



Комплекс основан на том, что спектр углеводородов C1-C6, обычно выявляемых методом геохимической съемки по шламу неглубоких скважин с последующей термовакуумной дегазацией (таблица 1), дополняется более тяжелыми УВ, полученными в результате их концентрирования на сорбенте (таблица 2).

Из анализа данных таблиц 1 и 2 следует, что каждый из методов имеет свои ограничения. Так, например, при *хроматографическом анализе УВ, извлекаемых из породы методом термо-вакуумной дегазации*, существуют некоторые ограничения по спектру выявляемых УВ. Связано это с тем, что в поверхностных отложениях высокомолекулярные соединения (тяжелые УВ) встречаются в меньших концентрациях, нежели легкие УВ (соотношение $C1 > C2 > C3 > C4 > C5$ и т.д. сохраняется на всех уровнях геологического разреза), поэтому при наличии значительной зоны окисления, концентраций высокомолекулярных УВ бывает недостаточно для их идентификации методами газовой хроматографии. В этом случае спектр гомологов метана ограничивается пентаном или гексаном.

Типичные анализируемые соединения при выполнении геохимической съемки по шламу неглубоких скважин с дальнейшей термо-вакуумной дегазацией

В результате хроматографического анализа определяются

углеводородные и неуглеводородные соединения.

Анализируется 23 соединения.

Из них 12 соединений могут выступать в качестве признаков нефтегазоносности.

Результаты поверхностной геохимической съемки по шламу неглубоких скважин на площади Медвежьего ГКМ

Таблица 1

Нормальные алканы

- 1 метан
- 2 этан
- 3 пропан
- 4 н-бутан
- 5 н-пентан
- 6 н-гексан

Изоалканы

- 1 i-бутан
- 2 тетраметилметан
- 3 2,2-диметилпропан
- 4 2-метилбутан
- 5 2,2-диметилбутан
- 6 2,3-диметилбутан и 2-метилпентан
- 7 3-метилпентан

