

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЗАДАЧАХ НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОЛОГИИ

Молодовский В.А.,

научный руководитель канд. геол.-минерал. наук Битнер А.К.  
*Сибирский федеральный университет*

### Введение

В настоящее время появились универсальные термодинамические методы изучения полных минеральных систем вода – нефть – порода – органические вещества – газ (и в большей мере вода – порода) (И.К. Карпова, 1981). Наша задача состояла в том, чтобы изучить комплекс уже имеющихся на примере территории Бахтино-Байкитской гемиантеклизы и Большехетского мегавала данных, выявить перечень перспективных исследований, которые предстоит еще получить для решения геохимических задач с использованием законов термодинамики. *И на отдельных примерах провести тестовые расчеты.*

### Практическое применение

Известно, что термодинамическое состояние систем, помимо мольных количеств независимых компонентов, определяется шестью каноническими парами параметров: температура – давление, температура – объем, энтропия – объем, энтальпия – давление, внутренняя энергия – объем, давление – энтропия. Для этого мы проанализировали в виде сопоставительной таблицы имеющиеся (включая отрывочные) материалы и попытались показать каких данных не хватает для оценки критериев подобия экспериментальных моделей природным объектам. В таблице изображено несколько важных параметров (табл.1.)

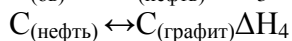
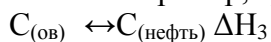
2). В связи с трапповым магматизмом, постоянно возникает вопрос о тепловом эффекте, возникающем в породах при проявлении траппового магматизма. Измерить его (тепловой эффект) практически невозможно. В тоже время из геологии мы знаем, что нефть и графит в пределах отдельных НГО, сохранились несмотря на проявление траппового магматизма в Р-Т время. С другой стороны на территории этой же Южно-Тунгусской НГО и на перспективных на нефть и газ территориях Непско-Ботуобинской НГО открыты месторождения алмазов.

Для решения этой задачи попробуем воспользоваться первым законом термодинамики. Первый закон термодинамики – это, по существу, закон сохранения энергии, то есть мы можем использовать закон Гесса

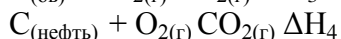
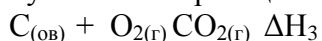
Из закона Гесса можно сделать следующие выводы:

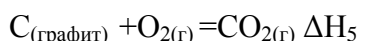
- теплота образования соединения из исходных веществ не зависит от способа, каким это соединения получено;
- теплота разложения соединения до тех же исходных веществ равна, по значению и противоположна по закону теплоте образования соединения из тех же веществ;
- если из двух разных систем в результате различных процессов, то разность между значениями тепловых эффектов этих процессов равна теплоте перехода из первой системы во вторую.

Например, требуется определить тепловой эффект реакций:



$C_{(графит)} \leftrightarrow C_{(алмаз)} \Delta H_5$ , которые нельзя измерить непосредственно. Для этого пойдём по пути анализа реакции горения:





Тогда  $\Delta H_6 = \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5$

Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот сгорания реагентов до одинаковых продуктов.

$$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод}}$$

Решая поставленную задачу экспериментально, можно найти ответ на многие вопросы сохранности нефти и газа в трапповых регионах.

3). Для решения вопросов смешения вод разного состава при проведении различных процедур капитального ремонта и глушения скважин рассмотрим пример расчета свободной энергии образования KCl – сильвина при 25, 40 и 50 °С и давления 28 МПа и попытаемся ответить на вопрос, сколько KCl в конкретном пластовом рассоле рифея ЮТМ или весь хлор в растворе находится в виде солей CaCl<sub>2</sub>, NaCl.

Проведем расчет приведенных энергий Гиббса последовательно для K<sub>(к,ж)</sub>, Cl<sub>2(г)</sub>, KCl<sub>(к)</sub>

Расчет для K<sub>(к,ж)</sub>. По известному уравнению теплоемкости для K<sub>(к)</sub> найдем константы интегрирования по уравнениям.

$$N_1 = -4,38 \cdot 298,15 - 1/2 \cdot 84,25 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15^2 = -1305,90 - 3744,6 = -5050,5 \text{ Дж/моль},$$

$$N_2 = -4,38 \cdot \ln 298,15 - 84,25 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15 = -24,95 - 25,12 = -50,07 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Можем написать два уравнения для расчета ( $H_T^0 - H_{298}^0$ ) и ( $S_T^0 - S_{298}^0$ ) до температуры фазового перехода калия, равной 336,35 К. Проведенная серия расчетов показывает (рис.1), что при пластовой температуре 22°С – 37°С  $fG^0$  имеет отрицательные значения, хлористый калий при данных пластовых температурах образуется самопроизвольно, а весь оставшийся хлор находится в виде солей натрия и кальция.

$$\Delta fG^0(KCl, 298,15 \text{ К}) = -436,47 - (83,66 - 66,10 - 1/223,87) 298,15/1000 = -408,55 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta fG^0(KCl, 313,15 \text{ К}) = -436,47 - (83,66 - 66,10 - 1/223,87) 313,15/1000 = -430,97 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta fG^0(KCl, 323,15 \text{ К}) = -436,47 - (83,66 - 66,10 - 1/223,87) 323,15/1000 = -430,79 \text{ кДж/моль}$$

