

## АДАПТАЦИЯ МЕТОДИКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА БЕНЗИНОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ПОИСКА НЕФТИ И ГАЗА

А. Р. Курчиков<sup>1</sup>, Р. И. Тимшанов<sup>1</sup>, Е. А. Устименко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Западно-Сибирский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики  
им. А. А. Трофимука СО РАН, г. Тюмень, Россия*

<sup>2</sup>*Тюменский государственный университет, г. Тюмень, Россия*

**Аннотация.** Прямые геохимические методы обычно используются на региональном и поисковом этапах геолого-разведочных работ для прогноза нефтегазоносности крупных территорий и оценки насыщения ловушек, выделенных по результатам сейсморазведочных работ. В качестве прогнозных показателей используются концентрации углеводородов (УВ) C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> в пробах приземного и подпочвенного воздуха, грунта, снега, воды и т. п. На разведочном этапе возможности геохимических методов могут быть существенно расширены путем сопоставления содержания бензиновых УВ в образцах пластовых флюидов и в пробах приповерхностных отложений. Для анализа проб адаптирована методика хроматографического анализа бензинов Хроматэк Газолин. Предпринятые меры по повышению чувствительности позволили зарегистрировать индивидуальные УВ C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> в концентрациях вплоть до 10 нг/кг, что заведомо ниже их фонового содержания на нефтеперспективных площадях. Выявленные закономерности используются при геологической интерпретации геохимических распределений на основе теоретических представлений о субвертикальной миграции УВ из залежи к дневной поверхности.

**Ключевые слова:** геолого-разведочные работы; геохимические методы поиска нефти и газа; геохимическая съемка; месторождение нефти; хроматографический анализ; углеводороды бензиновой фракции

## ADAPTATION OF THE METHOD OF CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF GASOLINE TO ACHIEVE PURPOSES OF GEOCHEMICAL PROSPECTING FOR OIL AND GAS

A. R. Kurchikov<sup>1</sup>, R. I. Timshanov<sup>1</sup>, E. A. Ustimenko<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*West Siberian Division of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics  
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tyumen, Russia*

<sup>2</sup>*Tyumen State University, Tyumen, Russia*

**Abstract.** Geochemical survey is commonly applied during geological exploration to predict petroleum potential of large areas and to estimate the content of traps identified by the results of seismic survey. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> hydrocarbon concentrations in samples of surface and subsurface air, soil, snow, water, etc. are used as predictive indicators. At the exploration stage the capabilities of geochemical methods can be significantly expanded by comparing the content of gasoline hydrocarbons in samples of formation fluids and in samples of near-surface sediments. The method of chromatographic analysis of gasolines Chromatek Gazolin has been adapted for sample analysis. The taken measures to increase the sensitivity allowed us to register individual hydrocarbons C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> in concentrations up to 0,01 ppb, which is obviously lower than their background content in the oil prospect areas. The revealed patterns are used in the geological interpretation of geochemical distributions based on theoretical ideas about the subvertical migration of hydrocarbons from the reservoir to the surface.

**Key words:** geological exploration; geochemical methods of oil and gas prospecting; geochemical survey; oil field; chromatographic analysis; hydrocarbons of gasoline fraction

## Введение

Измерение концентраций нефтяных углеводородов (УВ) в пробах приповерхностных отложений является основным способом получения данных при проведении прямых геохимических поисков нефти и газа (ГПНГ). В связи с возрастающей сложностью открываемых залежей УВ геохимические методы все чаще привлекаются на поисковой стадии геолого-разведочных работ (ГРР). Результаты проведения ГПНГ обычно используются для предварительной оценки нефтегазоносности крупных территорий на региональном этапе ГРР, диагностики насыщения ловушек, выделенных по результатам сейсморазведочных работ, что позволяет существенно сократить расходы на подготовку запасов УВ.

На разведочном этапе назначение геохимических методов существенно меняется. Методы ГПНГ могут применяться для поиска пропущенных залежей, оценки фазового состояния УВ на участках месторождения, не охваченных бурением, оценки эффективности флюидопоров, перекрывающих залежь. Информативность материалов геохимических съемок на стадии разведки и доразведки показана на месторождениях Уватского района [1].