Непредельные УВ

- 1 этилен
- 2 пропилен
- 3 изобутилен и бутен
- 4 3-метилбутен
- 5 2-метилбутен

Неуглеводородные газы

- 1 азот
- 2 кислород
- 3 водород
- 4 гелий
- 5 углекислота

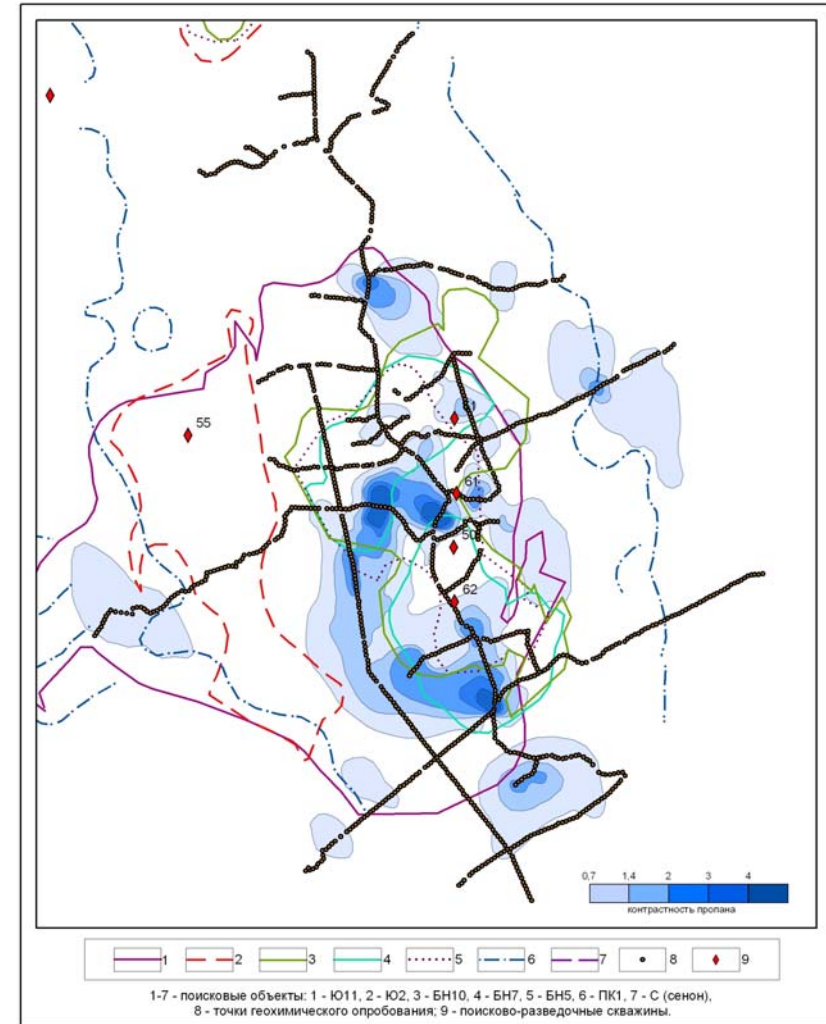


Таблица 2

**Типичные анализируемые соединения
выявляемые при выполнении геохимической съемки методом накопления
УВ на сорбенте**

Алканы	Изоалканы	Циклоалканы	Ароматические УВ	Группы соединений
н-бутан (4)	2-метилбутан	циклопентан (5)	бензол (6)	Терпены (9)
н-пентан (5)	2-метилпентан	метилциклопентан	толуол (7)	Спирты (13)
н-гексан (6)	3-метилпентан	циклогексан (6)	о-ксилол (8)	Альдегиды (18)
н-гептан (7)	2,4-диметилпентан	метилциклогексан	м,п-ксилол (9)	Кетоны (12)
н-октан (8)	2-метилгексан	1,4-диметилциклогексан	этилбензол	Кислоты (10)
н-нонан (9)	3-метилгексан	1-метил-4-метилэтилциклогексан	н-бутилбензол	Эфиры (16)
н-декан (10)	2,3-диметилгексан		1,2,3-триметибензол	Другие (12)
н-ундекан (11)	2,4-диметилгексан		1,2,4,5-тетраметилбанзол	
н-додекан (12)	2-метилгептан		1,2,3-триметибенаол	
н-тридекан (13)	3-метилгептан		1,3,5-триметибенаол	
н-тетрадекан (14)	2-метилоктан		1,3 -диизопропилбензол	
н-пентадекан (15)	3-метилоктан		1,4 -диизопропилбензол	
	2-метилнонан		1-метил-2-пропилбензол	
	3,5-диметилоктан		1-метил-3-пропилбензол	
	4-метилдекан		1-пропенилбензол	
	изододекан		2-этилтолуол	
	2,4,6-триметилоктан		3- этилтолуол/4-этилтолуол	
			2-фенилоктан	
			4-фенилциклогексен	
			5-фенилдекан	
			5-фенилундекан	
			изопропилбензол	
			м-метилстирол	
			нафталин	
			н-пропилбензол	
			о-метилстирол	

В методе концентрирования подпочвенного воздуха на сорбенте с последующей его термодесорбцией, возникают сложности с сорбированием легких углеводородов (метан, этан, этилен, пропан, пропилен и т.д.), поскольку они обладают низкими коэффициентами сорбции, высокими коэффициентами десорбции и, как следствие, «проскакивают» практически через все известные типы сорбентов. С возрастанием молекулярной массы



сорбционная способность УВ возрастает и, начиная с С5 (пентан), они уже достаточно хорошо «задерживаются» на сорбенте. Поэтому «диапазон» УВ, определяемых с помощью сорбционных методов исследований, всегда «сдвинут» в сторону тяжелых УВ. Легкие углеводороды С1-С3 на сорбентах практически не «задерживаются», а на хроматограммах они выходят единым «пиком», вместе с метаном. Например, в методике GORE-SORBER углеводороды из группы нормальных алканов определяются в интервале от С4 (бутан) – до С18 (октадекан), а ароматические УВ - до нафталена (С10) включительно.

Кроме этого, в методе концентрирования подпочвенного воздуха на сорбенте с последующей его термодесорбцией просто хроматографического анализа уже недостаточно. Это связано как с низким уровнем концентрации УВ, так и с ограниченным временем выхода УВ-компонент. Дело в том, что коэффициенты удержания многих индивидуальных УВ-компонент бывают достаточно близки, а калибровочных смесей высокомолекулярных соединений не существует. Как следствие, методами хроматографического анализа выполнить их четкое разделение и идентификацию невозможно.

Поэтому при отборе проб на сорбент, идентификация УВ компонент может производиться только методами масс-спектрометрического анализа. При этом для различных групп УВ (гомологов метана, ароматических и высокомолекулярных УВ) используются как разные сорбенты, так и разные методики анализа.

Вывод. Для увеличения информативности и достоверности геохимических исследований целесообразно применять комплексную методику.

Этот комплекс исследований позволяет выявлять УВ в диапазоне С1-С10.

Его целесообразно использовать в районах с засушливым климатом, таких как Оренбургская, Волгоградская области РФ, Краснодарский край и др., то есть там, где в поверхностных отложениях существует мощная зона окисления УВ.

С 2002 года комплексная геохимическая съемка по шламу неглубоких скважин с последующей термо-вакуумной дегазацией и накоплением УВ на сорбенте использовалась нами при поисках месторождений УВ.

Этому способствовало и появление новой аппаратуры активно разрабатываемой в ЗАО СКБ "Хроматэк". Так, коллективом ЗАО СКБ "Хроматэк", была разработана аппаратура для отбора проб летучих органических соединений при помощи сорбционной



Геохимические методы поисков месторождений углеводородов

трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Эта методика регламентируется **ГОСТ 16017-1-2007** (Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений, часть 1, отбор проб методом прокачки). Аналогичная методика разработана для газохроматографического анализа с использованием МСД/ПИД (регламентируется **ГОСТ Р ИСО 16000-6-2007** «Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Tenax TA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД»).

В настоящее время мы используем аппаратуру ЗАО СКБ "Хроматэк" как для отбора проб подпочвенного воздуха с помощью сорбционных трубок, так и для анализа УВ накопленных на сорбенте.

Примерный перечень оборудования необходимого для выполнения описанного выше комплекса исследования представлен в **таблице 3**.

Таблица 3


Перечень оборудования необходимого для проведения комплексной геохимической съемки

1	Бурение скважин производится мотобуром на глубину 1,5 метра
	Комплект для бурения скважин глубиной 1,5м. Мотобур Штиль ВТ-360: вес 28 кг, размер в упаковке 37х30х50 см Шнек: вес 14 кг, D 60 или 90мм, длина 90 см. Удлинитель штока к шнеку: вес 6, длина 50 см. Ручки к мотобуру: вес 10, размер в упаковке 70х61х15.
2	С забоя скважины отбирается проба шлама для дальнейшей термо-вакуумной дегазации в полевой лаборатории и проба подпочвенного воздуха на сорбционную трубку.



