

# ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ НЕФТЕХИМИИ

*В настоящей работе был проведен газохроматографический анализ с масс-спектрометрическим детектированием образцов скважинного материала месторождений АО «Оренбургнефть», отобранных с 24 скважин, работающих на один горизонт, с целью выявления латеральных закономерностей изменения индивидуальных молекулярных параметров пластового флюида и оценки возможности их применения для отдельного учета скважинной продукции. Полученные результаты демонстрируют удовлетворительное совпадение данных содержания выбранных геохимических маркеров в рамках одного горизонта с разных скважин, а также наличие заметных различий между горизонтами, что может служить основой для идентификации нефтей и свидетельствует о возможности использования выбранных диагностических соотношений для идентификации пластов.*

**Ключевые слова:** компоненты нефти, хроматограмма, геохимические маркеры, нефтяные месторождения.



**Яценко В.М.**  
Заместитель начальника управления геолого-гидродинамического моделирования и экспертизы ПАО «НК Роснефть»  
v\_yatsenko@rosneft.ru



**Булгаков С.А.**  
Начальник управления разработки месторождений Волго-Уральской НГП ООО «СамараНИПИнефть»  
BulgakovSA@samnipi.rosneft.ru



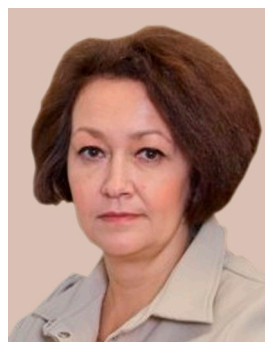
**Тягаев Е.О.**  
Главный специалист Бюро ГИП разработки месторождений Волго-Уральской НГП ООО «СамараНИПИнефть»  
tyagayev@samnipi.rosneft.ru



**Платонов И.А.**  
 Декан физического факультета, зав. кафедрой химии «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»  
 pia@ssau.ru



**Колисниченко И.Н.**  
 Доцент кафедры химии «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»  
 irniks@mail.ru



**Муханова И.М.**  
 Доцент кафедры химии «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»  
 tim042004@mail.ru



**Маринин И.А.**  
 Заместитель директора ООО «ИТЦ СамараНИПИнефть»  
 im-snk@yandex.ru

В последние десятилетия с целью увеличения эффективности разработки многопластовых месторождений, всё больше и больше применяются технологии совместной эксплуатации нескольких пластов/объектов одной скважины. Поскольку эксплуатации нескольких пластов/объектов одной скважиной является экономически более привлекательной. При таком подходе основной проблемой становится контроль разработки отдельных пластов и определение соотношения количества добываемой продукции каждого из них. Несмотря на общее сходство состава нефтей, каждое месторождение обладает уникальным соотношением компонентов, поскольку исходная биомасса, состав вмещающих пород и условия формирования пластов не идентичны.

Исследования качественного и количественного состава нефтей из реперных скважин, работающих на один пласт, позволяют определить характеристические соотношения между определенными устойчивыми к деградации компонентами, так называемыми геохимическими маркерами, и впоследствии достоверно определить вклад каждого пласта в общую добычу совместно добывающих скважин, работающих с несколькими перфорированными пластами.

#### Введение

Продукты термokatалитических превращений органического вещества во вмещающих отложениях имеют уникальный состав и зависят от таких факторов, как температура, давление и состав окружающих осадочных пород [1]. По этой причине каждый тип нефти имеет свой уникальный состав и соответственно набор геохимических маркеров [2,3].

В работе [4] была предпринята попытка использовать газохроматографический метод для разделения продукции скважин, эксплуатирующих многопластовые месторождения. С этой целью была проведена анализ светлых нефтей на хроматографе «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором. Идентификацию компонентов проводили с использованием в качестве стандартов чистых углеводородов и индексов удерживания. В качестве параметров, описывающих нефть, были выбраны отношение пристан/фитан, коэффициент нечетности и другие соотношения. Эти соотношения рассчитывались для фракции  $C_{10}$ - $C_{20}$  с температурой кипения 174-345°C. Однако данный подход оказался неприменимым для решения поставленной задачи по причине выбора неподходящего аппарата для данной задачи фракции и несоответствующего аппаратного оформления.

