

УДК. 556.38:553.98

Новый метод диагностики конденсационных вод нефтегазовых месторождений Западной Сибири.

Киреева Т.А., Бычков А.Ю.

Конденсационные воды – это маломинерализованные, с минерализацией обычно от 0,3 до 1,5 г/л, преимущественно гидрокарбонатно-натриевые (по классификации В.А. Сулина) воды, которые образуются при конденсации водяного пара, содержащегося в природном газе (газоконденсатной смеси), при снижении пластового давления и температуры в процессе разработки залежи. Водяной пар, содержащийся в природном газе, представляет собой испаряющуюся пластовую воду, захваченную потоком газа. В составе конденсационной влаги также обязательно присутствуют брызги и капли пластовых вод, захваченные при движении газовой смеси.

Кроме того, большинство исследователей (Султанов Б.И., Коллодий В.В., Карцев А.А., Никаноров А.М. и др.) считают, что конденсационные воды образуются не только при разработке месторождений, но могут формироваться также из паро-газовой смеси при снижении давления и температуры, сопровождающее формирование залежи углеводородов (УВ) при перемещении однофазной смеси в ловушку. При этом залежь УВ подстилается маломинерализованными водами, резко контрастирующими с пластовыми рассолами, т.е. сопровождается гидрохимической аномалией.

Однако укоренившееся представление о том, что на глубинах более 1-1,5 км залежей, не могут существовать пресные воды, имеющие эндогенное происхождение, зачастую позволяет, при проведении химических анализов пластовых вод, вести отбраковку основываясь исключительно на величине общей минерализации. При таком подходе принимается, что воды имеющие минерализацию менее 1,0 г/л являются или фильтратом бурового раствора, или что это вообще ошибка определения. Таким образом, часто данные по глубинным водам малой минерализации необоснованно отбрасываются, что может привести к существенным искажениям природной гидрогеохимической обстановки.

Вместе с тем, следует признать, что надежная диагностика конденсационных вод является непростой задачей, т.к. в их составе присутствуют практически все те же микро- и макроэлементы, что и в пластовых водах, а величина общей минерализации, являющаяся наиболее явным диагностическим критерием, может повышаться до 3-5 г/л при их смешении с пластовыми или техногенными водами.

Чисто эмпирически, по результатам обработки многочисленных данных химических анализов Козлов В.Г., Левшенко Т.В. и др. [1] установили, что в

конденсационных водах, получаемых при разработке газовых залежей, изменяется соотношение многих химических компонентов, присутствующих в пластовых водах. В частности, в конденсационных водах значительно увеличивается относительное содержание органических кислот (особенно уксусной), аммония и ртути, т.е. соединений, обладающих значительной летучестью. Также существенно увеличивается содержание гидрокарбонат-иона. Напротив, относительное содержание в них хлора и брома уменьшается. Указанные авторы предложили выделение чисто конденсационных беспримесных вод производить «в зависимости от отношения $r(\text{HCO}_3+\text{CO}_2)/r(\text{Ca}+\text{Mg})$, которое в конденсационных водах практически всегда больше единицы» [1, с. 44]. Однако этот признак не всегда является определяющим, т.к. такая же величина данного отношения может наблюдаться при техногенном (содовом) загрязнении подземных вод или, напротив, отсутствовать у конденсационных вод сульфатно-натриевого или хлоридно-кальциевого типа, формирующихся в пластовых условиях. Кроме того, величина данного отношения более единицы характерна также для другого типа глубинных подземных вод – гидрокарбонатно-натриевых инверсионных, как например, для пластовых вод Талинского месторождения (табл. 1). Для инверсионных вод также характерны малые значения общей минерализации, например 5-8 г/л и менее для многих месторождений юрского комплекса Западной Сибири. Также не являются надежными критериями абсолютное содержание аммония, органических кислот и значение общей минерализации менее единицы, т.к. данные показатели могут характеризовать техногеннозагрязненные инфильтрационные воды.

Авторы данной работы предлагают для надежной диагностики конденсационных вод, как техногенного происхождения, так и природного формирования, воспользоваться особенностями их химического состава, связанными с условиями образования данных вод.