2.1	Отбор проб шлама производится в герметично закрывающиеся стеклянные банки.																			
2.2	Отбор подпочвенного воздуха на сорбент производится с помощью зонда и аспиратора																			
	<p style="text-align: center;">Аспиратор «Хроматэк ПВ-2»</p> <p>Предназначен для использования сорбционных трубок внешним диаметром 6мм и 5мм.</p> <table border="1" data-bbox="746 450 1445 719"> <thead> <tr> <th colspan="2">Технические характеристики</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Количество каналов</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>Диапазон задания расхода, мл/мин</td> <td>от 20 до 200</td> </tr> <tr> <td>Диапазон задания времени отбора, мин:с</td> <td>от 00:00 до 99:59</td> </tr> <tr> <td>Перепад давления, преодолеваемый аспиратором, кПа, не менее</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>Пределы допускаемой основной приведенной погрешности измерения расхода, %</td> <td>±5</td> </tr> <tr> <td>Пределы допускаемой основной относительной погрешности измерения времени, %</td> <td>±0,5</td> </tr> <tr> <td>Габаритные размеры (ширина x глубина x высота), мм, не более</td> <td>300x249x196</td> </tr> <tr> <td>Масса, кг, не более</td> <td>7</td> </tr> </tbody> </table> <p>Электрическое питание осуществляется от сети переменного тока (220 В, 50 Гц), бортовой сети автомобиля (12 В) или встроенного аккумулятора.</p>		Технические характеристики		Количество каналов	2	Диапазон задания расхода, мл/мин	от 20 до 200	Диапазон задания времени отбора, мин:с	от 00:00 до 99:59	Перепад давления, преодолеваемый аспиратором, кПа, не менее	20	Пределы допускаемой основной приведенной погрешности измерения расхода, %	±5	Пределы допускаемой основной относительной погрешности измерения времени, %	±0,5	Габаритные размеры (ширина x глубина x высота), мм, не более	300x249x196	Масса, кг, не более	7
Технические характеристики																				
Количество каналов	2																			
Диапазон задания расхода, мл/мин	от 20 до 200																			
Диапазон задания времени отбора, мин:с	от 00:00 до 99:59																			
Перепад давления, преодолеваемый аспиратором, кПа, не менее	20																			
Пределы допускаемой основной приведенной погрешности измерения расхода, %	±5																			
Пределы допускаемой основной относительной погрешности измерения времени, %	±0,5																			
Габаритные размеры (ширина x глубина x высота), мм, не более	300x249x196																			
Масса, кг, не более	7																			
2.3	С помощью аспиратора подпочвенный воздух прокачивается через сорбционную трубку, где и накапливаются УВ *.																			
<p style="text-align: center;">Сорбционная трубка комбинированная (три типа сорбента)</p> 	<p>Предназначена для ТДС-1 (2-х стадийного) Внешний диаметр 6 мм. Длина 115 мм. Производство ЗАО СКБ «Хроматэк».</p>																			
	<p>Контейнер для транспортировки сорбционных трубок Производство ЗАО СКБ «Хроматэк».</p>																			
3.	В полевой лаборатории с помощью термостата (3.1) проба шлама нагревается, создается вакуум (3.2) и через дегазатор проба газа перегоняется в барбатер (3.3)																			
<p>3.1 Термостат(водяная баня) TW – 2.02</p> 	<p>3.2 Вакуумный насос GL 2Z-12</p> 	<p>3.3 Барбатер на 150 мл</p> 																		



4	Сорбционные трубки и барбатыры транспортируются в стационарную лабораторию ЗАО «НПЦ Геохимия» в г. Москва																								
4.1	Из сорбционных трубок производится термодесорбция с помощью двухстадийного термодессорбера *.																								
	<p>10 методов анализа Простое подключение ТДС к хроматографу Проверка герметичности трубки перед десорбцией Инертные газовые линии, покрытые Silcosteel® Обогреваемые газовые магистрали Высокая скорость нагрева ловушки (до 1000°С/мин) Охлаждение ловушки элементами Пелтье Десорбция с ловушки осуществляется в обратном направлении, чем при сорбции Кондиционирование трубки во время анализа отдельным газом Автоматическое управление расходами газов</p>																								
<table border="0"> <tr> <td colspan="2">Сорбционные трубки</td> </tr> <tr> <td>Длина</td> <td>115 мм</td> </tr> <tr> <td>Внешний диаметр</td> <td>6 мм</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Аналитические характеристики</td> </tr> <tr> <td>Температура сорбционной трубки</td> <td>От 40 до 400 °С</td> </tr> <tr> <td>Температура ловушки (нижняя)</td> <td>От -20 до 35 °С</td> </tr> <tr> <td>Температура ловушки (верхняя)</td> <td>От 35 до 350 °С</td> </tr> <tr> <td>Скорость нагрева ловушки</td> <td>До 1000 °С/мин</td> </tr> <tr> <td>Температура крана</td> <td>От 40 до 220 °С</td> </tr> <tr> <td>Температура переходной линии</td> <td>От 40 до 250 °С</td> </tr> <tr> <td>Расход инертного газа</td> <td>От 0 до 200 мл/мин</td> </tr> <tr> <td>СКО результатов анализа (площадь пика)</td> <td>Не более 2%</td> </tr> </table>		Сорбционные трубки		Длина	115 мм	Внешний диаметр	6 мм	Аналитические характеристики		Температура сорбционной трубки	От 40 до 400 °С	Температура ловушки (нижняя)	От -20 до 35 °С	Температура ловушки (верхняя)	От 35 до 350 °С	Скорость нагрева ловушки	До 1000 °С/мин	Температура крана	От 40 до 220 °С	Температура переходной линии	От 40 до 250 °С	Расход инертного газа	От 0 до 200 мл/мин	СКО результатов анализа (площадь пика)	Не более 2%
Сорбционные трубки																									
Длина	115 мм																								
Внешний диаметр	6 мм																								
Аналитические характеристики																									
Температура сорбционной трубки	От 40 до 400 °С																								
Температура ловушки (нижняя)	От -20 до 35 °С																								
Температура ловушки (верхняя)	От 35 до 350 °С																								
Скорость нагрева ловушки	До 1000 °С/мин																								
Температура крана	От 40 до 220 °С																								
Температура переходной линии	От 40 до 250 °С																								
Расход инертного газа	От 0 до 200 мл/мин																								
СКО результатов анализа (площадь пика)	Не более 2%																								
4.2	Анализ УВ выполняется на хроматографах «Кристалл 5000» и «Цвет-Аналитик», в соответствии с существующими ГОСТ и методическими указаниями **																								