В работе [5] сообщается о проведенном исследовании информативных соотношений геохимических маркеров. Для этого методом хроматомасспектрометрии были исследованы образцы нефти, добытые в различных регионах мира. Сравнение полученных данных позволило определить наличие четких различий в содержании стеранов и гопанов. Данные соединения соответствуют фракции  $C_{20}$ - $C_{35}$  с температурой выкипания 340-500°C. Согласно работе [2] массив данных по содержанию геохимических маркеров в различных образцах подвергается статистической обработке, в результате чего выявляются, так называемые, диагностические или информативные соотношения – стабильные соотношения компонентов нефти, позволяющие сопоставить исследуемый образец с источ-

ником добычи нефти. Кроме того, в работе [3] описан подход использования диагностических соотношений для количественного определения доли каждой нефти в смеси при помощи «звездных диаграмм». Для однозначного определения в работе использовалось 12 диагностических соотношений.

В [6, 7] представлена методика подготовки пробы к газохроматографическому анализу, включающая в себя выделение парафино-нафтеновой фракции и ее дальнейший анализ с использованием хроматомасспектрометрии. Анализ проводили на колонке с фазой CPB-5 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. В качестве газа-носителя использовали гелий, температура испарителя 250 °С и программируемым нагревом термостата с начальной температурой 80°С и конечной 280°С с последующей выдержкой для полной очистки колонки.

Поскольку перечисленные в работах [1-3, 5-7] геохимические маркеры находятся во фракции нефти выкипающей в интервале 320-500°С, с целью очистки образца было принято решение о проведении вакуумной разгонки исследуемых образцов, а затем их дополнительной очистке методом жидкостно-адсорбционной хроматографии.

#### Экспериментальная часть

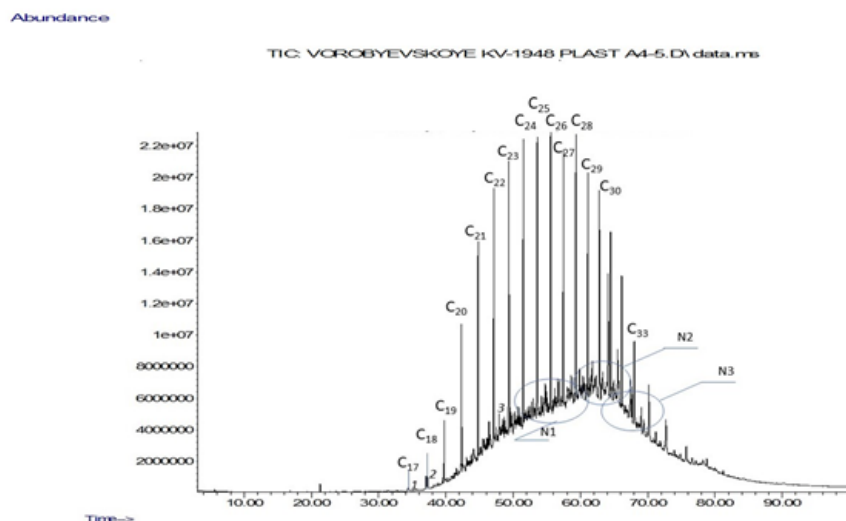
В настоящей работе был проведен газохроматографический анализ с масспектрометрическим детектированием образцов скважинного материала месторождений АО «Оренбургнефть», отобранных с 24 реперных скважин Воробьевского (№ 1901, 1904, 1906, 1907, 1926, 1937, 1948), Новосибирского (№104, 107, 111,

116, 119), Казыгашевского (№ 71, 707, 708), Западно-Долговского (№ 449, 457, 4446, 4449, 4459, 5018, 5026, 6021, 6022) месторождений с целью выявления латеральных закономерностей изменения индивидуальных молекулярных параметров пластового флюида и оценки возможности их применения для раздельного учета скважинной продукции. В качестве реперных были выбраны скважины, работающие на один горизонт для сопоставления состава одного пласта в разных точках и сравнения составов пластов между собой.

