

## **АНАЛИЗ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА МАТРИЧНОЙ НЕФТИ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ОРЕНБУРГСКОГО НГКМ**

*Б.А. Григорьев, А.Е. Рыжов, Н.М. Парфенова, Л.С. Косякова,  
Е.О. Семенов, М.М. Орман (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)*

Матричная нефть – новый источник нетрадиционных углеводородных ресурсов, к которым относятся высоковязкие нефти, битумы, газогидраты, сланцевый газ. Открытие матричной нефти произошло в процессе изучения химического состава остатков из сепарационного оборудования и образцов керна Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения (ОНГКМ) в конце 1980-х годов. Исследование этих продуктов, состоящих из озокерито- и церезиноподобных образований, твердых парафинов и углеводородов нефтяного ряда, позволило выделить высокомолекулярные компоненты, которые и были названы «матричной нефтью» [1–3]. Изучению процесса формирования, преобразования, компонентного состава и перспектив освоения месторождений матричной нефти посвящено большое количество публикаций А.Н. Дмитриевского и Н.А. Скибицкой [1–6].

Почему матричная нефть не была обнаружена в пределах карбонатных залежей нефтегазоконденсатных и газоконденсатных месторождений? Авторы исследования матричной нефти дают ответ на этот совершенно резонный вопрос. Эта нефть на начальных этапах своего преобразования связана с наиболее плотными субкапиллярнопоровыми разностями карбонатного природного резервуара. В процессе преобразования до более зрелого состояния она теряет существенную часть легких углеводородов, перешедших в газоконденсатную фазу, что делает ее высоковязкой и практически неподвижной. Эксплуатационные скважины, даже вскрывшие коллекторы, содержащие матричную нефть, не давали ее притока. Поэтому в процессе более чем тридцатилетней разработки Оренбургского НГКМ скопления матричной нефти не были выявлены. По оценкам специалистов, ресурсы матричной нефти Оренбургского НГКМ составляют 2,56 млрд т нефтяного эквивалента [2, 4–6]. Матричная нефть относится к трудноизвлекаемым ресурсам, вследствие чего оценить экономическую целесообразность ее разработки возможно только после опытно-

промышленных исследований технологий ее добычи и глубокой переработки с извлечением редких и рассеянных элементов.

При анализе данных по количественному содержанию и компонентному составу матричной нефти в образцах керна западной части ОНГКМ обнаружались существенные различия в составе высокомолекулярных компонентов (ВМК) этой нефти. В работах [7, 8] показано, что основную долю матричной нефти, выделенной из керна скв. 1-ВМС, составляют масла, содержание которых превышает 50 %. Количество твердых парафинов в среднем менее 5 %. Доля смол находится в пределах от 12 до 37 %. Содержание асфальтенов варьирует в широких пределах – от 1 до 60 %, в среднем составляя 20 %.

Установлено, что матричная нефть уникальна по содержанию редких элементов таблицы Менделеева, причем концентрация в ней гелия, целого ряда драгоценных, редких и редкоземельных металлов характеризуется аномально высокими значениями.

Открытие матричной нефти – это новая ступень в развитии существующих представлений и концепций в вопросах нефтегазогенерации. Поэтому всестороннее изучение этого нового вида углеводородного сырья представляет собой не только практический, но и важнейший научный интерес.

Как видно из краткого обзора литературы, содержание масел, смол и асфальтенов в матричной нефти кернов варьирует в довольно широком интервале концентраций, что может свидетельствовать о неоднородности химического состава органического вещества керна, отобранного из разных участков карбонатного массива месторождения.