* - на всех стадиях работ (полевые работы: аспираторы, сорбенты и т.д., лабораторные работы: двухстадийный термодессорбер, хроматографы и т.д.) используется заводское оборудование, специально разработанное для данных видов исследования ЗАО СКБ «Хроматэк» и ООО ТД «Цвет». Мы не применяем опытные образцы оборудования или самостоятельно приготовленные сорбционные трубки с сорбентами отечественного производства.

** - анализ УВ производится по известным и аттестованным методикам в соответствии с существующим ГОСТ. Мы не используем не аттестованные методики анализа.

Преимущества от использования вышеприведенного оборудования следующие:

1. Аспиратор.

Специально разработан и предназначен для использования сорбционных трубок диаметрами 5 и 6 мм. Расход воздуха регулируется в диапазоне регламентируемом существующей методикой «Отбор проб воздуха при помощи сорбционных трубок с последующей термодесорбцией и хроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД».

2. Сорбционные трубки.

Поскольку единого универсального сорбента способного сорбировать УВ в необходимом нам диапазоне нет (от легко летучих УВ, до циклических и ароматических УВ), то используются комбинированные сорбционные трубки, заполненные сорбентом трех типов.

Для хранения и транспортировки каждая сорбционная трубка помещается в герметически закрывающийся контейнер.

2. Двухстадийный термодессорбер.

Двухстадийный термодессорбер предназначен для проведения анализа летучих компонентов в воздухе.

Этот метод имеет преимущество перед обычной термодесорбцией, поскольку при проведении двухстадийной термодесорбции компоненты, извлеченные из сорбционной трубки, предварительно фокусируются в ловушке, заполненной сорбентом, и после этого узкой зоной направляются в хроматографическую колонку (рисунок 1). Для улавливания самых летучих компонентов ловушка охлаждается элементами Пельтье до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. После этого ловушка быстро нагревается и анализируемые компоненты узкой зоной направляются в хроматографическую колонку.



Рис 1. Принцип работы двухстадийного термодессорбера

Таким образом, обеспечивается значительно лучшая чувствительность и эффективность разделения компонентов

Ловушка термодессорбера заполнена многокомпонентным сорбентом (Tenax GR/Carbopack B/Carbosieve S III).

4. Хроматограф «Кристалл 5000»

Используется капиллярная колонка TR-1ms, 60m*0.32mm*1.0µm.

Хроматограф используется с двухстадийным термодессорбером.

В результате использования данной методики возможна идентификация (анализ) более 160 соединений.

Из них около 100 соединений никакого отношения к поискам залежей УВ не имеют.

Около 60 соединений могут выступать в качестве признаков нефтегазоносности.

Из них наиболее информативными критериями являются:

1. Алканы нормального ряда (8 соединений, синий цвет в таблице 2, бутан не всегда уверенно диагностируется).

2. Изоалканы (16 соединений, но наиболее информативны – 7, красный цвет в таблице 2).

3. Циклические УВ (4 соединения, синий цвет в таблице 2).

4. Ароматические УВ (наиболее информативны 4 соединения, синий цвет в таблице 2, красным цветом показаны соединения, которые так же можно использовать).

5. Хроматограф «Цвет-Аналитик»

В результате термо-вакуумной дегазации проб шлама определяются углеводородные и не углеводородные соединения, приведенные в таблице 1.

Анализируется 23 соединения.

Из них 12 соединений могут выступать в качестве признаков нефтегазоносности.