Газохроматографический анализ проводили с использованием хроматографа Agilent 6890, детектирование осуществляли с помощью масспектрометрического детектора Agilent 5975С, для идентификации компонентов использовали библиотеку NIST11.

#### Обсуждение результатов

На **рис. 1** представлена типовая хроматограмма полного разделения компонентов пробы. Как видно из представленных данных профиль соответствует литературным данным, пики максимальной интенсивности соответствуют углеводородам линейного строения, характеристические пики 1, 2 – соответствуют компонентам изопреноидным углеводородам (пристан, фитан), группы характеристических пиков (3, N1-3) соответствуют группам гопанов и стеранов. Основные обнаруженные характеристические группы соответствуют известным из литературы данным [8]. В качестве диагностически значимых выбраны следующие характеристические группы компонентов: изопреноидные углеводороды, гопаны, стераны.



**Рис.1.**

Типовая хроматограмма разделения компонентов пробы, на примере фракции 320-500°С для пробы, отобранной с Воробьевского месторождения, скважина 1948, пласт А4:С17..Сп – нормальные углеводороды; 1, 2 – изопреноидные; 3, группы N1-Nn – характеристические группы гопанов и стеранов.

Для решения поставленной задачи были выполнены следующие операции:

1. Из массива идентифицированных соединений были выделены устойчивые к деградации компоненты и определены их количественные соотношения по каждому пласту, исходя из величин пиков.

2. Проведена статистическая обработка результатов, на основании которой были выбраны стабильные соотношения, имеющие наиболее равномерное распределение по пласту (среднеквадратичное отклонение (СКО) не превышает 15% )

3. Среди выбранных стабильных соотношений были выявлены характеристические соотношения, имеющие заметные различия между пластами (СКО не менее 50%) и позволяющие идентифицировать пласт.

4. Таким образом, из множества компонентов пробы нефти были отобраны стабильные зависимости и соотношения, которые являются уникальным диагностическим маркером. Критериями для выбора характеристических соотношений служат с одной стороны равномерное распределение значений диагностических соотношений внутри пласта, а с другой – заметные отличия этих же соотношений между пластами.

В **табл. 1** представлены результаты оценки наиболее стабильных диагностических соотношений геохимических маркеров, для разных пластов, количественные характеристики представлены как среднее арифметическое при  $n=3$ , среднеквадратичное отклонение от среднего (ГОСТ Р 8.736-2011) для выборки по скважине не превышает 7%, для выборки по пласту пред-

ставлено в таблице (СКО<sub>n</sub>,%). Цифры, обозначающие соотношения, соответствуют номерам индивидуальных компонентов. Для пластов А0 и Д0+Д1 (было представлено только по одному образцу, так как по ограниченной выборке нельзя сделать определить СКО, столбец с данной информацией в таблице отсутствует.

