

ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА

УДК 622.323

АДСОРБЦИОННО-СВЯЗАННАЯ НЕФТЬ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Н.Н. Михайлов¹, О.М. Ермилов², Л.С. Сечина³

¹ Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
119991, Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1, Россия

² Ямало-Ненецкий филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
629730, Надьым, ул. Комсомольская, 15а, Россия

³ Институт проблем нефти и газа РАН, 119333, Москва, ул. Губкина, 3, Россия

Поровое пространство пород-коллекторов имеет большое количество активных центров, способных к образованию различных видов связей (от водородной до химической). Поэтому практически любой углеводород, в той или иной степени, способен адсорбироваться на внутрипоровой поверхности и формировать слой адсорбированных углеводородов, который имеет фиксированную пространственную конфигурацию и контактирует с определенной частью поверхности породы.

При изучении газоконденсатных коллекторов возникает вопрос о составе адсорбированных углеводородов. Для целого ряда гигантских месторождений свойства адсорбированных углеводородов представляют самостоятельный интерес, так как эти углеводороды могут рассматриваться как дополнительный источник ресурсов после завершения выработки запасов подвижного газа. На примере изучения газоконденсатной части Карачаганакского, Астраханского и Ямбургского месторождений показано, что адсорбированные углеводороды (адсорбционно-связанная нефть) этих месторождений имеют в своем составе полярные компоненты, содержащие в молекулах атомы серы и кислорода.

Остаточная нефть, газоконденсатное месторождение, адсорбционный слой.

ADSORBED OIL OF GAS CONDENSATE FIELDS

N.N. Mikhailov, O.M. Ermilov, and L.S. Sechina

The pore space of reservoir rocks has a lot of active centers capable to form different types of bonds (from hydrogen to chemical). Therefore, almost any hydrocarbon can be adsorbed to a particular extent on the internal pore surface and form an adsorbed layer, which has a definite spatial configuration and makes contact with a certain part of the rock surface.

Study of gas condensate reservoirs brings up the question of the composition of adsorbed hydrocarbons. The properties of such hydrocarbons in many giant gas condensate fields are of special interest as these compounds can serve as an additional source of resources after production of mobile-gas reserves. The performed study of gas condensate reservoirs of the Karachaganak, Astrakhan, and Yamburg fields has shown that their adsorbed hydrocarbons (adsorbed oil) have polar components with sulfur and oxygen atoms.

Residual oil, gas condensate field, adsorbed layer

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с работ А.Г. Дурмишьяна [Дурмишьян, 1963а,б, 1979], неоднократно было показано, что в поровом пространстве многих газовых и газоконденсатных месторождений, наряду с остаточной водой, содержится также и остаточная нефть. Наличие остаточной нефти уменьшает значения эффективного газонасыщенного порового объема залежи. Это приводит к искажениям при подсчете запасов объемным методом. Наиболее резкое несоответствие запасов было установлено при анализе разработки газоконденсатного месторождения Карадаг [Дурмишьян, 1963б]. Длительный период времени остаточное нефтенасыщение (ОНН) рассматривалось как некая интегральная характеристика, присущая коллектору. Однако специальные исследования структуры и свойств остаточной нефти показали, что ОНН

является сложной динамической системой, состоящей из нескольких видов остаточной нефти. Это не охваченная процессами воздействия нефть, капиллярно-защемленная, адсорбированная, пленочная, остаточная нефть тупиковых пор, неустойчивого вытеснения и другие виды остаточной нефти. Различные формы остаточной нефти характеризуются различием физико-химических свойств и формами нахождения в поровом пространстве [Михайлов, 1992].

К настоящему времени накоплен значительный опыт изучения только адсорбционно-связанной воды в грунтах и других дисперсных системах, этому посвящены обширные фундаментальные исследования [Злочевская, 1969; Райтбурд, Слонимская, 1970; Дерягин и др., 1989; Осипов и др., 2014; Бобров и др., 2015]. Однако свойства адсорбционно-связанных углеводородов изучены недостаточно.

Адсорбционно-связанная нефть занимает особое место, так как она меняет смачиваемость пласта-коллектора с гидрофильной на гидрофобную [Михайлов, Сечина, 2013], а также определяет характер распределения флюидов в поровом пространстве [Kuzmin et al., 2013; Кузьмин и др., 2015]. Присутствие адсорбционно-связанной нефти обусловлено процессами адсорбции поверхностно-активных компонентов нефти в поровом пространстве пород-коллекторов. Ряд гигантских газоконденсатных месторождений содержит значительное количество адсорбционно-связанной нефти [Михайлов и др., 2012]. Однако свойства адсорбированной нефти в газоконденсатных пластах остаются практически неизученными. В то же время данные о составе и свойствах связанных углеводородов способны нести в себе важную геологическую информацию, которая в настоящее время практически не используется ни в геолого-разведочном процессе, ни при обосновании технологий выработки запасов углеводородов [Мельников и др., 2014; Лаврентьев и др., 2015; Шертл и др., 2015]. Использование этой важной информации позволит обосновать возможности продления добычи углеводородов, огромные запасы которых остаются в залежи после завершения предусмотренного проектными решениями этапа разработки. Это актуально для жизнедеятельности моногородов Крайнего Севера, ориентированных, как правило, на добычу углеводородного сырья. Поэтому проблема изучения состава и свойств остаточных углеводородов крайне важна для повышения эффективности недропользования [Ермилов и др., 2004].

При истощении пластовой энергии в процессе выработки запасов газа в пластах-коллекторах газоконденсатных месторождений выпадает жидкий углеводородный конденсат, который, наряду с адсорбированной нефтью, занимает часть порового пространства, и его доизвлечение также представляет интерес. Однако технологии доизвлечения остаточной нефти и выпавшего конденсата принципиально отличны. Соответственно, проблемы дифференциального изучения физико-химических свойств системы конденсат—адсорбированная нефть требуют своего развития как для идентификации состояния углеводородов в пластах-коллекторах, так и для обоснования технологий эффективно доизвлечения углеводородов из истощенных газоконденсатных залежей.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СОРБЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПОРОД

Адсорбция углеводородных компонентов обусловлена молекулярными силами, а именно, дисперсионными (возникающими за счет деформации электронных оболочек атомов или ионов) и ориентационными (ориентацией диполей вокруг поверхностных ионов адсорбента — порового пространства). Адсорбция может происходить за счет возникновения водородных связей и зависит от температуры и давления. В реальных условиях происходит смешанная адсорбция (физическая и химическая). Процесс адсорбции может происходить как в статических, так и в динамических условиях.

Поровое пространство пород-коллекторов имеет большое количество активных центров, способных к образованию различных видов связей (от водородной до химической). Поэтому практически любой углеводород способен адсорбироваться на поверхности поровых каналов в той или иной степени.