## Объект и методы исследований

Задачи, поставленные перед геохимическими методами, определяют способы их исполнения. На региональном или поисковом этапах могут использоваться атмогеохимические виды съемок, включающие в себя анализ содержания углеводородных газов (УВГ) в почвенном, приземном воздухе, в воздухе на различных высотах [2]. Для целей регионального прогноза определенный интерес вызывает применение аэровысотных геохимических съемок с использованием дистанционных оптических газоанализаторов. При наличии на территории исследований широко разветвленной сети водотоков и водоемов становится возможным проведение поисковой гидрохимической съемки по растворенным УВГ и моноароматическим УВ. Метод примечателен тем, что передвижение полевых групп по водным артериям, равно как и сам отбор проб, не требует значительных материальных затрат. Помимо проб воды, в рамках проведения гидрохимических исследований могут отбираться и образцы донных отложений. Широкое распространение получил метод снеговой съемки [3, 4]. Снежный покров неоднократно рассматривался многими исследователями как оптимальная среда для проведения геохимических съемок. В качестве преимуществ указывались значительная экранирующая и аккумулялирующая роль снега, однородность условий отбора проб и их вещественного состава [4].

Однако, как показывает практика, распределения газогеохимических показателей в почвенном и приземном воздухе, снежном покрове, воде и донных отложениях водоемов сильно изменяются во времени в зависимости от внешних метеорологических: направления ветра, давления, температуры воздуха и выпадения осадков. Применение геохимической съемки по данным средам при всей своей привлекательности требует тщательного в методическом плане исполнения. Характер изменений содержания УВ оценивается с помощью режимных наблюдений на отдельных пикетах. Существует вероятность получения несопоставимых данных, если во время полевых работ произошли события (длительная оттепель, обильное выпадение осадков), повлекшие резкие изменения концентраций в исследуемых средах. Кроме этого, перечень анализируемых компонент обычно ограничен углеводородными газами, реже пентаном и гексаном. Влияние техногенных объектов наиболее сильно отражается в содержании УВ в снежном покрове, торфе, донных отложениях водоемов. Кроме этого, практика газовой геохимической съемки показала, что увеличение содержания УВГ не всегда свидетельствует о нефтегазоносности изучаемых объектов и в ряде случаев может быть обусловлено их биогенной генерацией в современных осадках. Нередки случаи ошибочного прогноза, осуществленного на основе только газовых показателей (н-алканов) без учета содержа-

ния других нефтяных углеводородов [5]. Все это ограничивает возможности указанных геохимических методов для целей разведки залежей УВ.

Проведение литогеохимической съемки сопряжено с относительно большими затратами на отбор проб по сравнению с методами, рассмотренными выше, что связано с необходимостью бурения скважин глубиной 2–10 м для отбора однородного глинистого материала. На региональной и поисковой стадиях это приводит либо к увеличению шага съемки, либо к увеличению общей стоимости работ. С другой стороны, объем и качество получаемой информации несоизмеримо выше. Глинистые отложения на глубинах от 2 м находятся в благоприятных условиях, достаточно экранированных от внешних воздействий. Плавные сезонные колебания температуры и слабые вариации водонасыщенности приводят лишь к незначительным изменениям сорбционных характеристик этих отложений. С использованием мощных современных аналитических комплексов стало возможным детальное изучение не только газовых, но и высокомолекулярных мигрирующих компонент. В связи с этим в последнее время преобладают работы, посвященные анализу и геологической интерпретации результатов именно литогеохимической съемки по УВ от  $C_1$  вплоть до  $C_{30}$  [5–10]. Обработка многомерной информации и ее геологическая интерпретация обычно сводятся к классификации проб на обособленные группы методами кластерного анализа. В случае если в районе работ находятся продуктивные или непродуктивные скважины, то осуществляется эталонная классификация с выделением проб, распределение компонент в которых схоже с распределением их в районе скважины (метод распознавания образов с обучением). С другой стороны, сопоставление относительного состава УВ в приповерхностных отложениях с составом УВ в пластах нефтегазовых месторождений позволяет оценить степень трансформации состава мигрирующих УВ, выявить геологические факторы, влияющие на это, и использовать полученные знания для целей геологоразведки. Например, показано, что отношение содержания бензола к толуолу (Б/Т) является качественным признаком условий миграции углеводородов из залежи к дневной поверхности [11]. Теоретически обоснована и выявлена на практике зависимость значений Б/Т в пробах подпочвенных глин от характера миграции УВ и проницаемости флюидоупоров, перекрывающих нефтенасыщенные пласты.