Как признается всеми исследователями, конденсационные воды, независимо от того, образуются они при разработке газонефтяных месторождений или в природных условиях при заполнении ловушки, формируются при конденсации водяного пара, образовавшегося при испарении пластовых вод. Таким образом, при формировании химического состава конденсационных вод происходит перераспределение макро-и микрокомпонентов пластовых вод, проходящих через паровую фазу. При этом соотношения многих компонентов, характерные для пластовых вод, в конденсационных водах будут другими, что связано с более активным переходом ряда компонентов в паровую фазу.

В качестве одного из таких характерных отношений было выбрано В/Br отношение, в связи с тем, что, во-первых, эти компоненты постоянно присутствуют во всех типах подземных вод, во-вторых, их отношение, не превышающее 0,08-0,18 в морской воде, практически не изменяется при концентрировании подземных вод в процессе катагенеза [2]. Вместе с тем, известные данные по резкому увеличению относительного содержания бора в конденсате [3], позволяли предположить, что при переходе минерализованных пластовых вод через паровую фазу, в конденсате пара В/Br отношение должно увеличиваться по сравнению с пластовыми водами. Под В/Br отношением понимается отношение содержания бора в виде иона HBO_2 , к содержанию брома в виде бромид-иона, т.к. именно в таком виде эти элементы определяются в большинстве химических анализов. Пересчет на «чистый» бор не производился для упрощения расчетов и как не имеющий принципиального значения.

Действительно, проведенные расчеты для конденсационных вод некоторых месторождений Западной Сибири показали резкое увеличение данного отношения в конденсационных водах относительно пластовых вод этих же месторождений (табл.1 и 2).

То, что данное различие происходит именно в результате парообразования с последующей конденсацией, подтвердило термодинамическое моделирование, принципы которого заключались в следующем.

Так как конденсационные воды возникают из-за выпадения жидкой воды из пластового газа, то, полагая единство залежи, можно предположить, что газ находится в равновесии с пластовой водой и нефтью. Равновесие «газ-пластовая вода» приводит к перераспределению компонентов между ними. Жидкая фаза газонасыщена, но и в газ переходят летучие компоненты согласно коэффициентам распределения. Кроме того, раствор находится в равновесии с минералами коллектора. В расчетах учитывалось равновесие с карбонатными минералами коллектора.

Образование жидкой фазы из газа в водной системе происходит при снижении температуры или увеличении давления. Это отличает водные системы от гетерогенизации по критическому закону, по которому происходит формирование конденсатов углеводородов из газовой фазы при снижении давления в скважине. Образование водной фазы в скважине также может происходить, но при адиабатическом охлаждении газа. Тот же процесс может происходить в природных условиях при раскрытии тектонических трещин. В данной работе рассматриваются только процессы образования конденсата при снижении температуры.

Рассмотрим простейшую модель, в которой газ, изначально насыщенный относительно пластовых вод, затем мигрирует в зону с пониженными температурами.

Отсутствие контакта с пластовыми водами определяется наличием углеводородной фазы, которая служит эффективным барьером.

При снижении температуры начинается выпадение водной фазы. Задача расчета заключалась в оценке соотношения относительно труднолетучих компонентов в полученном конденсате. Для этого использовалось термодинамическое моделирование с использованием программного комплекса HCh [4].

Для термодинамических расчетов выбрана 10-компонентная система (H-C-O-S-Cl-Ca-Na-Mg-B-Br), включающая одну твердую фазу – кальцит, водный раствор из 50 ионов и комплексов, а также газовый раствор, в котором учтено образование 43 различных газовых молекул. Список компонентов приведен в таблице 3. Коэффициенты активности водного раствора рассчитывались с использованием уравнения Дебая-Хюккеля в 3-ем приближении. Коэффициенты летучести основных компонентов газового раствора рассчитывались по уравнению Пенга-Робинсона. Термодинамические данные для твердой фазы, водного раствора и основных газовых компонентов были взяты из баз данных UNITHERM [4].

Для расчетов использовались составы пластовых вод ряда месторождений Западной Сибири (табл.2).