Активными центрами адсорбции могут служить поверхностные заряды в местах сколов и выступов во внутривыводном пространстве, на углах и ребрах кристаллической решетки породы, а также при изоморфных замещениях ионов решетки на ионы с меньшими зарядными числами [Галкин и др., 2015]. При соприкосновении с пластовыми водами на поверхности пород появляются дополнительные источники возникновения зарядов. В зависимости от растворяющей способности пластовых вод, молекулы твердой поверхности могут диссоциировать на ионы, при этом одна часть ионов переходит в раствор пластовых вод, другая часть остается связанной с твердой поверхностью и является дополнительным источником заряда поверхности в данных условиях среды. Иногда идет достройка кристаллической решетки за счет адсорбции из раствора ионов, обладающих большим химическим сродством к ионам решетки кристалла. При этом происходит «сверхэквивалентная избирательная» адсорбция ионов из раствора и появляется нескомпенсированный заряд, позволяющий адсорбировать те или иные ионы. В глинистых породах возможна специфическая адсорбция ионов из раствора на поверхность благодаря действию ван-дер-ваальсовых сил притяжения (или электростатических сил), возникающих при поляризации атомов поверхности адсорбируемыми ионами. В образовании активных центров поверхности участву-

ют также группы ОН, они являются составной частью кристаллической решетки большинства глинистых минералов и могут при определенных условиях (повышение рН) обменивать свой водород на ионы металлов (катионы) [Тарасевич, Овчаренко, 1975]. Таким образом, на поверхности породы образуется большое количество адсорбционных центров. Избыток ионов одного знака или заряда поверхности вызывает притяжение или соответствующую ориентировку молекул воды и других полярных веществ противоположного знака.

Сорбционная активность пород уменьшается в ряду: глины-алевролиты — глинистые песчаники — полимиктовые песчаники — доломиты — известняки-ангидриты [Милешина и др., 1983].

Силикаты обычно имеют отрицательный заряд, образуя слабоосновную поверхность, тогда как карбонаты имеют положительный заряд, образуя слабоосновную поверхность. Поэтому первые стремятся адсорбировать простые органические основания, тогда как вторые — простые органические кислоты как вещества противоположной полярности [Anderson, 1987].

АДСОРБЦИЯ ПРОСТЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Углеводороды с полярно-цепными молекулами, имеющими один активный центр, расположенный в конце цепи молекулы (карбоновые кислоты, одноатомные спирты), имеют вертикальную ориентацию. К горизонтальной ориентации способны полярно-цепные молекулы, имеющие на обоих концах полярные группы, например, двухосновные жирные кислоты. Если активный центр адсорбируемой молекулы находится в середине углеводородной цепи, то ее ветви могут быть расположены под разными углами относительно нормали к поверхности.

Неполярные молекулы углеводородов, несмотря на резкое отличие их природы от полярных, ориентируются горизонтально относительно твердой поверхности и образуют адсорбционные пленки. Считается, что у приповерхностного слоя структура углеводорода более упорядочена по сравнению с более удаленными от поверхности породы слоями. Энергия адсорбционной связи углеводородов зависит от строения их молекул, а также от природы и структуры адсорбента. Адсорбция олефинов и ароматических углеводородов на силикагеле выше по сравнению с адсорбцией нафтенных и парафиновых. Энергия адсорбционных связей зависит от наличия в молекуле углеводорода активных по отношению к адсорбенту мест (для силикагеля — это ароматические ядра и кратные связи), от общей площади, занимаемой молекулой на поверхности, от расстояния углеродных атомов от поверхности и положения самой выгодной ориентации молекул. Наиболее слабую связь с адсорбентами при том же числе углеродных атомов имеют изопарафины [Глембоцкий, 1980]. Перечисленные виды ориентации характерны для индивидуальных молекул.

Природные углеводородные смеси, как правило, являются сложными многокомпонентными системами, их адсорбция отлична от адсорбции однокомпонентных углеводородных систем.

АДСОРБЦИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМАХ

Природные углеводороды являются сложными многокомпонентными фазами с переменным компонентным составом [Головки и др., 2014].

В сложных смесях, каким является углеводородное сырье, прежде всего адсорбируются полярные молекулы. Сначала молекулы адсорбируются на поверхности полярной группой, нейтрализуя поверхностный заряд, при этом первый, а часто и второй слои в начальный момент времени не гомогенны: состоят из агрегатов и молекул, имеющих различную ориентацию на поверхности, затем формируется адсорбционный слой, напоминающий бислойную мембрану. Чем длиннее молекулярная цепь, тем больше адсорбция, так как молекулы углеводородов в этом случае адсорбируются многими сегментами. Разветвление цепей затрудняет упаковку молекул в адсорбционном слое и приводит к уменьшению величины адсорбции. С увеличением адсорбции доля связанных сегментов уменьшается, и молекулы простираются в пространство в виде петель. Когда заканчивается формирование монослоя, начинают формироваться последующие слои. В результате образуется слой адсорбированных углеводородов, имеющий пространственную конфигурацию и контактирующий с определенной частью поверхности породы [Липатов, 1973].

В такой многофазной, многокомпонентной системе, какой является коллектор углеводородного сырья, существует постоянная конкуренция в адсорбционном процессе между водой и углеводородами. Преимущество имеет тот компонент, который имеет большую энергию адсорбции по отношению к породе.

Известно, что песчано-алевритовая порода на поверхности $1 \text{ м}^2/\text{г}$ при давлении 1 атм может адсорбировать 0.01 см^3 метана, а при давлении 30 атм и температуре $30 \text{ }^\circ\text{C}$ сухими кернами адсорбируется от 0.3 до 2.0 см^3 метана. Значительно больше, чем метан, адсорбируются породой высшие газообразные углеводороды. Проведенными экспериментами по адсорбции гептана было установлено, что

горными породами, слагающими коллектор, адсорбируется до 20 см³/г этого углеводорода [Петрова, 2008]. При создании благоприятных термобарических условий для конденсации углеводороды адсорбируются поверхностью породы и изменяют ее смачиваемость.

В нефтяных пластах сначала адсорбируются металлопорфириновые комплексы в ассоциации с асфальтенами нефти. В первую очередь адсорбируются асфальтены с наименьшей молекулярной массой, имеющие наибольшее количество металлопорфириновых комплексов [Anderson, 1986].

Взаимодействие асфальтенов и смол с глинистыми минералами в большой степени зависит от дипольных видов ионов в асфальтенах и смолах и от крупной конденсационной структуры ароматического кольца. Полагают [Clementz, 1982], что специфические ионы отвечают за первоначальное притяжение асфальтенов и смол к поверхности минералов. При сближении с этими поверхностями крупная конденсационная структура ароматического кольца посредством электронного взаимодействия с кислородом поверхности вызывает дальнейшее укрепление адсорбционных связей.

Величина адсорбции зависит от минерального состава пород, слагающих пласт: адсорбция асфальтенов на глинах наименьшая, а на известняках наибольшая [Hoeiland et al., 2001].