#### Методика исследований

Для достижения указанных целей требуется единая методика анализа состава УВ как в пробах глинистых отложений, так и в образцах нефти и конденсата. Для приповерхностных глинистых отложений характерно предельно низкое содержание УВ, вплоть до десятых долей ppb (1 ppb эквивалентен  $10^{-9}$  г/г или 1 мкг УВ на 1 кг породы). Целевыми компонентами для анализа являются углеводороды бензиновой фракции. В данной работе рассмотрены УВ ряда  $C_1$ – $C_8$  (н-алканы и их изомеры, нафтены и арены). С учетом существующих способов пробоподготовки в аналитический тракт хроматографа попадают не все извлеченные из пробы УВ, а следовательно, повышаются требования к чувствительности детектора хроматографа. Из наиболее распространенных детекторов максимальной чувствительностью обладает масс-детектор в режиме выбранных ионов. Данный режим используется для измерения концентраций уже известных компонент. Для поиска и идентификации неизвестных веществ применяется режим полного ионного тока. Чувствительность масс-детектора при этом сопоставима с чувствительностью пламенно-ионизационного детектора (ПИД), наиболее распространенного в газовой хроматографии.

Для проведения рутинных анализов в работе использовался хроматограф Кристалл 5000.2, для заверки отдельных хроматографических пиков — хроматомасс-спектрометр ClarusSQ 8 GC/MS в режиме выбранных ионов. Разделение УВ осу-

ществлялось на 100-метровой хроматографической колонке CR-1 PONA с внутренним диаметром 0,25 мм и фазой 0,5 мкм. Регистрация УВ на хроматографе Кристалл 5000.2 производилась одновременно на ПИД и фото-ионизационном детекторе (ФИД). Селективность ФИД к непредельным УВ использовалась для повышения достоверности идентификации пиков. Определение индивидуального состава УВ бензиновой фракции проводилось согласно методике Хроматэк Газолин, разработанной по ГОСТ 32507-2013 «Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии». С одной стороны, это позволило унифицировать определение УВ бензиновой фракции в нефтях и в приповерхностных отложениях, но с другой стороны — потребовало многократно повысить чувствительность метода для регистрации низких содержаний УВ в подпочвенных глинах.

Для перевода сорбированных УВ из грунта в газовую фазу применялся парофазный метод [12]. Аналогичный принцип пробоподготовки реализован в аттестованных методиках определения моноароматических УВ в почвах с пределами обнаружения 1 ppb (ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.79-2013) и 10 ppb (ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.59-09), разработанных для решения задач экологического контроля. В качестве альтернативного метода пробоподготовки рассматривалась экстракция сорбированных УВ растворителями (четырёххлористый углерод, хлороформ, метанол и т. п.). Однако в используемых растворителях (категории х. ч. и «для хроматографии») были выявлены следовые содержания целевых УВ в количествах, сопоставимых с фоновыми содержаниями экстрагируемых углеводородов. Типичные термовакуумные дегазаторы (например, ТВД-5М) конструктивно не удовлетворяли поставленным задачам, так как изначально разрабатывались для извлечения УВГ из шлама и бурового раствора, где концентрации УВ значительно выше, чем в исследуемых образцах. Устройства автоматического термостатирования для анализа равновесного пара, типа Турбоматрикс 40, могут работать лишь с небольшими навесками пробы (около 10 г).

Калибровка содержания УВ в газовой фазе проводилась по поверочной газовой смеси (ПГС) метана, этана, пропана, и-бутана и н-бутана. Определение содержания углеводородов, не входящих в состав ПГС, выполнялось по коэффициентам чувствительности, указанным в программном обеспечении Хроматэк Газолин. Время прогрева пробы соответствовало длительности анализа и составляло 90 минут при температуре 70 °С.