Расчеты модели проводились в два этапа: На первом – рассчитывалось равновесие газа и пластовых вод при температуре и давлении, соответствующих каждому месторождению. Второй этап заключался в снижении температуры при постоянном давлении только для газовой фазы. Этот расчет моделирует миграцию газа в зону с пониженными температурами без контакта с пластовыми водами. Шаг снижения температуры составлял $0,02^{\circ}\text{C}$.

Результаты расчетов показали, что газовая фаза, равновесная с пластовыми водами, содержит значимые количества бора и брома. Летучесть макрокомпонентов раствора, за исключением углекислоты, ничтожна и не может быть рассчитана.

Основной формой нахождения бора в водной фазе является недиссоциированная борная кислота H_3BO_3 , доля комплексов невелика и не превышает 1%. Для брома главная форма – бромид-ион, доля комплексов не превышает 3%. В равновесной газовой фазе обнаружено доминирование только двух соединений – H_3BO_3 и HBr , но их летучести существенно различаются: мольные доли H_3BO_3 и HBr составляет $2,6 \cdot 10^{-11}$ и $1,4 \cdot 10^{-15}$ соответственно. Это определяется тем, что борная и бромоводородная кислоты имеют различную силу (константы диссоциации $5,8 \cdot 10^{-10}$ и $1 \cdot 10^{-9}$ соответственно), поэтому в околонеutralных растворах ($\text{pH}=6,2$), летучесть выше у более слабой борной кислоты.

Газовая фаза, равновесная с пластовыми водами испытывает конденсацию только при уменьшении температуры на $0,3^{\circ}\text{C}$ по сравнению с пластовыми условиями. Это связано с понижением давления растворителя над солевым раствором.

При конденсации происходит образование маломинерализованного водного раствора, содержащего растворенную угольную кислоту (8 ммоль/л) и гидрокарбонат-ион ($0,07 \text{ ммоль/л}$), с $\text{pH}=4,1$. Бор и бром присутствуют в этом растворе, при этом их соотношение остается таким же, как в газовой фазе. Преобладание бора в виде борной кислоты над бромом приводит к высоким В/Вг отношениям составляющим $n \cdot 10^6$. Чем более грубый шаг расчета задан, тем больше раствора выпадет, и это отношение выше, т.е., по-видимому, отношение увеличивается с увеличением скорости охлаждения газового раствора. Однако в целом эта зависимость не меняет главного результата расчетов – при конденсации могут возникать маломинерализованные воды, обогащенные бором. Динамика конденсации и истощения газовой фазы относительно бора может происходить различными путями, в результате могут возникать растворы с различными концентрациями бора, но всегда брома в них существенно меньше относительно исходного раствора, по сравнению с аналогичными показателями для бора.

В расчетах в этом растворе (конденсате) не определены катионы из-за чрезвычайно низкой летучести хлоридов натрия, калия, кальция и магния. Поэтому данная модель не позволяет описать катионный состав конденсационных вод. Присутствие в их составе Na, Ca, K и Mg невозможно объяснить переносом в составе газа в рассматриваемых условиях Уренгойского месторождения. Можно предположить, что эти компоненты поступают из других источников. Например, при «захвате» из поровых вод, десорбции компонентов с поверхности минеральных зерен и растворении минералов коллектора.

Наиболее легко можно оценить смешение конденсационных вод с пластовыми водами. Результаты расчета отношения В/Вг в зависимости от минерализации смешанных вод показаны на рисунке 1. Для расчетов был выбран состав конденсационной воды по данным расчетов с содержанием бора равным 1 мг/л и отношением В/Вг 10^6 и пластовой воды с содержанием бора в 10 мг/л и отношением В/Вг равным $0,3$.

При смешении конденсационных и пластовых вод, минерализация пропорциональна доле пластовых вод. В области минерализации $5\text{-}20 \text{ г/л}$, где доля конденсационных вод меньше 80% , отношение В/Вг меняется слабо и наследует значение для пластовых вод. При увеличении доли конденсационной воды до 90% отношение В/Вг резко возрастает и стремится к предельному значению 10^6 . Для природных вод ряда месторождений Западной Сибири наблюдается корреляция между минерализацией и отношением В/Вг, которую в целом можно объяснить линией смешения двух типов вод. Полученные в

расчетах результаты хорошо согласуются с природными данными. Для конденсационных вод с минимальной минерализацией наблюдаются резко повышенные отношения В/Вг, которые соответствуют 95-99% преобладанию этой компоненты.