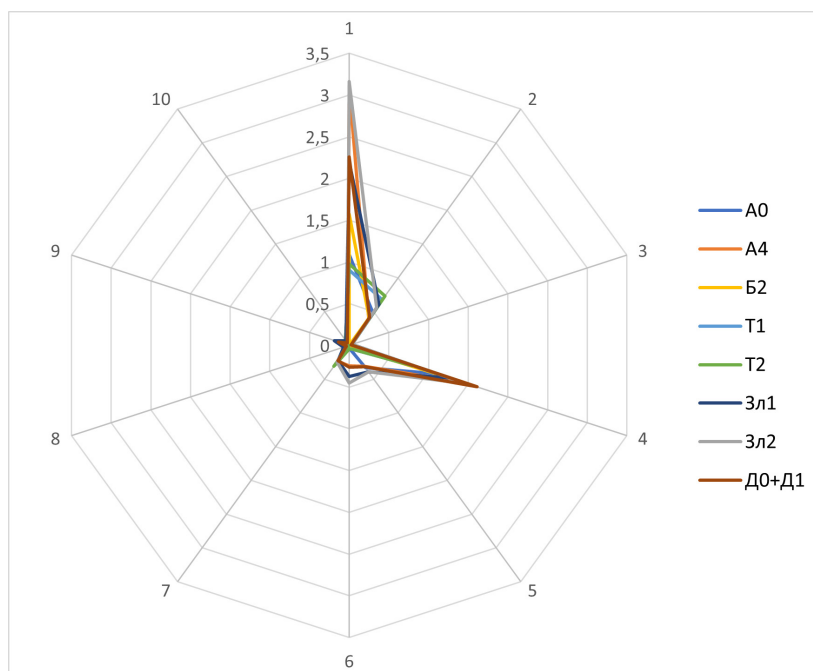
Для дальнейшего анализа были выделены как характеристические 10 диагностических соотношений, обеспечивающих наибольшую сходимость внутри пласта (СКО  $\rightarrow 0$ ), и максимальное отклонение между пластами (СКО  $\rightarrow 100$ ).

Выявленные закономерности графически проиллюстрированы на **рис. 2**, где представлены звездные диаграммы диагностических соотношений по индивидуальным пластам.

Как видно из рисунка, представленные диаграммы демонстрируют индивидуальный профиль каждого пласта и их отличия друг от друга. Определенные соотношения показывают схожие профили, поскольку в рамках работы рассматриваются близко расположенные горизонты, однако имеются характерные отличия, которые позволяют определять принадлежность нефтей к тому или иному пласту.

По своим характеристикам пласт А0 очень близок к пласту А4, но их можно отличить по соотношению 1/2. Характеристическими для пласта А0 можно указать соотношения 12/10, 9/10, для пласта А4 – 1/2, 6/10, 7/10, 8/10, 16/10. В качестве характеристических для пласта Б2 можно выбрать соотношения 12/10, 6/10, 7/10, 13/10, 14/10, для пласта Д0+Д1 – 1/2, 2/4, 16/10.

Характеристическими для пласта Т2 являются 3/4, 12/10, 13/10, 14/10, для пласта Т1 3/10,



**Рис. 2.** Звездные диаграммы по диагностическим соотношениям в среднем по пластам: 1-1/2, 2-11//10, 3-7//10, 4-3//4, 5-13//10, 6-14//10, 7-9//10, 8-15//10, 9-16//10, 10-6//10.

**Таблица 1.** Значения диагностических соотношений геохимических маркеров в среднем по пласту для разных пластов с указанием среднекварцчатичного отклонения внутри одного пласта и между различными пластами