В настоящей работе проведен химический анализ матричной нефти, выделенной из образцов керна западной части ОНГКМ. Керном являлся образец породы, выделенной из скв. 15072 с горизонтальным стволом эксплуатационного RI-2 объекта (нижняя пермь, сакмарский ярус). Интервал перфорации 2127,5–2130,0 м. Порода представляла собой известняк, массивный, однородный, органогенный, без ясно выраженной слоистости с содержанием 84,89 % кальцита, 13,1 % доломита и 2,71 % нерастворимого осадка, объемной и минералогической плотностями 2,37 и 2,71 г/см<sup>3</sup>, соответственно. Открытая пористость по гелию 9,8 %.

Были изучены два образца керна. Первый представлял собой исходный керн, не подвергавшийся обработке газами и растворителями. Второй образец керна (отработанный) был извлечен из установки физического моделирования после завершения эксперимента по моделированию пластового процесса вытеснения матричной нефти при циклической закачке толуола и азота<sup>1</sup>.

Выделение матричной нефти из керна до и после проведения эксперимента по физическому моделированию и разделению ее на компоненты проводилось в соответствии с методиками, изложенными в ОСТ 153-39.2048-2003 (Нефть. Типовое исследование пластовых флюидов и сепарированных нефтей).

Образец исходного керна, предварительно размолотый до 0,1 мм, взвешивался и помещался в бумажном патроне в аппарат Сокслета, где подвергался горячей экстракции спирто-бензольной смесью (1:1), затем хлороформом. Экстракция спирто-бензольной смесью проводилась до обесцвечивания растворителя в спусковой трубке аппарата Сокслета (обычно в течение 48 ч). Экстракция хлороформом завершала процесс извлечения всех компонентов матричной нефти из исходного керна (16–18 ч).

Из спирто-бензольного и хлороформенного экстрактов отгонялись растворители, экстракт (матричная нефть) доводился до постоянного веса. Затем из полученной навески матричной нефти выделялись асфальтены осаждением их 40-кратным объемом нормального гексана в течение 24 ч. Осажденные асфальтены фильтровались, промывались н-гексаном, затем отмывались от соосажденных углеводородов в аппарате Сокслета горячим н-гексаном. Растворение отмываемых асфальтенов проводилось бензолом, который затем отгонялся, а асфальтены доводились до постоянного веса.

Раствор н-гексана после осаждения асфальтенов упаривался, после чего помещался в аппарат Сокслета, заполненный силикагелем марки АСКГ, для разделения на смолы и масла (углеводородную часть).

<sup>1</sup> Эксперимент по физическому моделированию пластового процесса вытеснения матричной нефти при циклической закачке толуола и азота выполнен в лаборатории физического моделирования многофазных процессов ООО «Газпром ВНИИГАЗ».

Образцы отработанного керна, извлеченные из установки физического моделирования, после завершения эксперимента перед измельчением и извлечением матричной нефти отмывались спирто-бензольной смесью (1:1) с целью получения керна с постоянной массой и анализа продуктов с поверхности. Выделение матричной нефти и разделение ее на компоненты проводилось по схеме, описанной выше для исходного керна.

Общие сведения об образцах керна и выходах компонентов матричной нефти приведены в табл. 1. Из данных таблицы следует, что содержание матричной нефти в исходном керне составляет 0,36 % масс., в отработанном – 0,31 % масс. Химический состав матричной нефти из исходного керна следующий: смолы общие (спирто-бензольные) составляют 22,45 % масс., асфальтены – 40,64 % масс., масла – 36,91 % масс., в том числе 14,72 % твердых парафинов. Матричная нефть из отработанного, отмытого после эксперимента спирто-бензолом и хлороформом керна содержит: 11,34 % масс. смол, 23,91 % асфальтенов, 64,75 % масел, в том числе 18,88 % твердых парафинов. Определение содержания твердых парафинов рассчитывалось по данным компонентного анализа масел, при этом за фракцию твердых парафинов принимались парафины с числом углеродных атомов выше 20.

Компонентный состав масел определялся методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Varian CP 3800», снабженном 50-метровой капиллярной колонкой, пламенно-ионизационным детектором и автодозатором, в режиме программирования температуры.