Нафтенческие кислоты как полярные вещества хорошо адсорбируются на границе раздела нефть—поверхность пород. Причем их присутствие в нефти на 20—30 % подавляет адсорбцию асфальтенов.

Вместе с асфальтенами на поверхности породы адсорбируются высокомолекулярные смолы, близкие по строению асфальтенам. Калориметрические исследования показали, что энергия адсорбции асфальтенов при резко пониженной концентрации их в растворах заметно возрастает, тогда как энергия адсорбции смол возрастает с увеличением их концентрации в растворе. Это происходит потому, что асфальтены обладают явно выраженными свойствами коллоидов. Часть свободного энергетического потенциала молекул такого вещества блокируется их агрегатированием. В сорбционном процессе в этом случае участвуют не каждая молекула данного вещества, а только те его частицы (мицеллы), у которых сохранилось после агрегатирования некоторое количество свободной энергии.

Адсорбированные компоненты нефти формируют на поверхности породы нефтяные слои-пленки за счет адгезии неполярных углеводородов нефти. Нефть в такой форме обладает повышенным сопротивлением движению. Вытеснение ее с твердой поверхности (если пленка не разорвана водой) происходит только за счет уменьшения толщины пленки под действием касательных сил при движении потока воды по поверхности пленки с образованием на этой поверхности капель нефти.

СВОЙСТВА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ

Изучением свойств адсорбционно-связанных слоев жидкостей занимались многие исследователи [Бриджмен, 1948; Фукс, Каверина, 1959; Ахматов, 1963; Дерягин, 1972; Ребиндер, 1973; Мархасин, 1977]. Было установлено, что адсорбционно-связанные слои жидкостей в зависимости от строения и физико-химических свойств твердого тела могут находиться в твердом и жидком состояниях. В связи с этим свойства адсорбционно-связанных слоев могут изменяться в широких пределах: от свойств чисто вязких веществ, вязкопластичных, до свойств тел, имеющих упругость формы, а также и высочайшую механическую прочность (монослой карбоновых кислот), известную лишь для кристаллических тел алмазоподобного строения. Была обнаружена очень высокая механическая прочность адсорбционно-связанных слоев, способных выдержать нагрузки в млн г/см² [Dubey, Waxman, 1990].

Одним из основных свойств адсорбционно-связанного слоя является его толщина. Академиком Б.В. Дерягиным реализовано несколько вариантов метода интерференции поляризованных лучей для измерения толщин тонких слоев полярных жидкостей на поверхности стекла и металлов. Исследуя структуру адсорбционно-связанного слоя полиметилсилоксанов, Б.В. Дерягин показал, что она зависит от характера молекулярно-вещного распределения. Так, некоторые жидкости этого ряда имеют толщину адсорбционно-связанного слоя от 2 нм до 0.1 мкм, а вязкость в этом слое на порядок ниже, чем вязкость этой жидкости в объеме. Расширение молекулярно-вещного распределения жидкостей приводит к появлению адсорбционно-связанного слоя с повышенной вязкостью.

Г.И. Фукс, исследуя свойства масел на приборе с плоскопараллельными дисками, установил, что толщина адсорбционно-связанного слоя для исследованных масел равна 0.2—0.5 мкм. При добавлении же к полярным жидкостям поверхностно-активных веществ, толщина адсорбционно-связанного слоя увеличивается до 1 мкм. Он установил, что в целом вязкость масел в адсорбционно-связанном слое выше, чем в объеме в 10—15 раз; адсорбционно-связанный слой по свойствам может быть разделен на две части: первая — упруговязкий слой у твердой поверхности; вторая — слой с повышенной вязкостью, т. е. осуществляется постепенный переход от жидкости в объеме к жидкости в адсорбционно-связанном слое.

При напряжении, равном пределу текучести между плоскостями адсорбционно-связанных слоев, возникает пластическое течение. Так, Б.В. Дерягин определил предел текучести адсорбционно-связан-

ных слоев в системе стеклоаминовая кислота—порфирин. Для этой системы предел текучести оказался порядка нескольких г/см².

А.С. Ахматовым [1963] показано, что предел текучести, являющийся функцией толщины адсорбционно-связанного слоя, очень быстро увеличивается с уменьшением толщины слоя.

П.В. Бриджменом [1948] установлено, что с увеличением внешнего давления предел текучести возрастает иногда в 1000 раз. Очевидно, под действием давления адсорбционно-связанный слой образует более плотную упаковку, пластическое течение которой наступает при большем тангенциальном напряжении по сравнению с исходным состоянием слоя.

Академик П.А. Ребиндер [1973], изучая упруговязкие свойства полимеров, установил, что при действии на адсорбционно-связанный слой тангенциальных внешних сил, монотонно возрастающих от нуля, в адсорбционно-связанном слое как упругом теле возникает упругая деформация сдвига, переходящая в пластическое течение. В экспериментах было выяснено, что сдвиг имеет трансляционно-сколообразный характер. Разрушение адсорбционно-связанных слоев при сдвиге наблюдается лишь при большой их толщине. Пластическое течение адсорбционно-связанных слоев в большей или меньшей степени затруднено и переходит в скольжение: слой разделяется на две части, скользящие одна относительно другой. Возникновение такого процесса является специфическим свойством адсорбционно-связанных слоев. Изучая адсорбцию карбоновых кислот, Д.И. Егоров, Д.В. Базарон, Б.В. Дерягин установили, что в адсорбционно-связанных слоях индивидуальных карбоновых кислот насыщенного ряда наблюдаются нелинейные вольт-амперные характеристики и кулонвольтные характеристики с гистерезисной петлей, свойственные сегнетоэлектрикам, имеющим доменную структуру. Им присуща также аномально высокая проводимость, соответствующая по порядку величины нижнему пределу проводимости у металлов.

Толщина адсорбционно-связанного слоя нефти на границе с твердой фазой (скелетом породы) была впервые определена И.Л. Мархасиным [1977] с сотрудниками. Было установлено, что толщина адсорбированного слоя нефти на поверхности органического стекла составляет 1 мкм, но может достигать, в зависимости от природы твердой поверхности и физико-химических свойств нефти, условий вытеснения и типа вытесняющей воды, 2—5 мкм. Он определял толщину этих слоев при различных градиентах давления вытеснения. Для этого были выбраны нефти, отличающиеся по вязкости, плотности и содержанию высокомолекулярных соединений. Так, плотность нефтей изменялась от 0.862 до 0.927 г/см³, а вязкость от 21.5 до 65.0 сП. Градиент давления вытеснения увеличивался в следующем порядке: 0.5; 2.0; 18; 45; 180; 398 МПа/м. В качестве адсорбента применялись стеклянные капилляры различных диаметров и кварцевый песок фракции 0.12—0.15 мм с удельной поверхностью 0.07 м²/г. Для определения толщины граничного слоя нефти при различных градиентах давления применялся метод центрифугирования. Анализ результатов показал, что увеличение градиента давления вытеснения приводит к уменьшению адсорбированного слоя нефти с 1.21 до 0.18 мкм. По мере же уменьшения толщины этого слоя требуются все большие градиенты давления вытеснения. Это объясняется тем, что структура адсорбционно-связанного слоя становится все более упорядоченной по мере приближения к твердой поверхности. Характер зависимости $h = f(\text{grad})$ указывает на постепенный переход нефти в объеме к адсорбционно-связанному слою. Причем на кривой зависимости есть три участка: участок, соответствующий твердообразной части адсорбционно-связанного слоя; часть слоя с коагуляционной структурой и участок, переходный к жидкости в объеме.