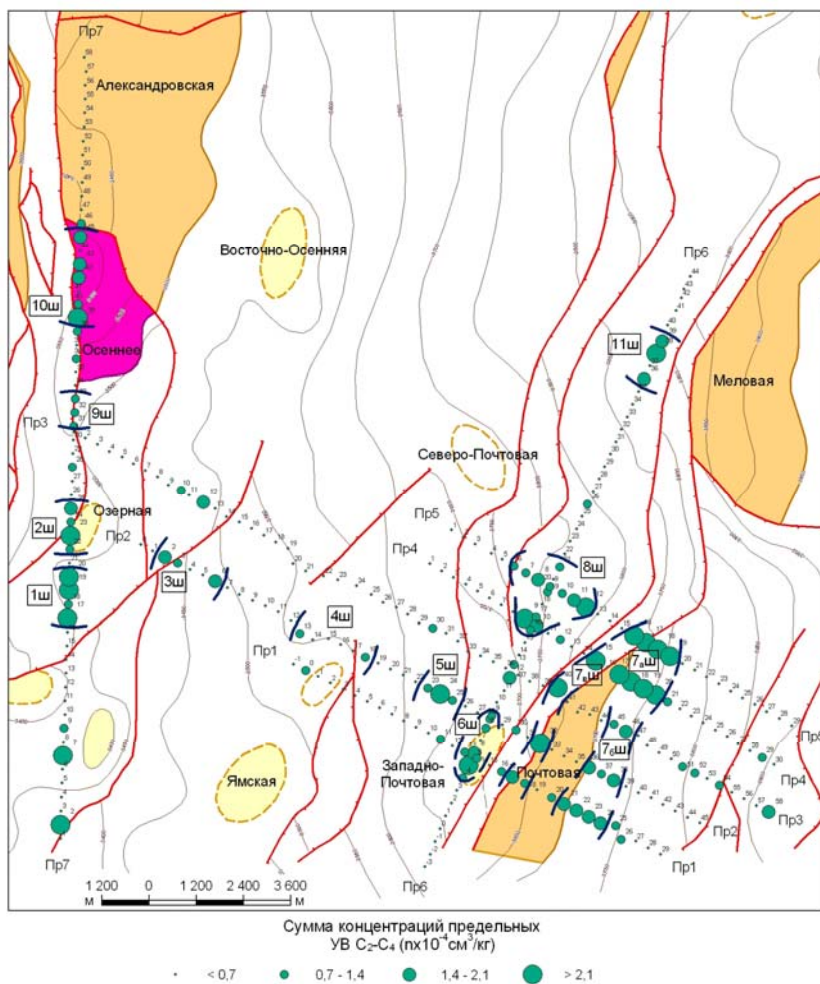
Наиболее информативными критериями являются:

1. Алканы нормального ряда (5 соединений).

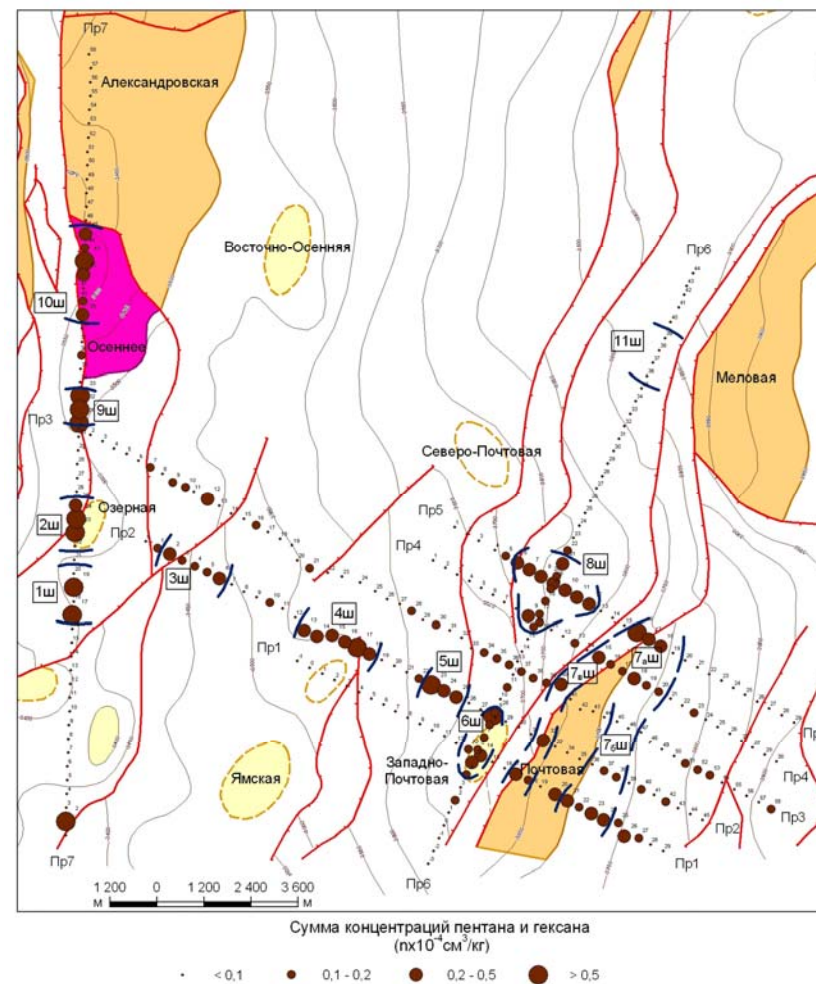
2. Изоалканы (7 соединений).

Пример использования такой комплексной методики приведен на следующих рисунках.

