

## Возможности метода пассивной адсорбции для проведения геохимической оценки нефтегазоносности пласта

А. Д. Бадикова<sup>1\*</sup>, А. В. Рулло<sup>1</sup>, Е. А. Парамонов<sup>1</sup>,  
Р. И. Аблеев<sup>2</sup>, Т. Р. Просочкина<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.

<sup>2</sup>Академия наук Республики Башкортостан

Россия, Республика Башкортостан, 450008 г. Уфа, улица Кирова, 15.

<sup>3</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, улица Космонавтов, 1.

\*Email: badikova\_albina@mail.ru

В работе использовался экспериментальный образец комбинированного сорбента, анализируемый на модели нефти. Методом хромато-масс-спектрометрии идентифицирован углеводородный состав в результате пассивной адсорбции модельной смеси, который соответствует углеводородному составу, используемому в математической обработке данных реальных геохимических проб с дальнейшим составлением карт нефтегазобитумоподобных вероятностей обнаружения углеводородных залежей, что согласуется с литературными данными.

**Ключевые слова:** сорбент, пассивная сорбция, геохимический метод, термодесорбция, хромато-масс-спектрометрия.

Методы прогноза нефтегазоносности земных недр применяются достаточно давно. Однако реальные результаты получены немногими [1]. Геохимические методы поисков месторождений нефти и газа основываются на факте существования непрерывного процесса массопереноса углеводородов от глубинных углеводородных скоплений, в результате чего, на всех уровнях геологического разреза – непосредственно над залежами, в породах, перекрывающих залежи, в нижней и верхней геохимических зонах – формируются аномальные концентрационные поля углеводородов [2].

Миграция углеводородов (в основном газообразных, в меньшей степени, в парообразном и жидком состояниях) от залежей происходит, по данным большинства исследователей, двумя способами – посредством диффузии и фильтрации. В результате диффузии происходит относительно равномерное распределение углеводородных газов снизу вверх по разрезу. Чем плотнее порода и чем ниже ее коллекторские свойства, тем медленнее происходит процесс диффузии, т.е. меньше коэффициент диффузии. Так как последний, при прочих равных условиях, снижается с ростом молекулярной массы углеводорода, то газы, прошедшие большее расстояние от источника, обогаща-

ются низкомолекулярными компонентами.

Среди методов геохимической оценки нефтегазоносности породы известен метод пассивной адсорбции углеводородов с возможностью их идентификации методом хромато-масс-спектрометрией, с последующей математико-статистической обработкой и интерпретацией при геологоразведочных поисковых работах. Данный метод геохимических исследований успешно реализуется, например, такими компаниями GORE (США) и лабораторией г. Аурахталь (Германия) [3].

Технология пассивной адсорбции углеводородов почвенно-грунтовых газов (от этана  $C_2$  до фитана  $C_{20}$ ) основана на известной теории Пирсона о так называемом углеводородном «дыхании» недр – явлении диффузионного проникновения углеводородов в надзалежное пространство в форме микрофильтрации, что подтверждается на многочисленных месторождениях нефти и газа. Основной целью геохимических исследований является прогноз глубинных залежей газа, нефти и конденсата на основе интерпретации данных опробования почвенных газов, которые являются основой для расшифровки восходящих газовых эманацій [4].

Типичные анализируемые соединения, выступающие в качестве признаков нефтегазоносности: нормальные алканы (этан, пропан, н-бутан, н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан, н-нонан, н-декан, н-ундекан, н-додекан, н-тридекан, н-октадекан); изоалканы (изобутан, 2,2-диметилпропан, 2-метилбутан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан и 2-метилпентан, 3-метилгептан, 2-метилоктан, 3,5-диметилоктан, 2,4,6-триметилоктан); ароматические углеводороды (бензол, толуол, о-ксилол, этилбензол) [6].