Радиус капилляров влияет на толщину адсорбционно-связанного слоя нефти. Было показано, что при одном и том же градиенте давления вытеснения уменьшение радиуса капилляров приводит к увеличению толщины адсорбированного слоя нефти, причем с увеличением ΔP разность между толщиной адсорбционно-связанного слоя в капиллярах радиусом 62.5 и 350 мкм становится более ощутимой, т. е. толщина адсорбционно-связанного слоя нефти является функцией радиуса капилляров: с увеличением радиуса капилляров толщина адсорбированного слоя нефти уменьшается.

Изучая процесс формирования структуры в тонких нефтяных пленках по изменению вязкости во времени И.Л. Мархасин [1977] получил кривые кинетики структурообразования, которые отражают две стадии в процессе формирования структуры нефтяной пленки. По его мнению, в конце первой стадии на базе адсорбционного слоя образуется пространственный каркас коагуляционной структуры, подобный обычным тиксотропным структурным сеткам, в которых агрегаты микромолекул связаны ван-дер-ваальсовыми силами. Коагуляционный характер структуры на этой стадии подтверждается ее полной обратимостью при механическом разрушении. Продолжительность этой стадии находится в прямой зависимости от величины капилляра и уменьшается с увеличением содержания асфальтенов в нефти. Причем вязкость нефти в адсорбционно-связанном слое по истечении первой стадии зависит от толщины этого слоя. На протяжении второй стадии происходит процесс упрочнения структуры, интенсивность повышения вязкости падает.

В дальнейшем исследователями был проведен послойный анализ адсорбционно-связанных слоев на разных расстояниях от поверхности и показано, что по мере удаления от поверхности характер морфологии изменяется и наблюдается переход от мелкоглобулярной плотноупакованной структуры к крупноглобулярной структуре с агрегацией глобул. Влияние поверхности распространяется на большое расстояние. Лишь при удалении от поверхности на расстояние в 160 мкм структура пленок, сформированных на твердой поверхности, становится аналогичной структуре в объеме. Присутствие в жидкости поверхностно-активных веществ и повышение молекулярной массы адсорбируемого вещества увеличивают толщину адсорбционно-связанного слоя. Слой адсорбционно-связанной нефти по сравнению с нефтью, находящейся в объеме, отличается вязкостью, диэлектрической проницаемостью, растворяющей способностью, упругостью формы, пределом текучести [Мархасин, 1977].

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОСТАТОЧНОЙ НЕФТИ В ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ

Механизмы формирования остаточной нефти в нефтенасыщенных пластах-коллекторах могут качественно отличаться от механизмов, определяющих наличие остаточной нефти в газонасыщенных и газоконденсатонасыщенных пластах. Соответственно, представляет интерес изучение свойств остаточной нефти в газоконденсатных коллекторах.

При подъеме керна из газоконденсатонасыщенных отложений в нем происходит падение давления и выделяется жидкий конденсат. Этот конденсат является подвижным и вытесняется из керна под действием огромных градиентов давления, аналогично вытеснению капиллярно-защемленной нефти из кернов [Михайлов, 1992].

Таким образом, при изучении остаточной нефти газоконденсатных отложений возникает проблема отделения остаточной нефти от выпавшего конденсата. Обычно ее не рассматривают или она сводится к специфическим требованиям к отбору керна материала [Ковалев, Новокрещенова, 1978; Ковалев и др., 1986]. Нами использован другой подход для изучения остаточной нефти [Михайлов и др., 2016].

Возможность изучать состав и свойства остаточных углеводородов дает извлечение их из керна материала с последующим анализом полученных экстрактов. Для выделения органического вещества, как правило, применяется метод экстракции. В качестве экстрагентов используются индивидуальные растворители различной полярности и их смеси. Остаточные углеводороды, извлеченные из породы различными растворителями, называются битумоидами [Петрова, 2008].

Адсорбционно-связанная нефть — это остаточные углеводороды (битумоиды), на которые распространяется действие поверхностных сил.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Адсорбционно-связанную нефть можно определить, зная толщину адсорбционного слоя и площадь поверхности, занимаемой адсорбированной нефтью.

$$K_{\text{сн}} = S_w \cdot \Theta_n,$$

где $K_{\text{сн}}$ — коэффициент, характеризующий степень насыщения порового пространства адсорбционно-связанной нефтью; S_w — толщина адсорбционного слоя; Θ_n — доля площади поверхности, занятая адсорбированной нефтью.

В лабораторных условиях можно определить S_w и Θ_n на основании пленочного течения воды по поверхности пор образцов керна [Танкаева и др., 1983; Михайлов, Сечина, 2013].

Этим способом были определены значения адсорбционно-связанной нефти ($K_{\text{сн}}$). Эксперименты проводились на естественных образцах керна газоконденсатных и нефтяных месторождений. Месторождения Ямбург, Новый Уренгой, Астраханское и Карачаганакское относятся к газоконденсатным, причем породы Ямбура и Нового Уренгоя терригенные и имеют схожую геологическую историю формирования [Конторович и др., 2014], а породы Астраханского и Карачаганакского месторождений карбонатные. Кроме газоконденсатных для сравнительного анализа исследовались и коллекторы нефтяных месторождений с различным литологическим составом. Из нефтяных месторождений (Талинское, Ромашкинское, Ярактинское, Усинское) карбонатными были породы Усинского месторождения, породы остальных месторождений терригенные.

На рис. 1 показаны средние значения адсорбционно-связанной нефти ($K_{\text{сн}}$) для различных месторождений. Видно, что адсорбционно-связанная нефть изменяется для указанных месторождений в интервале 1.7—13 % от объема пор. Для терригенных пород газоконденсатных месторождений Ямбург и Новый Уренгой средние значения $K_{\text{сн}}$ невелики: ~1—2 % от объема пор. Количество адсорбционно-связанной нефти для пород с разным характером насыщения различно. Для газоконденсатных месторожде-

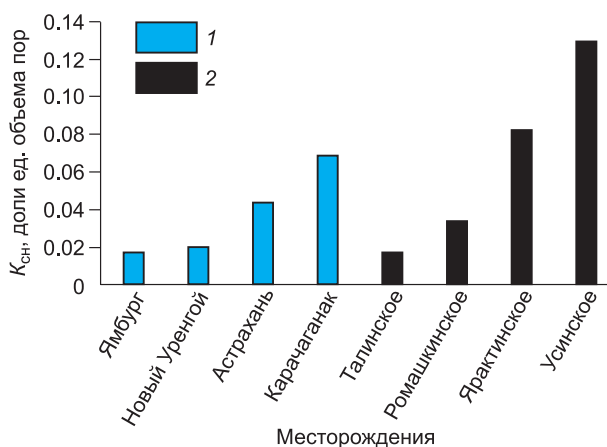


Рис. 1. Средние значения адсорбционно-связанной нефти ($K_{сн}$) анализируемых месторождений.