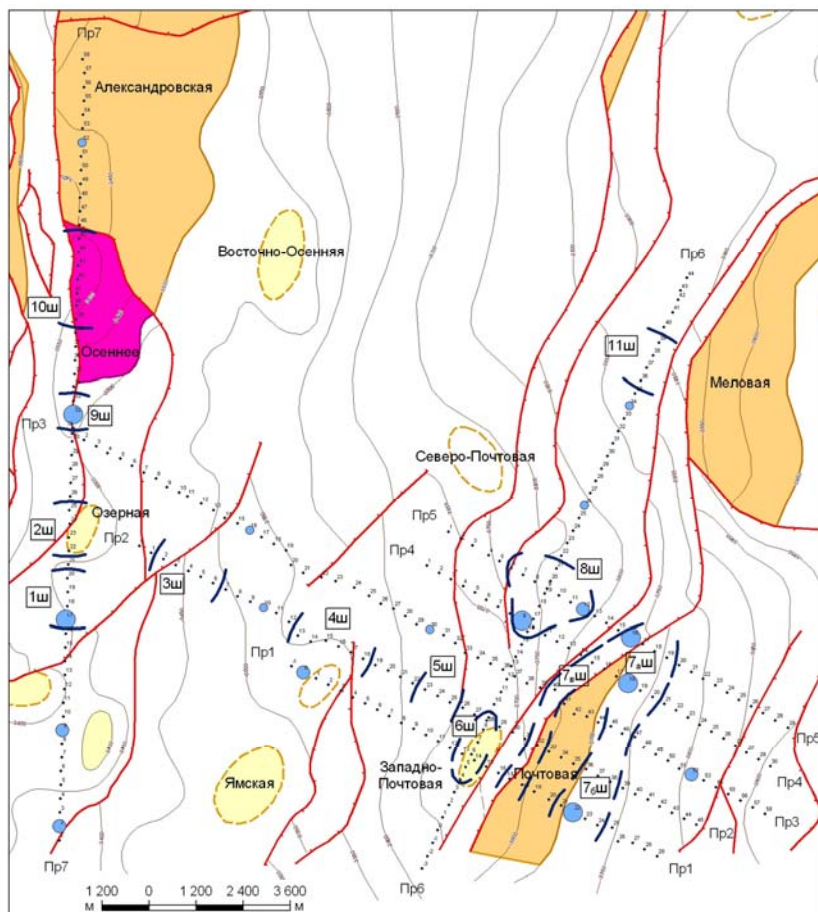
Распределение суммы концентраций предельных УВ C₂-C₄
(по данным опробования шлама неглубоких скважин)



Распределение суммы концентраций пентана и гексана
(по данным опробования шлама неглубоких скважин)



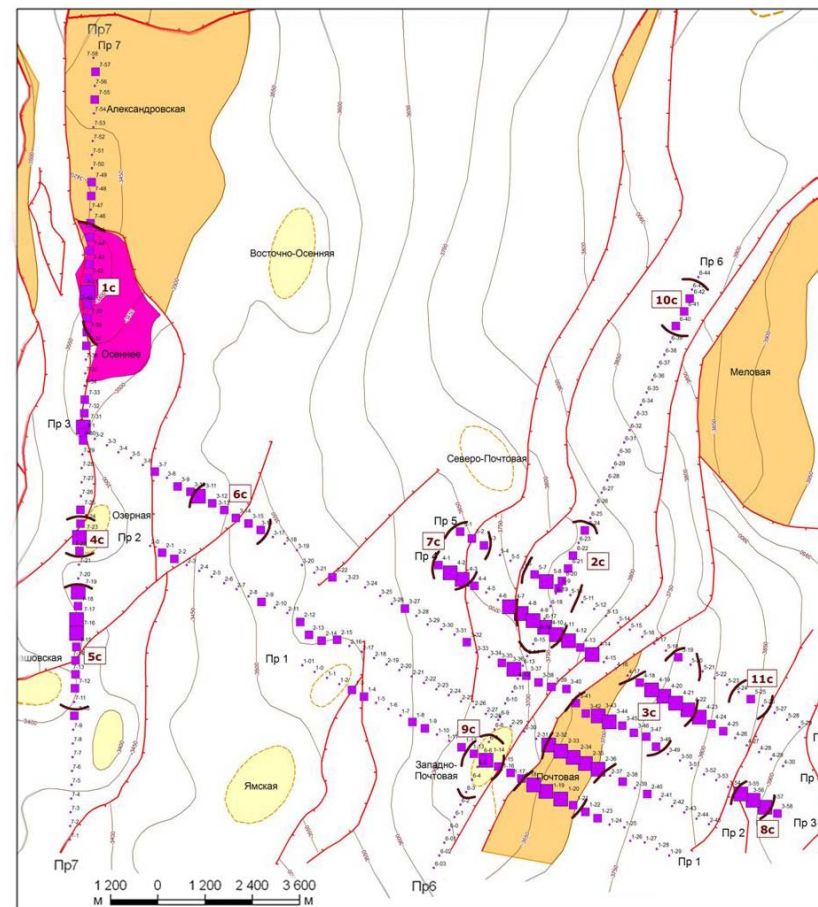
Распределение изотопного состава углерода CO₂
(по данным опробования шлама неглубоких скважин)



Распределение изотопного состава углерода углекислоты (‰)

● < -19,5 ● -19,5 - -18,0 ● > -18,0

Распределение концентраций гептана
(по данным концентрирования УВ на сорбенте)