На рис. 1 приведены хроматограммы масел, выделенных из исследованных образцов кернов, а также из нефти Оренбургского НГКМ, которая использовалась в эксперименте по физическому моделированию. Отчетливо видно отличие компонентного состава нефти Оренбургского НГКМ и матричной нефти из обоих образцов керна, выраженное в различном характере распределения компонентов масел. Хроматограмма масел оренбургской нефти является типичной для флюидов (нефтей и конденсатов) с монотонным убыванием содержания n-алканов по мере повышения температуры кипения флюида. Хроматограммы масел, выделенных из матричной нефти исходного и отработанного кернов, по характеру распределения углеводородов практически идентичны.

Они имеют четко выраженный максимум в области  $C_{18-19}$ , меньшее количество изомерных углеводородов, «горб» неразделенных углеводородов в области  $C_{17}-C_{21}$ , более заметный для масел из матричной нефти отработанного керна.

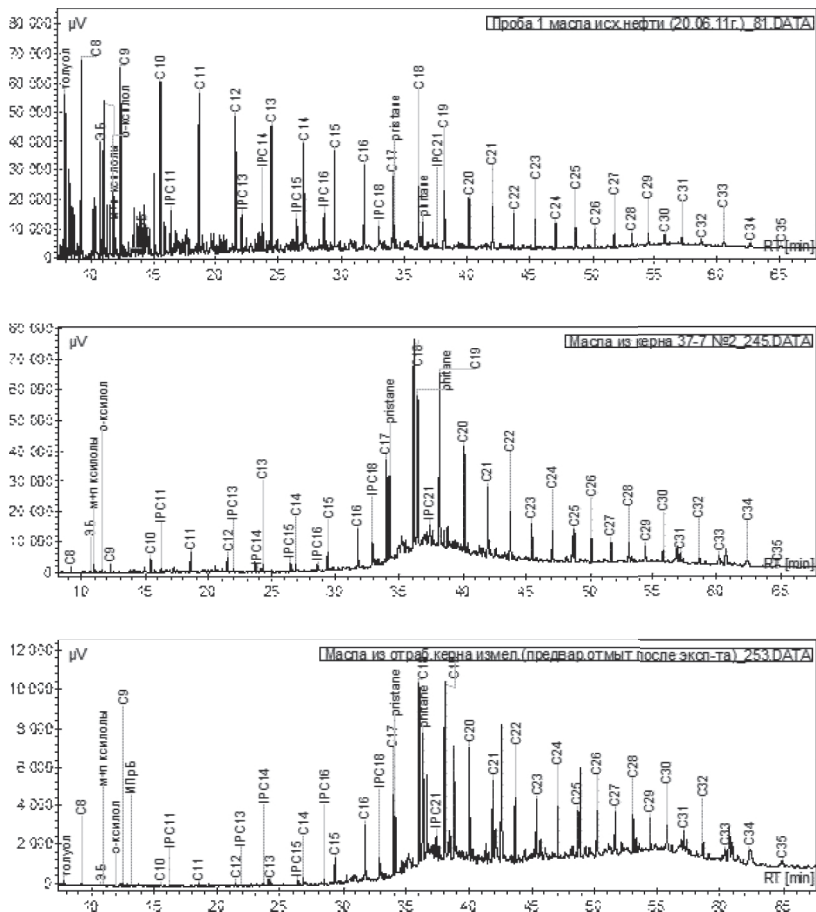


Рис. 1. Хроматограммы масел, выделенных: 1 – из Оренбургской нефти; 2 – матричной нефти исходного керна; 3 – матричной нефти отработанного керна