1 — газоконденсатные месторождения, 2 — нефтяные месторождения.

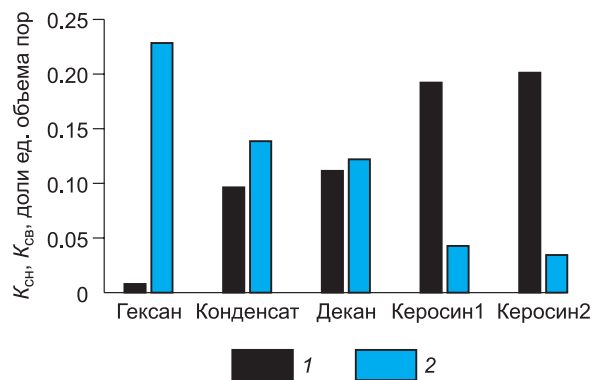


Рис. 2. Средние значения величины адсорбционно-связанного слоя, занятого углеводородами ($K_{сн}$) и водой ($K_{св}$).

Астраханское газоконденсатное месторождение: 1 — углеводороды, 2 — вода; керосин: 1 — авиационный, 2 — светильный.

ний с карбонатными коллекторами оно возрастает от терригенных пород к карбонатным. Для нефтяных месторождений с карбонатными коллекторами оно выше, чем у терригенных пород и возрастает с повышением вязкости нефти.

Как отмечалось выше, количество адсорбционно-связанной нефти во внутриворонном пространстве пород коллекторов контролируется толщиной адсорбционного слоя и долей внутриворонной поверхности, занятой этим слоем. Внутриворонная поверхность, свободная от адсорбированной нефти, занята пленкой адсорбированной воды.

На образцах керна Астраханского газоконденсатного месторождения, отобранных из интервала глубин 3870—3888 м, определялась величина адсорбционно-связанного слоя, занимаемого углеводородами и водой. Для эксперимента были взяты следующие углеводороды: гексан, декан, конденсат, дизельное топливо, керосин. В эксперименте применялась дистиллированная вода [Мархасин, 1977; Михайлов, Сечина, 2013]. В табл. 1 приведены свойства углеводородов, взятых для эксперимента.

На рис. 2 показана величина адсорбционно-связанного слоя, занятого углеводородами. Из рис. 2 и табл. 1 следует, что этот показатель увеличивается с повышением температуры кипения углеводородов. Из простых углеводородов (гексана и декана) величина этого слоя выше у декана, как у углеводорода с более длинной углеводородной цепью. Кроме того, величина адсорбционно-связанного слоя углеводородов увеличивается с усложнением их состава.

В адсорбционно-связанном слое кроме углеводородов находится вода. Так как в процессе адсорбции существует конкуренция между водой и углеводородами, то адсорбционный слой между этими жидкостями распределяется согласно их энергиям адсорбции. Поэтому величина слоя адсорбционно-связанной воды уменьшается с усложнением состава углеводородов.

При оценке остаточной нефти по результатам анализа керна возникает проблема разделения различных видов остаточных нефтей и свободной нефти, находящейся в природном состоянии [Михайлов, 1992].

Изучение остаточных нефтей нефтяных месторождений показало, что остаточные нефти отличаются от добываемых повышенными значениями плотности, вязкости, молекулярной массы, элементным составом (более значительным содержанием гетероатомов S, N, O) [Михайлов, 1992; Петрова, 2008].

Остаточная нефть газоконденсатных месторождений представлена только адсорбционно-связанной нефтью. В данном случае о составе адсорбционно-связанной

Рис. 3. Фракционный состав адсорбционно-связанной нефти Карачаганакского месторождения.

1 — масла, 2 — смолы, 3 — асфальтены.

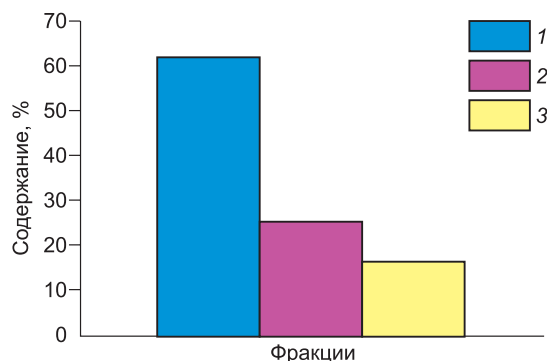


Таблица 1.

Физические свойства и групповой состав углеводородов

| Углево- роды | Плотность, d , кг/м ³ | Темпера- тура кипе- ния, °С | Содержание, мас. % | | | |
|---------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|----------------|---------------|---------------|
| | | | парафи- новые | нафтен- ные | ароматические | |
| | | | | | циклические | бициклические |
| Гексан | 654.8 | 68.7 | 100 | | | |
| Декан | 730 | 174.1 | 100 | | | |
| Конденсат | 744 | 35—150 | 49 | 39 | 12 | 0 |
| Керосин авиационный | 780 | 150—250 | 40 | 35 | | 20 |
| Керосин светильный | 795 | 200—290 | 41 | 37 | 12.5 | 16.4 |

нефти можно судить, изучая состав экстрактов из образцов керн этих месторождений. Результаты анализа могут быть использованы и для геологических построений.

ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ АДсорбЦИОННО-СВЯЗАННОЙ НЕФТИ

Для изучения состава адсорбционно-связанной нефти газоконденсатных месторождений были взяты образцы керн Карачаганакского, Астраханского и Ямбургского месторождений.

Определялся групповой и фракционный состав хлороформенного экстракта адсорбированных углеводородов, выделенного из образцов керн Карачаганакского месторождения. На рис. 3 показан фракционный состав адсорбционно-связанной нефти Карачаганакского месторождения, из которого следует, что в состав этой нефти входят масла, смолы и асфальтены. Основной составляющей частью адсорбционно-связанной нефти Карачаганакского месторождения являются масляные фракции. Содержание смолистых компонентов и асфальтенов, как показали исследования, снижается с увеличением глубины залегания пород.

Таким образом, в отличие от адсорбционно-связанной нефти нефтяных месторождений, где доминируют смолоасфальтеновые компоненты, для газоконденсатных месторождений доминируют масла.