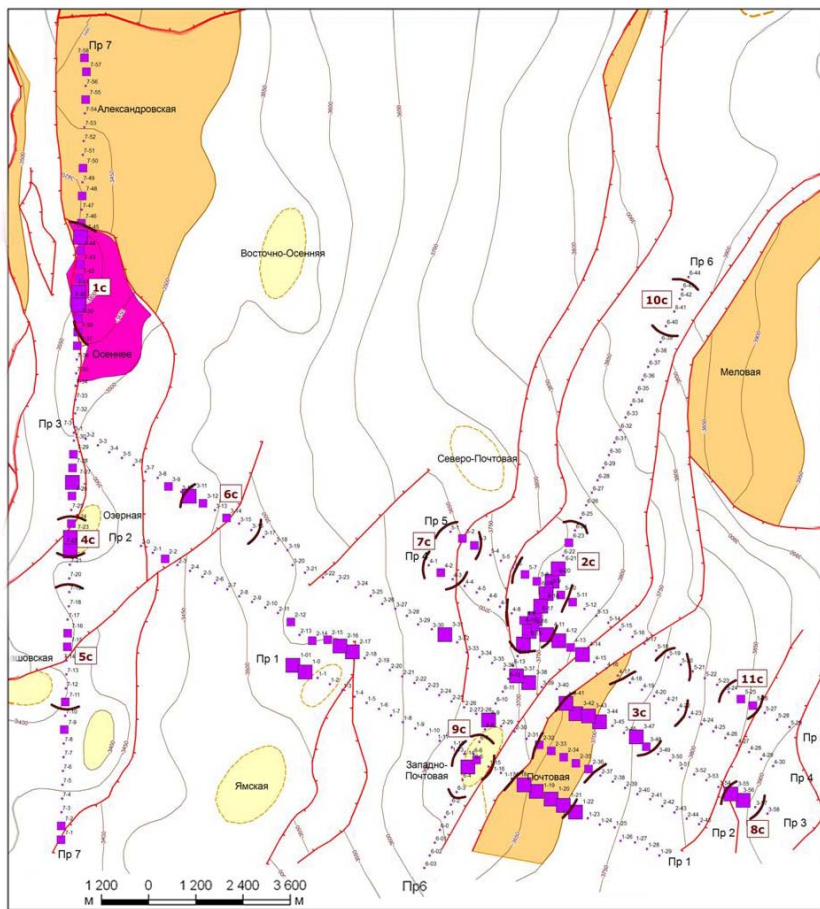


Концентрация гептана (нг/л)

■ <150 ■ 150 - 600 ■ >600

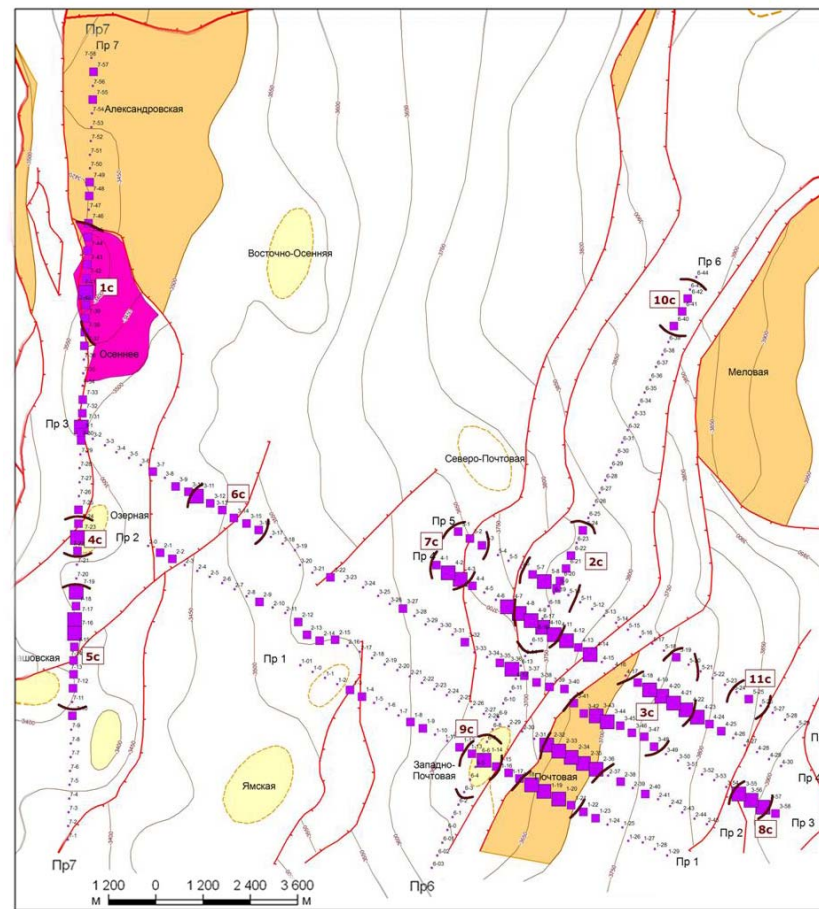
Геохимические методы поисков месторождений углеводородов

Распределение концентраций циклопентана (по данным концентрирования УВ на сорбенте)



Концентрация циклопентана (нг/л)
• <15 ■ 15 - 30 ■ >30

Распределение концентраций бензола (по данным концентрирования УВ на сорбенте)