Диагностические соотношения	Средние относительные значения диагностических геохимических маркеров														СКО, %		
	А0		А4		Б2		Т1		Т2		Зл1		Зл2			Д0+Д1	
	Среднее по пласту	СКО, %	Среднее по пласту	СКО, %	Среднее по пласту	СКО, %	Среднее по пласту	СКО, %	Среднее по пласту	СКО, %	Среднее по пласту	СКО, %	Среднее по пласту	СКО, %		Среднее по пласту	СКО, %
1/2	1,086	23,6	3,087	23,6	1,573	15,2	0,904	6,1	0,979	5,7	2,196	20,7	3,161	31,47	2,256	91,2	
11/10	0,482	3,6	0,397	3,6	0,406	5,73	0,678	4,5	0,730	3,2	0,607	5,8	0,561	3,61	0,417	12,9	
7/10	0,027	0,2	0,024	0,2	0,002	0,07	0,035	0,2	0,036	0,4	0,036	0,3	0,033	1,41	0,025	1,1	
3/4	1,099	8,5	1,432	8,5	1,410	18,17	0,705	4,7	0,797	7,3	1,259	14,3	1,471	11,81	1,610	32,9	
13/10	0,329	5,1	0,309	5,1	0,027	0,49	0,052	0,4	0,053	0,6	0,391	4,1	0,394	2,69	0,318	16,1	
14/10	0,034	2,6	0,243	2,6	0,022	0,14	0,037	0,3	0,042	0,5	0,372	8,6	0,450	2,62	0,264	17,2	
9/10	0,097	2,2	0,234	2,2	0,235	1,91	0,294	2	0,312	2	0,224	6	0,245	2,33	0,228	6,4	
15/10	0,336	4	0,293	4	0,026	0,42	0,537	3,6	0,556	6,5	0,310	16	0,450	2,62	0,338	16,8	
16/10	0,004	2,5	0,039	2,5	0,002	0,02	0,030	3,8	0,077	4,1	0,188	8,4	0,096	1,69	0,133	6,5	
6/10	0,048	0,4	0,033	0,4	0,004	0,07	0,076	0,5	0,078	0,9	0,068	0,7	0,038	0,21	0,036	2,5	
5/10	0,003	0,6	0,032	0,6	0,003	0,07	0,004	0,1	0,003	0,1	0,044	1,5	0,017	0	0,031	1,7	
12/10	0,005	0,3	0,028	0,3	0,055	0,21	0,002	0,1	0,024	0,3	0,014	0,5	0,018	0,85	0,034	1,7	
8/10	0,006	0,7	0,035	0,7	0,004	0,14	0,008	0,1	0,008	0,1	0,068	1,3	0,037	0	0,034	2,3	
4/10	1,563	61,1	0,753	61,1	0,945	4,95	1,987	13,4	2,078	12,4	2,973	133,2	1,897	18,31	0,933	74,9	
2/10	0,237	15,2	0,127	15,2	0,140	3,68	0,337	2,3	0,346	2,8	0,617	27,7	0,367	22,77	0,351	15,5	
1/10	0,257	50,1	0,417	50,1	0,300	15,41	0,341	2,3	0,367	3,5	1,409	75,2	1,196	83,44	0,793	44,7	
3/10	1,717	95,5	1,097	95,5	1,337	24,11	1,568	10,5	1,708	10,3	3,972	169,6	2,801	49,29	1,502	95,4	
2/4	0,151	7,2	0,125	7,2	0,150	4,74	0,152	1,1	0,163	1,4	0,314	15	0,189	10,18	0,377	9,2	

12/10, 13/10, 14/10. Необходимо отметить, что пласты Т1 и Т2 близки практически по всем соотношениям, для их разделения можно применить только соотношение 12/10.

Для пласта Зл2 характеристическими являются соотношения 12/10, 8/10, 5/10, 15/10, 16/10, для пласта Зл2 12/10, 8/10, 5/10, 15/10, 16/10.

### Выводы

Полученные в работе результаты демонстрируют удовлетворительное совпадение данных содержания выбранных геохимических маркеров в рамках одного горизонта с разных опорных скважин, а также наличие значительных различий между горизонтами, что может

служить основой для идентификации нефтей и свидетельствует о возможности использования выбранных соотношений в качестве стабильных диагностических отношений геохимических маркеров для идентификации пластов. На основании полученных результатов в перспективе возможно создание математической модели, которая по совокупности диагностических соотношений позволит определять вклад каждого горизонта в общую добычу скважины, работающей с несколькими перфорированными пластами, что в дальнейшем позволит разработать методику выявления диагностически значимых соотношений для любого месторождения и их количественного измерения. ❶