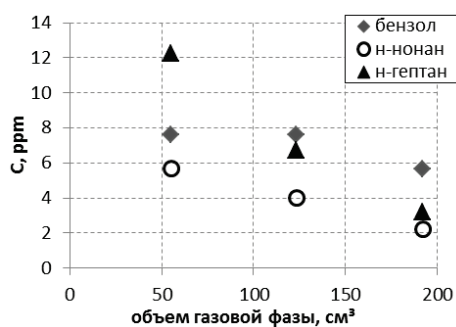


Рис. 1. Зависимость концентрации УВ в газовой фазе от ее объема

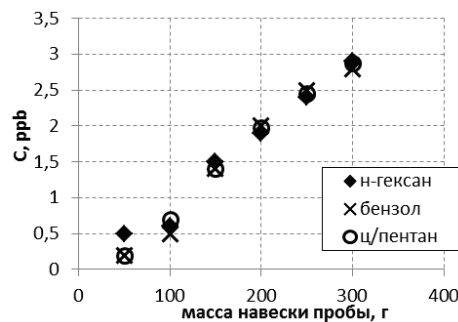


Рис. 2. Зависимость концентрации УВ в газовой фазе от массы навески пробы

Для увеличения концентрации десорбированных УВ уменьшался объем газовой фазы. В контейнер, содержащий навеску замороженного грунта, добавлялся определенный объем воды, после чего проба доводилась до комнатной температу-

ры, гомогенизировалась до состояния суспензии и отстаивалась. При проведении парофазной экстракции уменьшение газовой фазы приводит к линейному росту концентраций неполярных УВ, почти не растворимых в воде (н-алканы и их изомеры).

Содержание в газовой фазе малополярных аренов незначительно увеличивается согласно коэффициенту их распределения (рис. 1). Минимальный объем газовой фазы определялся геометрическими размерами контейнера с пробой и составлял 50–55 мл. В некоторых случаях с целью подавления жизнедеятельности микрофлоры в качестве вытесняющей жидкости использовался сильный раствор хлорида натрия (рассол).

С увеличением массы навески пробы содержание УВ в газовой фазе линейно возрастает (рис. 2). Следовательно, десорбированные из грунта углеводороды переходят в газовую фазу без потерь за счет неидеальной герметичности контейнера с пробой или сорбции УВ на стенках сосуда и изолирующих уплотнителях крышки.

Контроль чувствительности хроматографической системы проводился по атмосферному метану (рис. 3). С учетом сезонных колебаний концентрации метана в атмосфере и зависимости ее от температуры воздуха была проведена оценка случайной погрешности измерений в виде среднеквадратичного отклонения (СКО) 6 %. Стабильность времен удерживания контролировалась по парофазной смеси углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> (рис. 4). СКО значений времен удерживания составляет для разных УВ около 0,1 %, что обеспечивает стабильность идентификации хроматографических пиков по библиотеке Хроматэк Газолин.

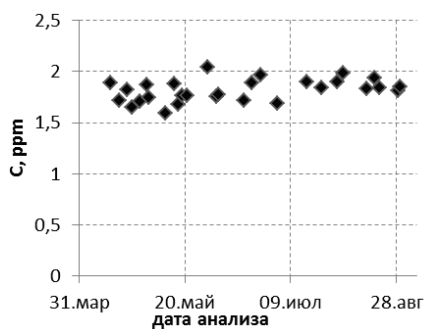


Рис. 3. Содержание атмосферного метана в зависимости от времени

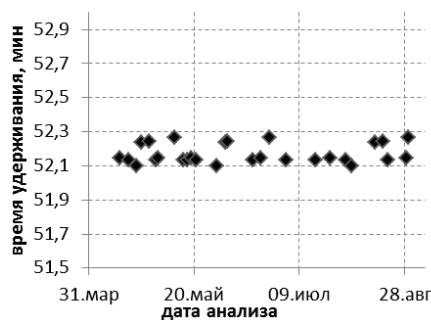
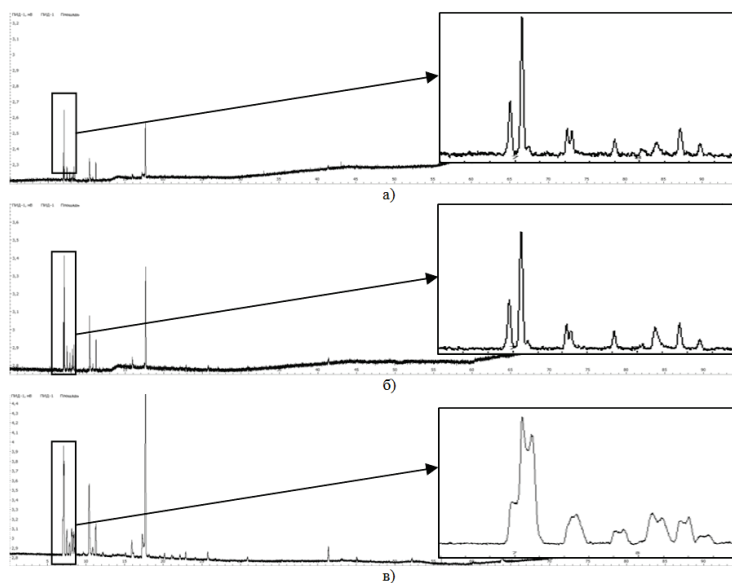