Полученные данные позволяют предложить использование величины В/Вг отношения более единицы (рис. 1) в качестве надежного и простого в получении критерия отличия конденсационных вод от инфильтрационных поверхностных вод, а также маломинерализованных техногенных.

Надежная диагностика конденсационных вод имеет важное практическое значение при поисках и разведке месторождений УВ., т.к. природные конденсационные воды, образующиеся в пластовых условиях в результате струйного движения УВ при заполнении ловушек, вырисовывают пути движения и ореол рассеяния газоконденсатной смеси по пласту.

Кроме того, обогащение конденсационных вод бором, происходящее в результате более активного перехода бора в паровую фазу, необходимо учитывать при утилизации этих вод на нефтепромыслах. Несмотря на малые значения их общей минерализации, недопустим их сброс в поверхностные воды, т.к. значительные количества этих вод, достигающие до десятков и сотен м³/сут, могут привести к значительному борному загрязнению. Вероятно, именно подобный неучет накопления бора в конденсационных водах, привел к борному загрязнению территории вокруг Астраханского газоконденсатного месторождения, где концентрация бора в грунтовых водах за время работы АГК увеличилась до 5,5-6,9 мг/л (что очень близко к его абсолютному содержанию в конденсационных водах), при том, что фоновые значения по бору для территорий, не затронутых промстоками, не превышали 0,2-0,3 мг/л. [5]

Таким образом, полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. В конденсационных водах, вследствие особенностей их образования происходит резкое увеличение (до 3-5 и более единиц) значений В/Вг отношения.
2. Данные значения В/Вг отношения не характерны для глубинных пластовых вод седиментогенного (талассогенного) генезиса, для которых значения данного коэффициента не превышают 0,2-0,3, а также для инфильтрационных вод, в которых бор и бром присутствуют в следовых количествах.
3. Увеличение В/Вг отношения в конденсате водяного пара связано с более высокой летучестью водорастворенных соединений бора (борной кислоты), чем водорастворенных соединений брома (бромид-иона).
4. Резкое различие в численных значениях В/Вг отношения для пластовых и конденсационных вод позволяет уверенно диагностировать

присутствие последних даже в случае увеличения их минерализации при смешении с пластовыми водами.

5. Обогащение конденсационных вод бором, являющимся токсичным элементом, необходимо учитывать при утилизации этих вод, в частности не допуская их сброс в поверхностные воды.

Литература

1. *Козлов В.Г., Левшенко Т.В. и др.* Технология промыслового гидрогеохимического контроля за обводнением газовых залежей //Технология газопромысловых гидрогеологических исследований, М., Недра, 1997, с. 27-65
2. *Киреева Т.А.* К методике оценки эндогенной составляющей глубоких подземных вод //Вестник МГУ, сер. 4, геология, 2009, №1, с. 54-57
3. *Шувалов Р.А.* Распределение борной кислоты между водой и паром при сепарации пароводяной смеси Паужетского месторождения //Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974. С. 111-114.
4. *Шваров Ю.В.* Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов. // Геохимия, 1999, №6, с. 646—652.
5. *Питьева К.Е.* Гидрогеоэкологические исследования в районах нефтяных и газовых месторождений, М., Недра, 1999, с. 199.

Таблица 1. Химический состав пластовых вод месторождений: Медвежье, Уренгойское, Талинское.