В качестве поисковых критериев целесообразно использовать те углеводородные компоненты, которые входят в состав искомым залежей углеводородов [3]. Газообразные предельные углеводороды (УВ) состава  $C_2-C_4$  характерные для газовых месторождений. Они практически не образуются бактериями, а сингенетическая их генерация органическим веществом в зоне геохимического зондирования крайне незначительна. Углеводороды состава  $C_5-C_{10}$  и более тяжелые типичны для нефтяных месторождений.

Для сорбирования летучих УВ  $C_3-C_4$  применяют Carboxen 1000, Chromosorb 106 (Великобритания) для сорбирования н- и изо- алканов  $C_5-C_{12}$ , и для сорбирования ароматических УВ  $C_7-C_{30}$  Tenax-ТА (США). Последние по своим сорбционным и хроматографическим свойствам сравнимы с другими пористыми полимерами, и в то же время имеют более высокую максимальную рабочую температуру – до  $300-350^\circ C$  против  $200-250^\circ C$  для пористых полимеров на основе стирола и дивинилбензола [5].

В качестве адсорбентов для концентрационных трубок наиболее широко применяются пористые полимерные сорбенты. Полимерные сорбенты представлены такими соединениями как поли-п-2,6-дифенилфениленоксид, сшитый полистирол, стирол дивинил-

нилбензол, винилпиридин, поли-*n*-дивинилбензол и др. Однако, зарубежные сорбенты отличаются высокой стоимостью и труднодоступны.

В этой связи целью работы явилась разработка комбинированного сорбента с использованием в составе отечественных материалов для пассивной адсорбции УВ в широком диапазоне для геохимических исследований.

### **Экспериментальная часть**

В качестве объекта исследования использовалась модель нефти. Пассивную адсорбцию газо-воздушной смеси осуществляли в герметичной камере с использованием сорбционной трубки, заполненной экспериментальным составом комбинированного сорбента в течение 5 минут. Анализ углеводородного состава экспериментального образца проводили на хромато-масс-спектрометре GCMS QP2010 фирмы Shimadzu (Япония) с применением термодесорбера Markes Unity2. Трубки десорбировались при температуре 280–300° в течение 10 мин со скоростью потока газа-носителя 50 мл/мин на охлаждаемую фокусирующую трубку. Затем с фокусирующей трубки при мгновенном нагреве до 280–300° проба десорбировалась на капиллярную колонку. Температура термостата колонки программировалась по следующей программе: 40°C в течение 3 мин., затем подъем температуры со скоростью 8°C/мин до 310°C. Капиллярная колонка фирмы Supelco SPB-5 (60m x 0.25mm x 1.0μm), газ-носитель – гелий. Скорость потока гелия через колонку 1.3 мл/мин. Параметры масс-спектрального детектора – стандартные [5].

### **Обсуждение результатов**

Результаты лабораторных исследований пассивной адсорбции углеводородов на экспериментальном образце комбинированного сорбента с использованием модели нефти представлены в таблице 1. Идентифицировано порядка 42 соединений, среди которых преобладают алканы и ароматические углеводороды, причем циклические алканы с числом атома углерода C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>, также нормальные алканы и изоалканы с числом атома углерода C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>, характерными являются 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан, 2-метилпентан, 3-метилгептан для изоалканов, *n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан, *n*-нонан, *n*-декан, *n*-ундекан, *n*-додекан, *n*-тридекан и *n*-октадекан для нормальных алканов, соответственно. Ароматические углеводороды представлены бензолом и его производными до C<sub>8</sub>.

Полученный углеводородный состав в результате пассивной адсорбции модельной смеси соответствует углеводородному составу, используемому в математической обработке данных реальных геохимических проб с дальнейшим составлением карт нефтегазобитумоподобных вероятностей обнаружения углеводородных залежей, что согласуется с литературными данными [2, 7–9].