Рис. 4. Изменение времени удерживания пика октана на протяжении сезона работ

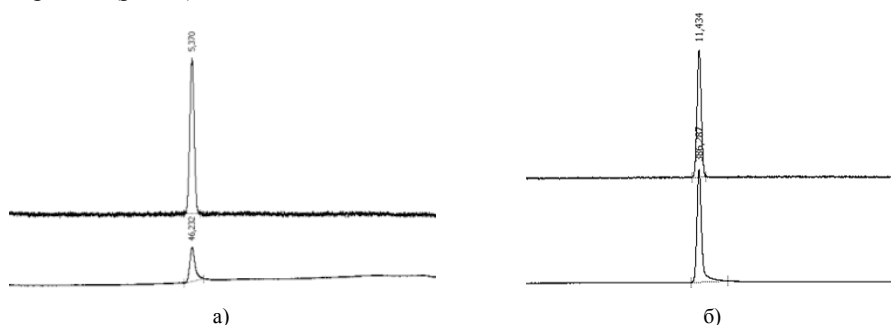
Повышение чувствительности хроматографической системы достигалось за счет изменения деления потока (отношение доли пробы, поступившей в хроматографическую колонку, к доле, удаленной в камере сброса). По мере увеличения данного показателя возрастает чувствительность системы (увеличение существующих хроматографических пиков и появление новых), но одновременно снижается разделительная способность колонки (слияние соседних пиков), как это показано на рисунке 5.

Помимо нефтяных УВ, в образцах современных осадков могут быть обнаружены УВ не нефтяного происхождения — олефины и некоторые гетероатомные органические соединения, например спирты. Такие УВ могут выходить на временах удерживания н-алканов, и-алканов и тем самым распознаваться хроматографической библиотекой как целевые компоненты исследования. Проблему корректности идентификации помогает устранить одновременное использование ПИД и ФИД, обладающих разной чувствительностью по отношению к предельным и непредельным УВ.



*Рис. 5. Изменение вида хроматограмм при разных значениях деления потока:  
а) 1:80; б) 1:50; в) 1:10*

Анализ величины соотношения отклика ПИД/ФИД позволяет диагностировать долю непредельного УВ, выходящего из колонки одновременно с нефтяным углеводородом (рис. 6).



*Рис. 6. Соотношение размера хроматографических пиков по ПИД (верхняя линия) и ФИД (нижняя линия) а) n-октана; б) непредельного УВ, регистрируемого по времени удерживания n-октана*

### Результаты исследований

Предпринятые меры позволили зарегистрировать в приповерхностных отложениях индивидуальные УВ бензиновой фракции в концентрациях вплоть до 0,01 ppb или 10 нг/кг, что заведомо ниже их фонового уровня на нефтеперспективных площадях. Методика анализа проб была апробирована на нескольких нефтегазовых месторождениях Западной и Восточной Сибири, результаты применения изложены в работе [13]. В пределах границ залежей нефти в пробах приповерхностных отложений было выявлено закономерное снижение относительной концентрации УВ с ростом молекулярной массы, в то время как в образцах нефти этих залежей изначально в большей степени представлены тяжелые УВ.