Таблица 1

## Выход компонентов матричной нефти из образцов кернa западной части ОНГКМ

№ скважины	№ образца кернa	Пласт, глубина отбора, м	Масса кернa, г	Выход матричной нефти (спирто-бензольный и хлороформенный экстракты из измельченных образцов кернa)		Выход компонентов матричной нефти (на образец кернa)						
				г	% масс.	Смолы общие (спирто-бензольные)		Асфальтены		Масла		
						г	% масс.	г	% масс.	г	% масс.	г
15072	37/7 (исходный)	RI-2 2188	68,5495	0,2436	0,36	0,0547	22,45	0,0990	40,64	0,0899	36,91	14,72
15072	37/6, 37/8 (отработанный, после эксперимента)	RI-2 2188	92,55	0,2823	0,31	0,0320	11,34	0,0675	23,91	0,1823	64,75	18,88

Компонентный состав (по n-алканам) масел, выделенных из исследованных образцов кернов, приведен в табл. 2. Видно, что для масел нефти ОНГКМ характерно наличие широкого максимума из четырех углеводородов: n-C<sub>8</sub> (2,97 % масс.), n-C<sub>9</sub> (3,28 % масс.), n-C<sub>10</sub> (3,17 % масс.) и n-C<sub>11</sub> (3,02 % масс.). Для масел матричной нефти из кернов в этой области наблюдается низкое содержание углеводородов C<sub>8</sub>–C<sub>11</sub>: в исходном керне 0,17–0,49 % масс., в отработанном керне 0,03–0,04 % масс., а максимум приходится на углеводороды C<sub>18</sub>–C<sub>19</sub>. Более низкое содержание углеводородов до C<sub>19</sub> в матричной нефти отработанного керна может являться свидетельством перехода части жидких углеводородов в процессе эксперимента по физическому моделированию в продукцию ловушек.

Таблица 2

Компонентный состав (по n-алканам) масел, % масс.

Углеводороды (нормальные алканы)	Масла оренбургской нефти	Масла из исходного керна	Масла из отработанного керна
1	2	3	4
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1,72	0	0
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	2,97	0,10	0,03
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	3,28	0,17	0,04
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	3,17	0,38	0,04
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	3,02	0,49	0,04
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	2,62	0,39	0,08
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	2,41	0,18	0,07
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	2,05	0,21	0,17
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	1,99	0,50	0,51
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	1,67	1,08	1,21
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	1,44	2,80	1,58
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	1,40	6,11	3,81
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	1,40	5,79	4,67
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	1,09	2,98	2,55
C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,95	2,07	1,90
C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	0,81	1,43	1,37
C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	0,68	1,08	1,36
C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	0,58	0,92	1,19
C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	0,56	1,03	2,19
C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	0,49	0,81	1,12

Окончание табл. 2

1	2	3	4
$C_{27}H_{56}$	0,39	0,68	1,00
$C_{28}H_{58}$	0,35	0,70	0,95
$C_{29}H_{60}$	0,30	0,60	0,94
$C_{30}H_{62}$	0,22	0,50	0,69
$C_{31}H_{64}$	0,19	0,59	0,68
$C_{32}H_{66}$	0,18	0,30	0,53
$C_{33}H_{68}$	0,15	0,53	1,17
$C_{34}H_{70}$	0,16	0,31	0,86
$C_{35}H_{72}$	0,10	0,18	0,38
$C_{36}H_{74}$	0,09	0,01	
$C_{37}H_{76}$	0,09		
$C_{38}H_{78}$	0,06		
$C_{39}H_{80}$	0,06		
$C_{40}H_{82}$	0,05		
$C_{41}H_{84}$	0,04		
$C_{42}H_{86}$	0,03		
$C_{43}H_{88}$	0,03		
Сумма n-алканов	36,79	32,92	31,13
Сумма твердых парафинов ( $C_{20+}$ )	7,65	14,72	18,88

Общее содержание n-алканов в маслах матричной нефти, выделенных из исходного (32,92 % масс.) и отработанного (31,13 % масс.) кернов, не сильно отличается от такового в маслах нефти Оренбургского НГКМ (36,79 % масс.). Однако в связи с различным химическим составом масел нефти ОНГКМ и матричной нефти из кернов имеет место перераспределение концентраций n-алканов, в связи с чем, начиная с углеводорода  $C_{17}$ , содержание n-алканов в матричной нефти становится выше, чем в нефти ОНГКМ. Вследствие этого содержание твердых парафинов ( $C_{20+}$ ) в маслах матричной нефти (14,72 % масс. в исходном керне и 18,88 % масс. в отработанном керне) в заметной степени превышает содержание их в маслах оренбургской нефти (7,65 % масс.).