ГРУППОВОЙ СОСТАВ АДсорбЦИОННО-СВЯЗАННОЙ НЕФТИ

Для получения данных о групповом составе адсорбционно-связанной нефти, т. е. о наличии в экстракте той или иной группы соединений, отличающихся некоторой общностью химического строения, была применена ИК-спектроскопия. Использование ИК-спектроскопии в настоящее время является общепринятым подходом при выполнении комплексных исследований состава углеводородов различных месторождений. Этот метод оказался весьма информативным для изучения связанной воды [Грибина, Тарасевич, 1971]. Метод основан на поглощении, отражении и рассеивании энергии ИК-излучения при прохождении через вещество. При исследовании состава углеводородов используется интенсивность характеристических полос поглощения. Каждая из полос поглощения соответствует колебанию связей, групп, атомов в молекуле.

Таблица 2.

Характеристика полос поглощения газоконденсата

| Волновое число, см ⁻¹ | Характеристика полос поглощения |
|----------------------------------|--|
| 2854.08—2955.34 | Метиленовые группы (CH ₂), метильные группы (CH ₃) в парафиновых цепях |
| 1607, 805—834, 740.91 | Ароматические углеводороды |
| 1377.35, 1457.51 | Разветвленность углеводородных цепей |
| 722.75, 767.57 | R(CH ₂) _n -CH ₃ , где $n > 4$ |

Таблица 3.

Характеристика полос поглощения адсорбционно-связанной нефти

| Волновое число, см ⁻¹ | Характеристика полос поглощения |
|----------------------------------|---|
| 3400.32 | ОН-группы в спиртах |
| 2854.72—2956.70 | Метиленовые группы (CH ₂), метильные группы (CH ₃) в парафиновых цепях (алканы и нафтены) |
| 1732.13 | Предельные алифатические альдегиды |
| 1608.05, 762.83 | Ароматические углеводороды |
| 1111.42—1249.79 | Простые эфиры |
| 1378.21, 1456.69 | Разветвленность углеводородных цепей |
| 721.50 | R(CH ₂) _n -CH ₃ , где $n > 4$ |

Рис. 4. ИК-спектры адсорбционно-связанной нефти:

a — Карачаганакское месторождение, *б* — Астраханское месторождение.

ИК-спектры были получены на двулучевом спектрофотометре «SPECORD». Источником излучения служит керамический стержень диаметром 4.0 мм с платинорадиевой спиралью накала, дающей температуру 1200 °С. Процентные коэффициенты пропускания проб определяются двулучевым способом по принципу оптического дифференцирования. Спектры снимались в разборных кюветках, толщина которых определяется толщиной алюминиевой прокладки равной 0.02 мм.

Этим методом исследовались хлороформенные экстракты из образцов керн Карачаганакского и Астраханского месторождений.

Для адсорбционно-связанной нефти этих месторождений оказались характерными полосы поглощения в областях: 3600—3100; 2940—2860; 1740—1600; 1466—1300; 1200—1000; 893—800; 792—720; 653—500 см⁻¹ (рис. 4).

Область поглощения 3600—3100 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями ОН-групп, которые являются характеристическими, поскольку в них принимает участие легкий атом водорода.

Максимум поглощения при 2940 см⁻¹ характеризует наличие метиленовых групп (-CH₂-) в парафиновых цепях, а при 2860 см⁻¹ — наличие метильных групп (-CH₃) в парафиновых цепях. На этих же частотах поглощают метиленовые группы, входящие в пяти—шестичленные нафтеновые кольца. Положение этих полос поглощения устойчивое, они имеют высокую интенсивность, что свидетельствует о наличии длинных парафиновых цепей с числом атомов углерода больше 24. Устойчивое положение также у полос при 1466 см⁻¹ — ножничные колебания (-CH₂-) групп в линейных алифатических цепях и при 1380 см⁻¹ — поглощение (-CH₃) групп на концах алифатических цепей (деформационные колебания С-СН₃).

По поглощению в области 1740—1600 см⁻¹ судят о кислородсодержащих соединениях и об относительном содержании ароматических углеводородов. Максимум поглощения при 1740 см⁻¹ характерен для сложных эфиров, при 1700 см⁻¹ характерен для органических кислот, ароматических эфиров и кетонов; 1600 см⁻¹ характеризует поглощение С=С связей в ароматических структурах. Четкий максимум при 1040 см⁻¹ говорит о наличии структур S=O (S⁶; RSO₃H; RSO₃ и конденсированные ароматические структуры). В области 800—893 см⁻¹ поглощают 1,2,3-тризамещенные бензолы и 1,2,3,4-тетразамещенные бензолы. Область поглощения 792—720 см⁻¹ характерна для соединений типа R-(CH₂)_{*n*}-CH₃, где *n* принимает различные значения от 1 и выше, например, при поглощении 720 см⁻¹ *n* принимает значение 4.

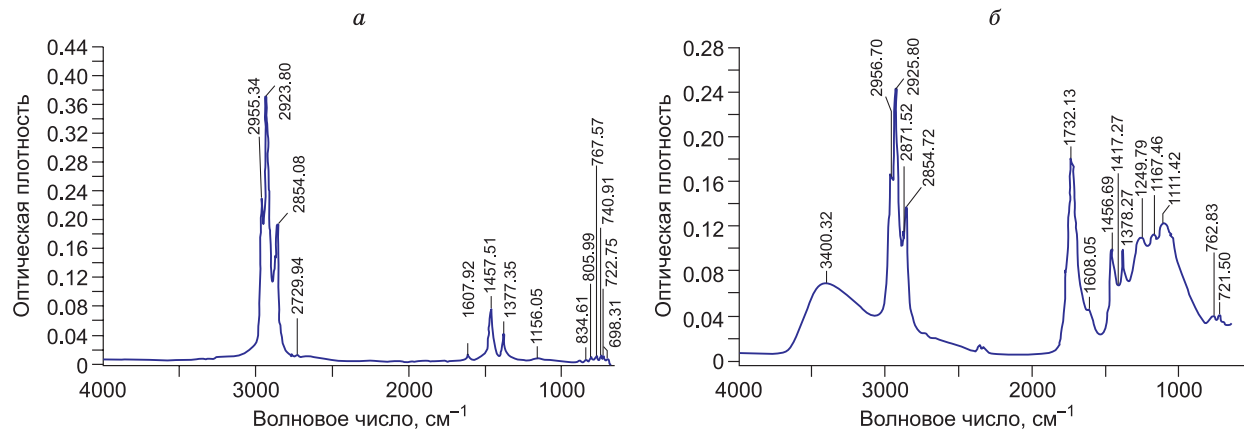
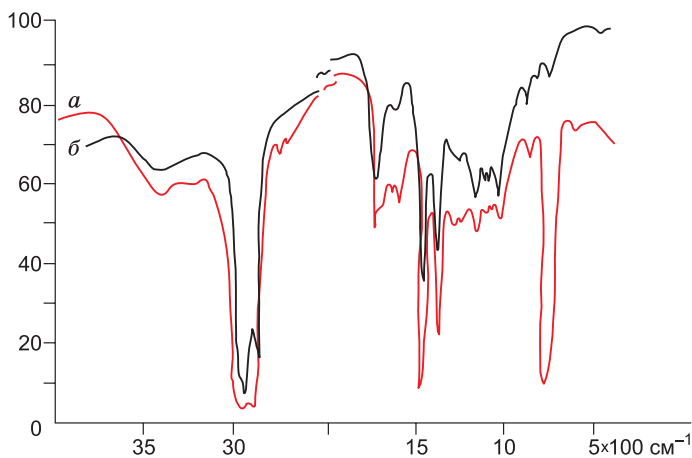


Рис. 5. ИК-спектр газоконденсата (*a*) и адсорбционно-связанной нефти (*б*) Ямбургского месторождения.