### Литература

1. Сравнительная характеристика распределения углеводородов-биомаркеров в продуктах химических превращений кислородсодержащих предшественников нефти [Текст] / В. Окунова, М.В. Гируц, О.Г. Эрдниева, В.Н. Кошелев, Г.Н. Гордадзе // Химия твердого топлива. – 2010. - № 5. – С. 65-76.
2. Гасанзаде, К.И. Информационный метод определения типа нефти с использованием биомаркеров [Текст] / К.И. Гасанзаде // Экспозиция нефть газ. – 2016. - № 6 (52). – С. 64-66.
3. Перспективы геохимических исследований нефти в экологии / Н.Д. Сарсенбеков, Е.Ш. Сейтхазиев, Э.Н. Якупова, С.Б. Каирбеков // Международная научно-практическая конференция «Экология и нефтегазовый комплекс»: сборник трудов конференции. – Атырау: НАО «Атырауский университет нефти и газа», 2018. – С. 65-74.
4. Газохроматографический метод разделения продукции скважин, эксплуатирующих многопластовые месторождения [Текст] / В.И. Фаловский, Д.Р. Закиров, Р.А. Минахметов, Т.П. Шульга, О.Е. Чичева, М.Л. Васильева // Техника и технология добычи нефти нефтяное хозяйство. – 2006. - № 7. – С. 34-36.
5. Michelle, M. Fingerprinting Crude Oils and Tarballs Using Biomarkers and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography [Электронный ресурс] / M.Michelle, C. Jack, E. Chris, B. Barry. // - www.restek.com
6. И.Д. Тимошина Насыщенные и ароматические углеводороды-биомаркеры в нефтях Байкитской антеклизы [Текст] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. - №1. – С. 184-194.
7. Белицкая, Е.А. Нефти Колтогорского прогиба и прилегающих районов западной Сибири. Особенности состава биомаркеров / Е.А. Белицкая, О.В. Серебренникова. // Нефтехимия. – 2009. –Т.49. – №6. – С. 473 – 480.
8. Daling, P.S. Improved and Standardized Methodology for Oil Spill Fingerprinting [Текст] / P.S. Daling, L.G. Faksness, A. B. Hansen, S. A. Stout // Environmental Forensics. – 2002. – №3. – P.263 – 278.

UDC: 622.276

**V.M. Yatsenko**, Deputy Head of the Department of Geological and Hydrodynamic Modeling and Expertise of PJSC NK Rosneft, v\_yatsenko@rosneft.ru

**S.A. Bulgakov**, Head of the Department for the Development of Fields of the Volga-Ural Oil and Gas Production Enterprise of OOO SamaraNIPIneft, BulgakovSA@samnipi.rosneft.ru

**E.O. Tyagaev**, Chief Specialist of the Bureau of the GIP Development deposits of the Volga-Ural Oil and Gas Production Enterprise of OOO SamaraNIPIneft, tyagaev@samnipi.rosneft.ru

**I.A. Platonov** Dean of the Physics Department, Head of the Chemistry Department of Samara National Research University named after Academician S.P. Korolev, pia@ssau.ru

**I.N. Kolisnichenko**, Associate Professor of the Chemistry Department of Samara National Research University named after Academician S.P. Korolev, irniks@mail.ru

**I.M. Mukhanova**, Associate Professor of the Chemistry Department of Samara National Research University named after Academician S.P. Korolev, mim042004@mail.ru

**Marinin I.A.**, Deputy Director of SamaraNIPIneft LLC, im-snk@yandex.ru

## APPLICATION OF MASS SPECTROMETRIC STUDY OF RESERVOIR FLUIDS FOR SOLVING APPLIED PROBLEMS OF PETROCHEMISTRY

**Abstract:** In this work, gas chromatographic analysis with mass spectrometric detection of well material samples from the fields of JSC Orenburgneft, selected from 24 wells operating on one horizon, was carried out in order to identify lateral patterns of change in individual molecular parameters of formation fluid and assess the possibility of their use for separate accounting of well products. The results obtained demonstrate satisfactory agreement of the content data of the selected geochemical markers within one horizon from different wells, as well as the presence of noticeable differences between horizons, which can serve as a basis for identifying oils and indicates the possibility of using the selected diagnostic relationships for identifying formations.

**Keywords:** oil NIPIneft components, chromatogram, geochemical markers, oil fields.