Для подтверждения взаимосвязи наземных геохимических полей с залежами нефти было проведено сопоставление УВ в пробах приповерхностных отложений и образцах нефти отдельно в рядах 6-, 7- и 8-атомных углеводородов (рис. 7). При таком рассмотрении изменение относительного состава УВ по молекулярной массе при их миграции не оказывает влияния на результаты сравнения. Видно, что относительный состав 6-атомных и 8-атомных УВ в приповерхностных отложениях схож по составу с нефтью. В составе 7-атомных УВ отмечается резкое снижение концентрации н-гептана в приповерхностных отложениях, что может быть связано с избирательным действием углеводородоокисляющей микрофлоры. Среди остальных УВ степень расхождения в относительном составе в нефтях и приповерхностных отложениях снижается в ряду монозамещенные изомеры — дизамещенные изомеры — нафтены — арены. В такой же последовательности возрастает устойчивость этих групп УВ к бактериальному окислению. Эти закономерности используются при геологической интерпретации геохимических распределений для установления активных каналов миграции углеводородов, оценки фазового состояния источника мигрирующих УВ по их относительному составу.

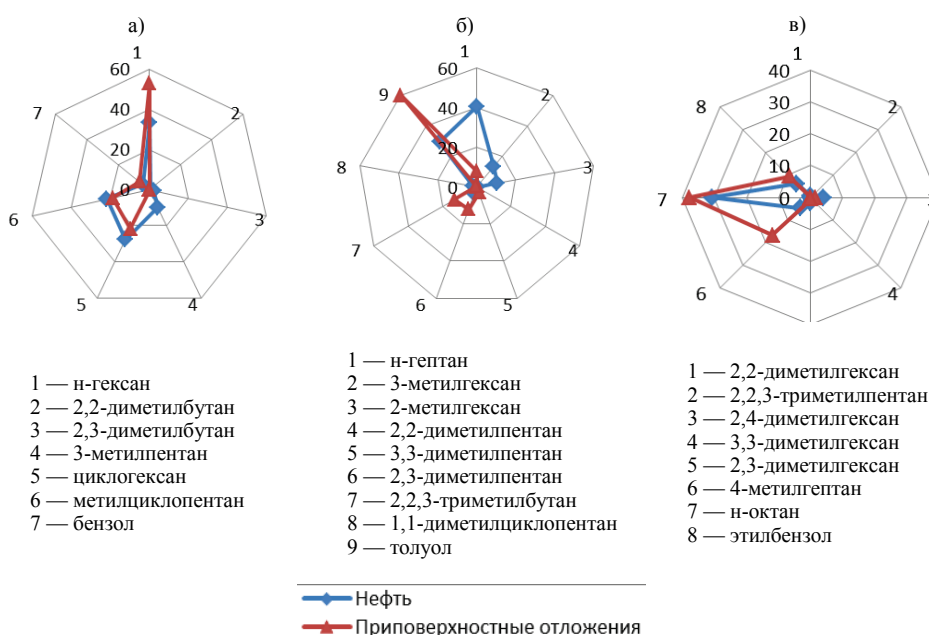


Рис. 7. Сравнение относительного содержания УВ (%) в нефти и приповерхностных отложениях в рядах: а)  $C_6$ ; б)  $C_7$ ; в)  $C_8$

### Выводы

Подводя итог, можно отметить, что данные, полученные в результате хроматографического анализа, согласуются с теоретическими представлениями о субвертикальной миграции УВ из залежи к дневной поверхности. Адаптированная методика определения УВ бензиновой фракции удовлетворяет требованиям ГПНГ и позволяет регистрировать в приповерхностных отложениях содержание УВ вплоть до фоновых. Высокая чувствительность метода и низкая погрешность измерений повышают информативность геохимических критериев, вычисленных на основе измеренных концентраций УВ. Ранее, при использовании подобных показателей, например значений Б/Т, их геологическая интерпретация ограничивалась участками с высоким или повышенным суммарным содержанием углеводородов, участвующих в расчете. В настоящее время расширяется не только диапазон измеряемых концентраций нефтяных УВ, но и увеличивается количество

регистрируемых показателей. Увеличение массива используемых данных позволяет более детально изучать процессы трансформации мигрирующих УВ, факторы, влияющие на изменение их относительного состава, и в конечном счете установить связь относительного содержания УВ в приповерхностных отложениях с характером насыщения нефтегазоносных пластов. Геологическая интерпретация таких геохимических материалов дает дополнительные сведения о состоянии залежи — проницаемости покрышки, фазовом составе УВ, характере насыщения пластов, а постоянное совершенствование метода повышает качество прогнозной оценки.