Компоненты (мг/л) и параметры химического состава	Медвежье, скв. 100, Н=1236-1246 м, К ₂ с	Медвежье, скв.36, Н=1820-1850 м, К ₂ с	Уренгойское, скв. 177, Н=1258-1282 м, К ₂ с	Талинское, скв. 101, Н=2480-2485 м, J ₂
Na	6888,0	6296,3	6789,1	2236
K	34,0	73,55		
Mg	143,1	45,4	126,5	-
Ca	803,9	1021,9	256,5	108
Cl	12436,1	11557,2	10625,5	2695
Br	53,2	45,3	43,8	12,76
I	16,1	16,8	5,8	-
SO ₄	18,1	16,5	6,0	247
HBO ₂	8,6	6,42	10,2	6,3
HCO ₃	31,7	246,0	317,2	972
M, г/л	20,45	19,33	18,19	6,25
r(HCO ₃ +CO ₂) r(Ca+Mg)	0,02	0,05	0,19	10
rNa/rCl	0,85	0,84	0,94	1,33
B/Br	0,16	0,14	0,23	0,49
Тип воды	ХК	ХК	ХК	ГКН

Таблица 2. Химический состав конденсационных вод месторождений Медвежье, Уренгойское, Талинское.

Компоненты (мг/л) и параметры химического состава	Медвежье, К _{1v}	Медвежье, К _{2с}	Уренгойское, К _{2с}	Талинское, скв.101, J ₂
Na	74,8	48,5	45,4	95
K	2,9	3,1	2,3	
Mg	2,6	2,0	2,8	3
Ca	15,8	11,7	10,9	24
Cl	87,2	50,5	42,4	80
Br	0,83	1,5	0,40	0,53
I	0,4	0,3	0,3	н/о
SO ₄	9,1	9,0	9,4	8
HBO ₂	3,2	3,0	2,5	2,52
HCO ₃	117,5	89,0	78,7	195
M, г/л	0,32	0,22	0,20	0,41
r(HCO ₃ +CO ₂)	2,3	2,1	2,6	2,1
r(Ca+Mg)				
rNa/rCl	1,68	1,60	1,64	1,83
B/Br	3,85	2,0	6,25	5,04
Тип воды	ГКН	ГКН	ГКН	ГКН

Таблица 3. Формы нахождения элементов в газовом и водном растворе, учтенные в модели.

Газовый раствор	Водный раствор
CH ₄ , SO ₃ , CO ₂ , K ₂ O, K ₂ O ₂ , KOH, K ₂ O ₂ H ₂ , K ₂ SO ₄ , K ₂ CO ₃ , CaOH, Ca(OH) ₂ , HCl, CaCl, CaCl ₂ , KCl, K ₂ Cl ₂ , B ₂ O ₂ , B ₂ O ₃ , HBO ₂ , H ₃ BO ₃ , BCl ₂ , MgBr ₂ , MgBr, CaBr, CaBr ₂ , CaBrOH, NaBr, Na ₂ Br ₂ , KBr, K ₂ Br ₂ , Br ₂ , BrCl, BrH, H ₂ , H ₂ O, O ₂ , N ₂ , NaBO ₂ , Na ₃ Cl ₃ , NaCl, Na ₂ Cl ₂ , Na ₂ O ₂ H ₂ , NaOH,	H ₂ O, H ⁺ , OH ⁻ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HSO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , HCl (aq), Na ⁺ , NaOH (aq), NaCO ₃ ⁻ , NaHCO ₃ (aq), NaSO ₄ ⁻ , NaCl (aq), K ⁺ , KOH (aq), KSO ₄ ⁻ , KHSO ₄ (aq), KCl (aq), Mg ²⁺ , MgOH ⁺ , MgCO ₃ (aq), MgHCO ₃ ⁺ , MgSO ₄ (aq), MgCl ⁺ , MgCl ₂ (aq), MgOHCl (aq), CaCl ⁺ , CaCl ₂ (aq), B(OH) ₃ (aq), B(OH) ₄ ⁻ , B(OH) ₃ Cl ⁻ , NaB(OH) ₄ (aq), B ₂ O(OH) ₅ ⁻ , B ₃ O ₃ (OH) ₄ ⁻ , B ₄ O ₅ (OH) ₄ ²⁻ , Br ₂ (aq), Br ⁻ , Br ₃ ⁻ , HBr (aq), BrO ⁻ , HBrO (aq), BrO ₃ ⁻ , BrO ₄ ⁻ , KBr (aq), NaBr (aq), Ca ²⁺ , H ₂ CO ₃ (aq), CaCO ₃ (aq), CaHCO ₃ ⁺