На рис. 2 представлены кривые молекулярно-массового распределения n-алканов в маслах, выделенных из матричной нефти кернов, а также из нефти Оренбургского месторождения.



Рис. 2, так же, как и рис. 1, наглядно демонстрирует отличие компонентного состава нефти Оренбургского НГКМ и матричной нефти из обоих образцов керна. Кривые молекулярно-массового распределения n-алканов матричной нефти из кернов практически вписываются одна под другой, несмотря на некоторое различие в количественном отношении отдельных компонентов.

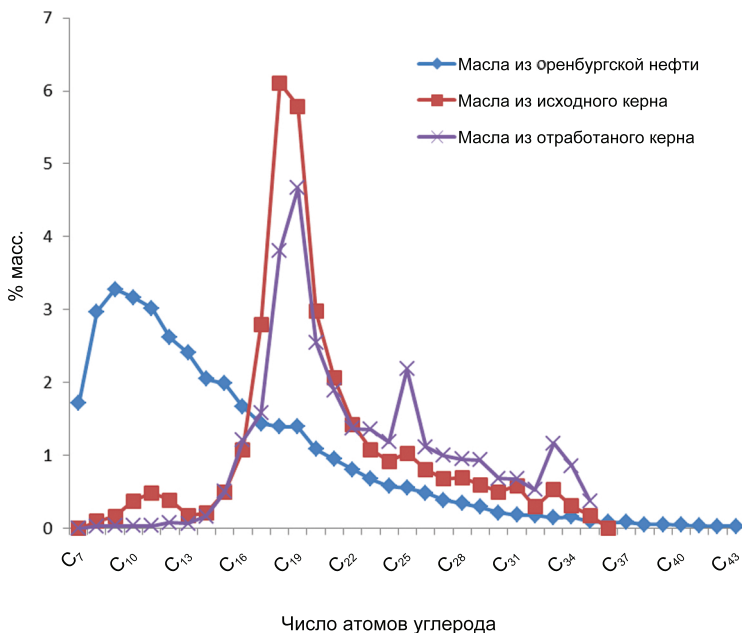


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение n-алканов во фракциях масел оренбургской нефти и матричной нефти из кернов

На рис. 2 обращают на себя внимание максимумы пиков  $C_{25}$  и  $C_{33}$ , характерные только для масел из матричной нефти кернов, более отчетливые в случае отработанного керна (в табл. 2 эти углеводороды выделены голубым цветом). Можно предположить, что наблюдаемое повышение концентрации отдельных n-алканов, являющихся реликтовыми углеводородами материнского вещества, связано с химической природой матричной нефти и требует дальнейшего более тщательного изучения.

Таким образом, в результате изучения химического состава матричной нефти, выделенной из карбонатных отложений западной части ОНГКМ, можно сделать вывод, что по химическому и компонентному составу она отличается от нефти, добываемой на ОНГКМ.

### **Определение содержание микроэлементов**

Определение микроэлементов было проведено с использованием метода оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) на приборе Varian 725-ES. Калибровка определяемых элементов осуществлялась по стандартам фирмы Environmental Express: ICQ 100-21 – 100 ppm и ICQ 100-7 – 100 ppm. Содержание элементов в рабочем стандарте порядка 10 ppm.