ИК-спектры газоконденсата и адсорбированных углеводородов Ямбургского месторождения (рис. 5) получены методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iSiO, кристалл НПВО St Se.

На рис. 5, *а* представлен ИК-спектр газоконденсата. В табл. 2 приведены полосы поглощения и их расшифровка. На основании табл. 2 можно сказать, что в состав газоконденсата входят алканы, нафтены и ароматические углеводороды, т. е. это смесь углеводородов без полярных групп в составе молекул.

На рис. 5, *б* представлен ИК-спектр адсорбционно-связанной нефти. В табл. 3 приведены полосы поглощения и их расшифровка. На основании этих данных можно сказать, что в состав адсорбционно-связанной нефти входят алканы, нафтены, ароматические углеводороды, а также соединения с полярными группами — кислородсодержащие соединения [Тарасевич, 2012; Ермилов и др., 1996].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе адсорбции углеводородов различного строения в поровом пространстве пород-коллекторов образуются слои, на которые распространяется действие поверхностных сил — адсорбционно-связанные слои углеводородов, называемые адсорбированной нефтью. Кроме углеводородов в адсорбционном процессе участвует пластовая вода, образуя адсорбированный слой. В результате этого, в поровом пространстве пород-коллекторов образуются адсорбционные слои сложного строения, в которых поверхность порового пространства распределена между водой и углеводородами согласно их энергиям адсорбции.

Изучение адсорбционно-связанной нефти на естественных образцах керна различных месторождений методом изотермической сушки (метод испарения) показало, что этот параметр зависит от сложности строения углеводородного сырья, температуры кипения углеводородов и состава пород-коллекторов. Месторождения Ямбург, Новый Уренгой, Астраханское и Карачаганакское относятся к газоконденсатным, причем, породы Ямбура и Нового Уренгоя терригенные, а породы Астраханского и Карачаганакского месторождений карбонатные. Из нефтяных месторождений (Талинское, Ромашкинское, Ярактинское, Усинское) карбонатными были породы Усинского месторождения.

Анализ количества, состава и свойств адсорбционно-связанной нефти позволит получить новую информацию о залежи и ее изменении в процессе извлечения углеводородов [Ермилов, Лапердин, 2011].

Средние значения адсорбционно-связанной нефти составили для пород Ямбура 1.7 %, для Нового Уренгоя — 2 %, для Астрахани — 4.4 %, для Карачаганака — 6.9 % от объема пор. Остальная часть адсорбционно-связанных слоев этих месторождений занята водой. Она составила в среднем для Ямбура 25 %, для Нового Уренгоя 41.4 %, для Астрахани 20.4 %, для Карачаганака 19.2 % от объема пор.

Средние значения адсорбционно-связанной нефти и адсорбционно-связанной воды для Талинского месторождения составили соответственно 1.7 и 27.9 %; для Ромашкинского — 3.4 и 21.1 %; для Ярактинского — 8.2 и 5.6 %; для Усинского — 13 и 21.2 % от объема пор.

Адсорбционно-связанная нефть изменяется для указанных месторождений в интервале 1.7—13.0 % от объема пор. Адсорбционно-связанная нефть газоконденсатных месторождений выше у карбонатных пород. Адсорбционно-связанная нефть нефтяных месторождений выше у карбонатных пород и у месторождений, имеющих нефть повышенной вязкости.

Изучение образования адсорбированных слоев индивидуальными углеводородами, продуктами переработки нефти и водой на образцах керна Астраханского месторождения показало, что адсорбционно-связанный слой распределится между водой и углеводородами в следующем порядке (в % от объема пор) соответственно: гексан — вода 0.8, 22.8; декан — вода 11.3, 12.3; конденсат — вода 9.7, 13.9; керосин авиационный — вода 19.3, 4.3; керосин светильный — вода 20.1, 3.5.

Сравнительный анализ состава адсорбционно-связанной нефти и пластового конденсата указывает на различие состава и характеристик этих углеводородных систем, что подтверждает природный (геологический) характер формирования остаточной нефти в газоконденсатных пластах.

Адсорбционно-связанная нефть газоконденсатных месторождений, как и адсорбционно-связанная нефть нефтяных месторождений, содержит в своей структуре полярные группы. Поэтому $K_{сн}$ вполне можно называть коэффициентом адсорбционно-связанной нефти. Молекулы, содержащиеся в своей структуре полярные группы, особенно подвержены влиянию адсорбционных сил. Они задерживаются породой при любом механизме фильтрации.

ЛИТЕРАТУРА

Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного слоя трения. М., Физматгиз, 1963, 472 с.

Бобров П.П., Миронов В.Л., Репин А.В. Спектры диэлектрической проницаемости нефтеводонасыщенных песчано-глинистых пород различного минералогического состава и релаксационные свойства воды в этих породах // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (7), с. 1359—1368.

Бриджмен П.В. Новейшие работы в области высоких давлений Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1948, 299 с.

Галкин С.В., Ефимов А.А., Кривошеков С.Н., Савицкий Я.В., Черепанов С.С. Применение метода рентгеновской томографии при петрофизических исследованиях ядра нефтяных и газовых месторождений // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (5), с. 995—1007.

Глембоцкий В.А. Основы физико-химии флотационных процессов. М., Недра, 1980, 472 с.

Головко А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С., Фурсенко Е.А. Состав и распределение алкилнафталинов в нефтях Западной Сибири // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (5—6), с. 931—940.

Грибина И.А., Тарасевич Ю.И. Изучение состояния воды в каолините методом ИК спектроскопии // Геохимия, 1971, № 7, с. 878—882.

Дерягин Б.В. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М., Наука, 1972, 209 с.

Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д. Вода в дисперсных системах. М., Химия, 1989, 288 с.

Дурмишьян А.Г. О связанной нефти в газовых и газоконденсатных пластах // Геология нефти и газа, 1963а, № 9, с. 49—52.

Дурмишьян А.Г. О причинах несоответствия запасов газа газоконденсатных месторождений Азербайджана, подсчитанных объемным методом и методом падения пластового давления // Нефтяное хозяйство, 1963б, № 3, с. 26—31.