#### **Библиографический список**

1. Необходимость применения геохимической съемки при подготовке структур к эксплуатационному бурению на примере Тямкинского и Усть-Тегусского месторождений (Уватский район Тюменской области) / А. Р. Курчиков [и др.] // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2013. – № 6. – С. 25–38.
2. Старобинец И. С., Ломейко Н. Н. Извлечение и анализ рассеянных газов при геохимических поисках залежей углеводородов. – М.: Недра, 1977. – 143 с.
3. Нефтегазопроисковая газобиохимическая съемка по снежному покрову / Е. В. Стадник [и др.] // Геология и разведка. – 1978. – № 3. – С. 81–92.
4. Вышемирский В. С., Шугуров В. Ф. Газовая съемка по снегу на юге Западной Сибири // Геология и геофизика. – 1987. – № 6. – С. 17–22.
5. Старобинец И. С. Газогеохимические показатели нефтегазоносности и прогноз состава углеводородных скоплений. – М.: Недра, 1986. – 200 с.
6. Гордадзе Г. Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисковой геохимии. – М.: ИГиРГИ, 2002. – 336 с.
7. Корюкин Г. Л. Оценка фазового состояния скоплений УВ при проведении геохимических поисков месторождений нефти и газа // Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО. IX науч.-практ. конф. (14–18 ноября 2005 г.): материалы конф. Т. 1. – Ханты-Мансийск, 2006. – С. 298–305.
8. Возможности геохимических и геодинамических исследований при поисках месторождений нефти и газа в условиях Западной Сибири / И. Ф. Мясников [и др.] // Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО. IX науч.-практ. конф. (14–18 ноября 2005 г.): материалы конф. Т. 1. – Ханты-Мансийск, 2006. – С. 282–294.
9. Геохимическая оценка нефтегазоносности локальных ловушек / В. И. Исаев [и др.] // Геоинформатика. – 2009. – № 2. – С. 54–61.
10. Костров Ю. В., Скачек К. Г., Абля Э. А. Геохимические исследования приповерхностных отложений с целью выявления залежей углеводородов в районах с высокой степенью изученности (на примере Ватьеганского месторождения) // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2010. – № 5. – С. 83–89.
11. Курчиков А. Р., Тимшанов Р. И. Связь полей распределения содержания бензола и толуола в подпочвенных глинах с нефтеносностью отложений (на примере месторождений юга Западной Сибири) // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2012. – № 10. – С. 10–18.
12. Витенберг А. Г., Иоффе Б. В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе: парафазный анализ и родственные методы. – Л.: Химия, 1982. – 141 с.
13. Тимшанов Р. И., Устименко Е. А., Фурсенко Е. А. Связь наземных геохимических распределений с нефтеносностью на примере месторождений Западной и Восточной Сибири // Академический журнал Западной Сибири. – 2016. – № 3. – С. 45–48.

#### **Сведения об авторах**

**Курчиков Аркадий Романович**, д. г.-м. н., чл.-корр. РАН, профессор, директор Западно-Сибирского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, г. Тюмень, e-mail: ARKurchikov@tmnsc.ru

**Тимшанов Рустам Ильясович**, к. г.-м. н., и. о. заведующего лабораторией, Западно-Сибирский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, г. Тюмень, e-mail: TimshanovRI@ipgg.sbras.ru

**Устименко Евгений Анатольевич**, аспирант, Тюменский государственный университет, младший научный сотрудник, Западно-Сибирский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, г. Тюмень, e-mail: UstimenkoEA@ipgg.sbras.ru

#### **Information about the authors**

**Kurchikov A. R.**, Doctor of Geology and Mineralogy, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Professor, Director of West Siberian Division of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tyumen, e-mail: ARKurchikov@tmnsc.ru

**Timshanov R. I.**, Candidate of Geology and Mineralogy, Acting Head of the Laboratory, West Siberian Division of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tyumen, e-mail: TimshanovRI@ipgg.sbras.ru

**Ustimenko E. A.**, Postgraduate, Tyumen State University, Junior Researcher, West Siberian Division of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tyumen, e-mail: UstimenkoEA@ipgg.sbras.ru