В исследуемых компонентах матричной нефти было определено около 20 элементов Периодической системы Д.И. Менделеева.<sup>2</sup> Однако в связи с тем, что масса образцов для анализа была различной, содержание некоторых элементов находилось за пределами обнаружения. По этой причине были выбраны несколько элементов, общих для компонентов матричной нефти (смола и асфальтены).

Результаты определения микроэлементов в смолах и асфальтенах, выделенных из матричной нефти исходного и отработанного кернов, приведены в табл. 3, 4.

Из данных табл. 3 и 4 следует, что содержание никеля и ванадия в асфальтенах матричной нефти исходного и отработанного кернов более высокое, чем в смолах. Такая же закономерность наблюдается и для нефтей. В асфальтенах наблюдается также более высокое содержание меди, цинка, хрома, чем в смолах.

---

<sup>2</sup> Определение содержания микроэлементов было выполнено в лаборатории масел и смазочных материалов ООО «Газпром ВНИИГАЗ».

Таблица 3

## Содержание микроэлементов в компонентах матричной нефти исходного ядра 37/7

Элемент	Смолы			Асфальтены				
	ррт, мкг/г	% (на смолы) · 10 <sup>-4</sup>	% (на мат. нефть) · 10 <sup>-4</sup>	г/г (на ядро)	ррт, мкг/г	% (асф) · 10 <sup>-4</sup>	% (на мат. нефть) · 10 <sup>-4</sup>	г/г (на ядро)
B	0,14	33,78	7,58	2,70	0,28	37,33	15,17	5,39
Cu	0,106	25,58	5,74	2,04	1,16	154,67	62,86	22,34
V	0,46	111,01	24,92	8,86	5,95	793,33	322,41	114,57
Zn	0,08	19,31	4,33	1,54	4,32	576,00	234,09	83,19
Ni	0,042	10,14	2,28	0,81	1,873	249,73	101,49	36,07
Cr	0,036	8,69	1,95	0,69	0,019	2,53	1,03	0,37
Fe	0,03	7,24	1,63	0,58	0,34	45,33	18,42	6,55
Mn	0,0035	0,84	0,19	0,07	0,009	1,20	0,49	0,17
Mo	–	–	–	–	0,05	6,67	2,71	0,96
Ti	–	–	–	–	0,004	0,53	0,22	0,08

Таблица 4

## Содержание микроэлементов в компонентах матричной нефти отработанного керна (37/6 и 37/8)

Элемент	Смолы			Асфальтены				
	ррп, мкг/г	% (на смолы) · 10 <sup>-4</sup>	% (на мат. нефть) · 10 <sup>-4</sup>	г/г (на керн)	ррп, мкг/г	% (на мат. нефть) · 10 <sup>-4</sup>	% (на мат. нефть) · 10 <sup>-4</sup>	г/г (на керн)
B	0,15	61,88	7,02	2,14	0,05	9,78	2,34	0,71
Cu	0,074	30,53	3,46	1,06	0,424	82,92	19,83	6,05
V	0,37	152,63	17,31	5,28	5,12	1001,24	239,40	73,02
Zn	0,09	37,13	4,21	1,28	0,50	97,78	23,38	7,13
Ni	0,104	42,90	4,86	1,48	1,588	310,54	74,25	22,65
Cr	0,15	61,88	7,02	2,14	0,038	7,43	1,78	0,54
Fe	0,12	49,50	5,61	1,71	0,42	82,13	19,64	5,99
Mn	0,003	1,24	0,14	0,04	0,0045	0,88	0,21	0,06
Mo	–	–	–	–	0,07	13,69	3,27	1,00
Ti	–	–	–	–	0,012	2,35	0,56	0,17

Результаты определения содержания некоторых микроэлементов в нефти Оренбургского НГКМ приведены в табл. 5.

