
- ГОСТ 33-2000.** Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. – М.: Изд-во стандартов, 2008. – 20 с.
- ГОСТ Р 57037-2016.** Нефтепродукты. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API цифровым плотномером. – М.: Стандартинформ, 2016. – 14 с.
- Джафаров И.С., Сынгаевский П.Е., Хафизов С.Ф.** Применение метода ядерного магнитного резонанса для характеристики состава и распределения пластовых флюидов. – М.: Химия, 2002. – 439 с.
- Коатес Дж.Р., Хиао Л.Ч., Праммер М.Д.** Каротаж ЯМР. Принципы и применение. – Хьюстон: Халлибуртон Энерджи Сервисез, 2001. – 342 с.
- Методические** рекомендации по применению классификации запасов и ресурсов нефти и горючих газов. Распоряжение Минприроды России. – М.: Минприроды России, 2016. – 32 с.
- Муравьев Л.А., Долманский Ю.К.** Программное обеспечение ЯМР-релаксометра // Уральский геофизический вестник. – 2010. – № 1 (16). – С. 33–39.
- Современные** методы исследования нефтей: справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомолова и др. – Л.: Наука, 1984. – 431 с.
- Тураханов А.Х., Глинских В.Н., Каширцев В.А., Фурсенко Е.А., Шумскайте М.Й.** Применение ядерного магнитного резонанса – релаксометрии для экспресс-исследования реологических свойств и группового состава нефти и конденсата // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2017. – Т. 12, № 3. – 15 с.
- Шумскайте М.Й., Глинских В.Н.** Экспериментальное исследование зависимости ЯМР-характеристик от удельной поверхности и удельного электрического сопротивления песчано-алеврито-глинистых образцов // Геология и геофизика. – 2016. – Т. 57, № 10. – С. 1911–1918.
- Шумскайте М.Й., Глинских В.Н., Бурухина А.И., Фурсенко Е.А., Чернова Е.С.** Определение физико-химических свойств пластовых флюидов и их типизация по данным метода ЯМР-релаксометрии (аналитический обзор) // Каротажник. – 2019. – № 3 (297). – С. 117–133.
- Freedman R., Heaton N.** Fluid characterization using nuclear magnetic resonance logging // Petrophysics. – 2004. – Vol. 45. – P. 241–250.
- Korb J., Vorapalawut N., Nicot B., Bryant R.** Relation and correlation between NMR relaxation times, diffusion coefficients, and viscosity of heavy crude oils // The Journal of Physical Chemistry. – 2015. – Vol. 119 (43). – P. 24439–24446.
- Yang C., Brown C. E., Hollebhone B., Yang Z., Lambert P., Feildhouse B., Landriault M., Wang Z.** Chemical fingerprints of crude oils and petroleum products. – Canada: Environ, 2017. – 465 p.

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

ШУМСКАЙТЕ Мария Йоновна – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории многомасштабной геофизики ИНГГ СО РАН. Область научных интересов: ядерный магнитный резонанс, петрофизические параметры пород-коллекторов, физико-химические свойства пластовых флюидов, газовые гидраты.

БУРУХИНА Александра Ильинична – магистрант 2-го года обучения, инженер лаборатории нефти и газа ИНГГ СО РАН. Область научных интересов: геология и геохимия нефти и газа, биогеохимия, методы исследования нефтей и органического вещества.

ЧЕРНОВА Елена Сергеевна – магистрант 1-го года обучения. Область научных интересов: пластовые флюиды, физико-химические свойства и групповой состав углеводородов, ядерно-магнитный резонанс, релаксационные характеристики.

ГЛИНСКИХ Вячеслав Николаевич – доктор физико-математических наук, чл.-корр. РАН, заведующий лабораторией многомасштабной геофизики ИНГГ СО РАН. Область научных интересов: численные методы решений прямых и обратных задач электродинамики.

ФУРСЕНКО Елена Анатольевна – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории нефти и газа ИНГГ СО РАН. Область научных интересов: геология и геохимия нефти и газа, биогеохимия, методы исследования нефтей и органического вещества