Концентрация бензола (нг/л)
• <45 ■ 45 - 125 ■ >125

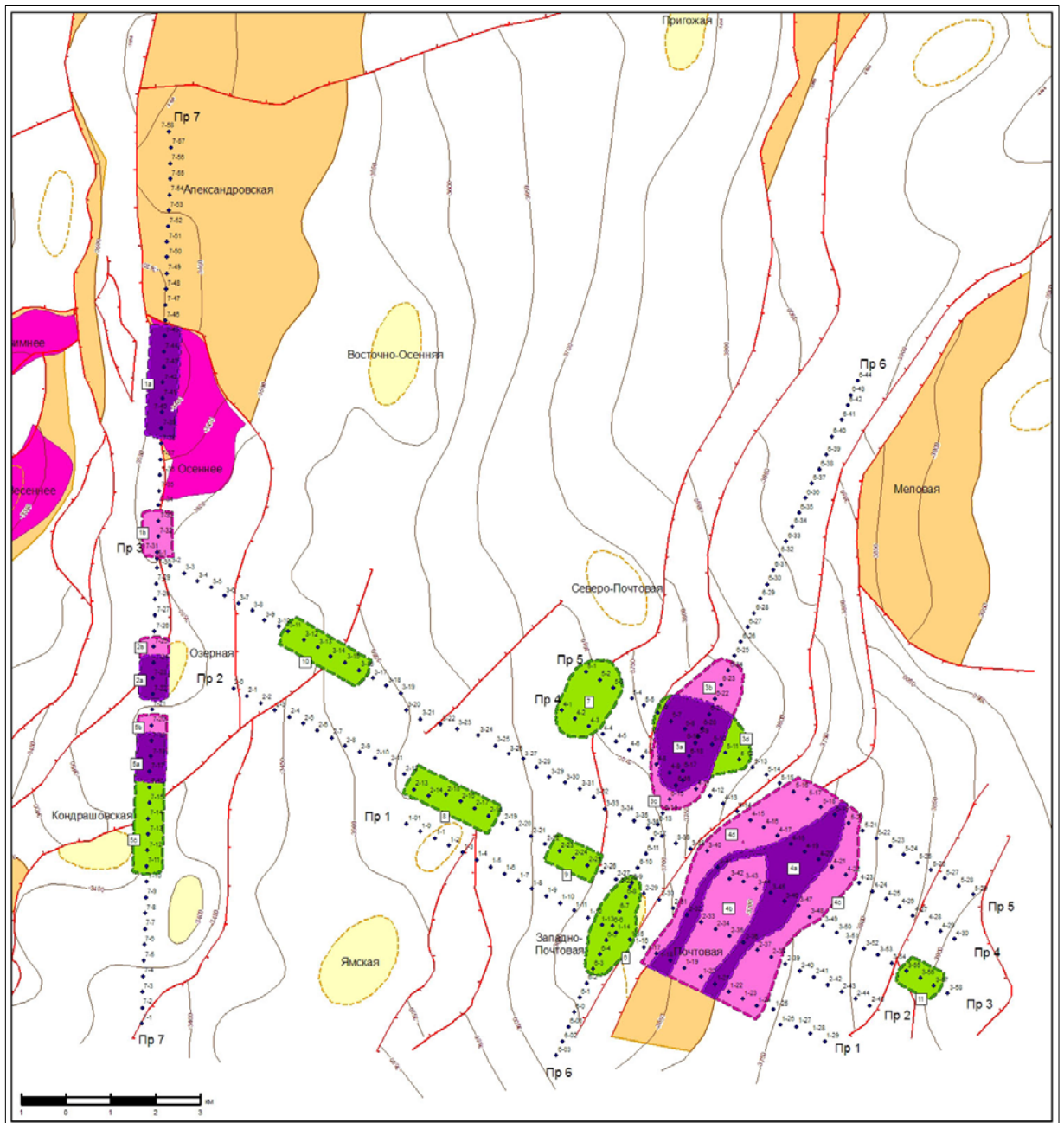
Сопоставление результатов двух методов исследования

Классификация выявленных участков с повышенными содержаниями УВ по степени перспективности (Чернушинско - Логовский лицензионный участок)





Степень перспективности	Цветовая гамма на итоговой карте	Специфика участков Выделяются при совпадении (не совпадении) участков по двум методам:	Номер участка Прил.3, Лист 23
Высоко перспективные	Фиолетовый	1. Высокие перспективы по двум методам 2. Высокие перспективы по одному и средние перспективы по другому методу.	1а, 2а, 3а, 4а, 5а, 7.
Средне перспективные	Розовый	1. Высокие перспективы по одному методу, неясные по другому методу. 2. Средние перспективы по обоим методам. 3. Высокие перспективы по одному методу, не выявлен другим методом.	1b,2b, 3b, 4b, 5b, 6а, 8, 9а, 10.
С неясными перспективами	Зеленый	1. Средние перспективы по одному, неясные по другому методу. 2. Неясные перспективы по обоим методам. 3. Средние перспективы по одному, не выявлен другим методом.	5с, 6b, 9b, 11,12, 13,14, 15.



Схема расположения участков повышенных концентраций УВ,
выявленных двумя методами



Участки

-  Высокоперспективные
-  Среднеперспективные
-  С неясными перспективами
-  Номер перспективного участка

Обобщение и сопоставление результатов двух видов геохимических съемок показало, что применение двух методов исследования, использующих различную среду опробования, значительно повышает достоверность результатов. Выполненный комплекс геохимических исследований подтвердил свою работоспособность в условиях довольно сложного геологического строения, которым отличается площадь работ, характеризующаяся специфическими особенностями геохимические поля рассеянных УВ в разрезе осадочных пород, и позволил:

- выявить различными видами геохимических съемок участки повышенных концентраций УВ, по размеру совпадающие с возможными поисковыми объектами и оценить их перспективность;
- определить нефтегазоперспективность структур осадочного чехла, выявленных в пределах лицензионных участков сейсморазведочными работами;
- сделать прогноз фазового состояния УВ в ловушках;
- получить дополнительную информацию для комплексной интерпретации геолого-геофизической и геохимической информации рассматриваемых участков.

1. Миротворский М.Ю., Бондарев В.Л., Гудзенко В.Т., Зверева В.Б. «Отчет по договору № 04V0459 на проведение геохимических исследований в пределах Кудиновско-Романовской приподнятой зоны». ОАО «НПЦ Геохимия», М, 2004г.

2. Ку克林ский А.Я. «Выделение перспективных зон нефтегазонакопления в пределах западного борта Уметовско-Линевской депрессии». Сборник научных трудов ИГИРГИ, М., 1987г.

3. ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007 «Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 1. Отбор методом прокачки». Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. М., 2007г.

4. ГОСТ Р ИСО 16000-6-2007 «Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Tenax TA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД». М., 2007г.