Таблица 5

**Содержание микроэлементов в нефти Оренбургского НГКМ**

Элемент	Смолы		Асфальтены	
	ррт, мкг/г	% масс. в смолах·10 <sup>-4</sup>	ррт, мкг/г	% масс. в асф.·10 <sup>-4</sup>
Ag	–	–	0,07	12,94
B	0,15	0,22	0,09	16,64
Cr	0,139	0,21	0,03	5,55
Cu	0,086	0,13	0,15	27,73
Fe	0,054	0,08	0,79	146,05
Ni	0,105	0,16	1,16	214,45
V	0,55	0,82	5	924,37
Zn	0,07	0,10	0,27	49,92

В нефти Оренбургского НГКМ содержание ванадия, никеля, меди, железа в асфальтенах выше, чем в смолах. Содержание никеля и ванадия в асфальтенах матричной нефти из исходного и отработанного кернов выше, чем в асфальтенах Оренбургской нефти (см. табл. 3 и 4).

## Выводы

1. Выполнены выделение и химический анализ матричной нефти из исходного и отработанного керна (после завершения эксперимента по физическому моделированию). Содержание матричной нефти в исходном керне составляет 0,36 % масс., в отработанном – 0,31 % масс.

2. Показано, что по компонентному составу масла (углеводородная часть нефтей), выделенные из матричной нефти кернов, похожи между собой, но отличаются от масел оренбургской нефти.

3. Определено содержание некоторых микроэлементов (Ag, Cr, Cu, Ni, V, Ti, Zn) в смолах и асфальтенах нефти Оренбургского НГКМ, матричной нефти, смолах из продукции ловушек эксперимента 3. Показано, что содержание ванадия и никеля в асфальтенах матричной нефти несколько выше, чем в нефти Оренбургского НГКМ.

## Список литературы

1. Дмитриевский А.Н. Битумоиды Оренбургского месторождения – нетрадиционный источник углеводородного сырья / А.Н. Дмитриевский, Н.А. Скибицкая // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2005. – № 6. – С. 33–36.

2. Дмитриевский А.Н. Увеличение ресурсного потенциала газоконденсатных месторождений за счет высокомолекулярного сырья («матричной нефти») / А.Н. Дмитриевский, Н.А. Скибицкая, О.П. Яковлева и др. // Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа и развития нефтегазового комплекса России. – М.: ГЕОС, 2007. – С. 360–377.

3. Дмитриевский А.Н. Матричная нефть – дополнительный сырьевой ресурс нефтегазоконденсатных месторождений / А.Н. Дмитриевский, Н.А. Скибицкая, О.П. Яковлева // Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности. Теоретические и прикладные аспекты: тез. докл. Всероссийской конференции. – М.: ГЕОС, 2007. – С. 80–82.

4. Дмитриевский А.Н. Матричная нефть – новый вид углеводородного сырья / А.Н. Дмитриевский, Н.А. Скибицкая // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2011. – № 5. – С. 15–17.

5. Дмитриевский А.Н. Матричная нефть: перспективы освоения нового пласта знаний / А.Н. Дмитриевский, Н.А. Скибицкая // Oil&Gas J. Russia. – 2011. – № 9. – С. 70–74.

6. Скибицкая Н.А. Перспективы освоения ресурсов матричной нефти / Н.А. Скибицкая, О.П. Яковлева // Бурение и нефть. – 2011. – № 6. – С. 11–13.

7. Бурханова И.О. Разработка методики выявления и оценки запасов высокомолекулярных компонентов (ВМК) залежей углеводородов по комплексу геолого-геофизических данных: автореф. дисс. канд. г.-м. наук / И.О. Бурханова. – М., 2012. – 21 с.

8. Скибицкая Н.А. Изучение компонентного состава битумоидов по комплексу петрофизических, геофизических и геохимических данных в карбонатном разрезе / Н.А. Скибицкая, И.О. Бурханова, Б.А. Никулин и др. // НТВ «Каротажник». – Тверь, 2011. – № 7(205). – С. 73–83.