Таблица 1. Идентифицированный углеводородный состав экспериментального образца с применением комбинированного сорбента

н-алканы	изоалканы	циклические алканы		ароматические соединения
Пентан	2,2-диметилбутан	метилциклопентан	1,2,4-триметилциклопентан	этилбензол
Гексан	2,3-диметилбутан	циклогексан	1,3-диметилциклогексан	бензол
Октан	4-этилпентан	1,3-диметилциклопентан	п-диметилциклогексан	изопропилбензол
Гептан	2,4-диметилпентан	1,2-диметилциклопентан	этилциклогексан	
Нонан	2-метилгексан	1,1-диметилциклопентан	1,2-диметилциклогексан	
Ундекан	2-метилпентан	метилциклогексан	1,1,3-триметилциклогексан	
Додекан	3-метилгептан	этилциклопентан	1,2,4-триметилциклогексан	
Тридекан	2,2-диметилпентан	1,2,4-триметилциклопентан	1-этил-4-метилциклогексан	
Октадекан	4-метилоктан	1,2,3-триметилциклопентан	1,2-диэтилциклопентан	
	1,2,3,4-тетраметилциклогексан	бутилциклогексан	1,2-диэтилциклопентан	
		1,1,2,3-тетраметилциклогексан	2-диэтил-1-метилциклогексан	

Таким образом, экспериментальный комбинированный состав сорбента может быть рекомендован для дальнейших полевых испытаний с целью получения геохимической оценки нефтегазоносности недр [2].

*Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант №17-45-020828.*

### Литература

1. ЗАО «НПЦ Геохимия». URL:<http://www.npcgeo.ru/files/page/page26-file-statya112012g.pdf2>.
2. Свидетельство об официальной регистрации базы данных №2499285 ; Патент РФ, Способ поиска залежи углеводородов на основе принципа пассивной адсорбции// Хисамов Р. С., Войтович С. Е., Чернышова М. Г., Герман В. И., Екименко В. А. – способ поиска залежи углеводородов на основе принципа пассивной адсорбции // Казань. 2012.

3. Сауков А. А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых / А. А. Сауков – М.: Московский Государственный Университет 1963 г., 248 стр.
4. ЗАО «НПЦ Геохимия». URL:<http://www.npcgeo.ru/files/page/page26-file-yubiley.pdf>
5. Рулло А. В., Бадикова А. Д., Парамонов Е. А., Аблеев Р. И., Просочкина Т. Р. Возможности применения модуль-сорберов при поиске углеводородов // Материалы конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России-2018» 12–14 февраля 2018 года, Москва. С. 9.
6. ЗАО «НПЦ Геохимия». URL:<http://www.npcgeo.ru/node/26>
7. Сакодынский К. И., Панина Л. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. – М., «Наука», 1977, 168 С.
8. Ohmacht R. // *Chromatographia*, 1981, v. 14, p. 155–161, p. 216–226.
9. Bredeveg R. A., Rothman L. D., Pfeiffer C. D // *Analytical Chemistry*, 1979, v. 51, No. 12, p. 2061–2063.

## Possibilities of the method of passive adsorption to conduct a geochemical evaluation of the petroleum potential of a formation

A. D. Badikova<sup>1\*</sup>, A. V. Rullo<sup>1</sup>, E. A. Paramonov<sup>1</sup>,  
R. I. Ableev<sup>2</sup>, T. R. Prosochkina<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Bashkir State University*

*32 Zaki Validi Street, 450074 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

<sup>2</sup>*Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan*

*15 Kirova Street, 450008 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

<sup>3</sup>*Ufa State Petroleum Technological University*

*1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*\*Email: badikova\_albina@mail.ru*

The experimental sample of the combined sorbent analyzed on the oil model was used in the work. The method of chromatography-mass spectrometry identified hydrocarbon composition as a result of passive adsorption of the model mixture corresponds to the hydrocarbon composition used in the mathematical processing of real-world geochemical samples with further mapping of oil and gas-bitumen-like probabilities of detection of hydrocarbon deposits, which is consistent with the literature data.

**Keywords:** sorbent, passive sorption, geochemical method, thermal desorption, gas chromatography-mass spectrometry.