Дурмишьян А.Г. Газоконденсатные месторождения. М., Недра, 1979, 335 с.

Ермилов О.М., Лапердин А.Н. Системный анализ геолого-промысловой и технологической информации при разработке месторождений углеводородного сырья // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (8), с. 1013—1026.

Ермилов О.М., Ремизов В.В., Ширковский А.И., Чугунов Л.С. Физика пласта, добыча и подземное хранение газа. М., Наука, 1996, 541 с.

Ермилов О.М., Карагодин Ю.Н., Конторович А.Э., Тер-Саакян Ю.Г., Агалаков С.Е., Беляев С.Ю., Борисова Л.С., Букреева Г.Ф., Бурштейн Л.М., Гордеев В.Н., Дмитрук В.В., Жилина И.В., Красавчиков В.О., Супруненко О.И., Чупова И.М., Фурсенко Е.А. Особенности геологического строения и разработки уникальных залежей газа крайнего севера Западной Сибири. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2004, 141 с.

Злочевская Р.И. Связанная вода в глинистых грунтах. М., Изд-во Моск. ун-та, 1969, 176 с.

Ковалев А.Г., Новокрещенова А.П. Лабораторный метод оценки остаточной нефти в газонасыщенных пластах (зонах) // Тр. ВНИИ, вып. 64. М., ВНИИ, 1978, с. 103—108.

Ковалев А.Г., Кузнецов В.В., Покровский В.В., Сонич В.П., Питкевич В.Т. О содержании остаточной нефти в газонасыщенных зонах нефтегазовых месторождений Приобья // Нефтяное хозяйство, 1986, № 9, с. 41—43.

Конторович В.А., Конторович Д.В., Сурикова Е.С. История формирования крупных антиклинальных структур — ловушек для уникальных газовых залежей на севере Западной Сибири (на примере Медвежьего месторождения) // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (5—6), с. 862—873.

Кузьмин В.А., Михайлов Н.Н., Скибицкая Н.А., Гурбатова И.П., Моторова К.А. Результаты электронно-микроскопических исследований влияния микроструктурных факторов порового пространства коллектора на характер насыщения нефтью // Геология нефти и газа, 2015, № 3, с. 34—44.

Лаврентьев Ю.Г., Королук В.Н., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н. Рентгеноспектральный микроанализ породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100 // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (10), с. 1813—1824.

Липатов Ю.С. Поверхностные явления в гетерогенных полимерных системах // Успехи коллоидной химии. М., Наука, 1973, с. 309—317.

Мархасин И.Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. М., Недра, 1977, 214 с.

Мельников Н.В., Вымятин А.А., Мельников П.Н., Смирнов Е.В. Возможности открытия новых крупных залежей нефти в главном поясе газонефтеносности Лено-Тунгусской провинции // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (5—6), с. 701—720.

Милешина А.Г., Калинин М.К., Сафонова Г.И. Изменение нефтей при фильтрации через породы. М., Недра, 1983, 206 с.

Михайлов Н.Н. Остаточное нефтенасыщение разрабатываемых пластов. Монография. М., Недра, 1992, 272 с.

Михайлов Н.Н., Сечина Л.С. Роль адсорбированных флюидов при оценке эффективности методов повышения нефтеотдачи пластов // Доклады IV Международного научного симпозиума «Теория и

практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов» 18—19 сентября 2013 г. В 2 т. М., ОАО «Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт», 2013, т. 2, с. 14—17.

Михайлов Н.Н., Ермилов М.О., Сечина Л.С. Экспериментальное исследование смачиваемости и анализ ее влияния на фильтрационно-емкостные свойства продуктивных коллекторов Неокомской залежи Ново-Уренгойского и Ямбургского месторождений. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2012, 58 с.

Михайлов Н.Н., Ермилов О.М., Сечина Л.С. Физико-химические особенности адсорбционно-связанной нефти в образцах кернa газоконденсатных месторождений // ДАН, 2016, т. 466, № 3, с. 319—323.

Осипов В.И., Карпенко Ф.С., Румянцева Н.А. Активная пористость и ее влияние на физико-механические свойства глинистых пород // Геоэкология, 2014, № 3, с. 262—269.

Петрова Л.М. Формирование состава остаточных нефтей. Казань, Изд-во ФЭН, 2008, 203 с.

Райтбурд Ц.М., Слонимская М.В. Современные представления о системе глинистые минералы—катионы—связанная вода // Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 1. М., Изд-во Моск. ун-та, 1970, с. 78—99.

Рейндер П.А. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностно-активных веществ // Успехи коллоидной химии. М., Наука, 1973, с. 9—29.

Танкаева Л.К., Дмитриевский А.Н., Сечина Л.С., Приваленко Н.В. Способ определения степени гидрофобизации поверхности пор. Авторское свидетельство № 1022005, Бюллетень изобретений, 1983.

Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М., Изд-во Моск. ун-та, 2012, 54 с.

Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев, Наукова Думка, 1975, 109 с.

Фукс Г.И., Каверина Н.И. Исследование граничного трения и применения с целью изучения взаимодействия высокодисперсных частиц // Коллоидный журнал, 1959, т. 21, № 6, с. 718—730.

Шертл Г.-П., Нойзер Р.Д., Логвинова А.М., Вирт Р., Соболев Н.В. Катодоллюминесцентная микроскопия известково-силикатных пород сверхвысоких давлений Кокчетавского массива: что мы можем узнать нового о силикатах, углеродсодержащих минералах и алмазах? // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 133—148.

Anderson W.G. Wettability literature survey — Part 1: Rock/oil/brine interactions and effects of core handling on wettability // J. Petrol. Technol., 1986, v. 38, № 10, p. 1125—1144.

Anderson W.G. Wettability literature survey — Part 6: The effects of wettability on waterflooding // J. Petrol. Technol., 1987, v. 39, № 12, p. 1605—1622.

Clementz D.M. Alteration of rock properties by adsorption of petroleum heavy ends: Implications for enhanced oil recovery // Proceedings of the SPE/DOE third joint symposium on enhanced oil recovery, Tulsa, OK, USA, April 4—7, 1982. Tulsa, USA, 1982, p. 131—139.

Dubey S.T., Waxman M.H. Asphaltene adsorption and desorption from mineral surfaces // SPE Reservoir Eng., 1990, v. 6, № 3, p. 389—395.

Hoeiland S., Barth T., Blokhus A.M., Skauge A. The effect of crude oil acid fractions on wettability as studied by interfacial tension and contact angles // J. Petrol. Sci. Engin., 2001, v. 30, p. 91—103.

Kuzmin V.A., Mikhailov N.N., Skibitskaya N.A. SEM study of the influence of microstructure wettability on the character of the oil saturation of the porous space of rocks // J. Surf. Invest. 2013, v. 7, № 5, p. 907—912.

*Рекомендована к печати 29 января 2016 г.
А.Э. Конторовичем*

*Поступила в редакцию
28 октября 2015 г.*