4). Оценить степень насыщения воды залежей Як-3-7 Ванкорского месторождения по отношению к кальциту (гл. 1683-1685м). Химический анализ воды (мг/л) Ca<sup>2+</sup> - 300,6; Mg<sup>2+</sup> - 170,24; Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup> - 4344,9; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - 1305,4; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 9,05; Cl<sup>-</sup> - 7233,8; pH - 6,1; ρ = 1,006 г/см<sup>3</sup>

Необходимо перейти от концентраций в мг/л в молярную шкалу:

$$M_{Ca^{2+}} = (C_{Ca^{2+}} / M_{BCa}) / 1685,5 = 300,6 / 40,8 / 1685,5 = 43,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/1000 г H}_2\text{O}$$

$$M_{Mg^{2+}} = (C_{Mg^{2+}} / M_{BMg}) / 1685,5 = 170,24 / 24,31 / 1685,5 = 41,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/1000 г H}_2\text{O}$$

$$M_{Na^+ + K^+} = 4344,9 / 40,8 / 1685,5 = 1120 \cdot 10^{-4} \text{ моль/1000 г H}_2\text{O}$$

$$M_{HCO_3^-} = 1305,4 / 61,08 / 1685,5 = 130 \cdot 10^{-4} \text{ моль/1000 г H}_2\text{O}$$

$$M_{SO_4^{2-}} = 9,05 / 96,06 / 1685,5 = 0,55 \cdot 10^{-4} \text{ моль/1000 г H}_2\text{O}$$

$$M_{Cl^-} = 7233,8 / 35,45 / 1685,5 = 1200 \cdot 10^{-4} \text{ моль/1000 г H}_2\text{O}$$

Предполагая, что доля комплексных соединений в растворе мала, рассчитываем ионную силу раствора

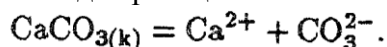
$$I = 1/2 \sum m_i z_i^2 = 1/2 (43,7 \cdot 4 + 41,5 \cdot 4 + 1120 + 130 + 0,55 \cdot 4 + 1200) \cdot 10^{-4} = 0,2193$$

Концентрацией И можно пренебречь.

Для определения степени насыщения воды по кальциту необходимо рассчитать активности кальция и иона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и сравнить произведение активностей этих ионов (ПА) с произведением растворимости (термодинамической константой реакции, ПР или L<sup>0</sup>):

K = ПА/ПР, если K ≈ 1, то насыщение существует.

Рассчитываем ПР для кальцита 25°С для реакции:



Расчет ведем по уравнению  $\Delta rG^0 = -RT \ln K^0$  и получаем ПР (CaCO<sub>3</sub>) = -8,43 или  $10^{-8,43} = 3,71 \cdot 10^{-9}$ ;  $\Delta rG^0(298,15\text{К}) = 48,14 \text{ кДж}$ .

Для того, чтобы рассчитать активность иона  $CO_3^{2-}$  необходимо знать значение второй константы угольной кислоты, поскольку в анализе приведены только данные по  $HCO_3^{2-}$ .

Для этой реакции  $\Delta rG^0(298,15K) = 58,95$  кДж,  $\lg K^0(HCO_3^{2-}) = -10,33$  или  $K^0 = 10^{-10,33} = 4,68 \cdot 10^{-11}$ ,  $\lg \gamma_{Ca^{2+}} = -0,0846$  и отсюда  $\gamma_{Ca^{2+}} = 0,82$ . Аналогично получаем  $\lg HCO_3^{2-} = -0,0217$  и  $\lg \gamma_{HCO_3} = 0,95$ . Кроме этого примем  $\alpha_{H^+} = 10^{-pH} = 10^{-7,2} = 6,31 \cdot 10^{-8}$

Рассчитаем активности компонентов и они составят:  $a_{Ca^{2+}} = M_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} = 43,7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,82 = 35,834 \cdot 10^{-4}$

$a_{CO_3^{2-}} = K^0 \cdot a_{HCO_3^{2-}} / a_{H^+} = K^0 \cdot m_{HCO_3^{2-}} \cdot \gamma_{HCO_3^{2-}} / a_{H^+} = 4,68 \cdot 10^{-11} \cdot 130 \cdot 10^{-4} \cdot 0,95 / 6,31 \cdot 10^{-8} = 91,6 \cdot 10^{-7}$

Теперь можем оценить степень насыщенности:  
 $K = PA/PP = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} / PP = 35,834 \cdot 10^{-4} \cdot 91,6 \cdot 10^{-7} / 3,71 \cdot 10^{-9} = 8,85$

Таким образом, можно констатировать, что вода в залежах Ванкорского месторождения перенасыщена по кальциту, что необходимо учитывать при проведении разного рода технологических операций в пластах Як III-VII.

### Выводы:

В связи с трапповым магматизмом постоянно возникает вопрос, почему нефть, графит и алмазы могут встречаться на одной и той же площади? С нашей точки зрения решить данный вопрос можно с применением первого закона термодинамики и анализа процессов горения.

Рассчитав свободную энергию образования хлористого калия – сильвинита при пластовых температурах и давлении можно ответить на вопрос, сколько сильвинита в конкретном пластовом рассоле рифея.

Изучая насыщенность пластовой воды залежей Як III-VII Ванкорского месторождения по отношению к кальциту можно утверждать, что воды этих пластов пересыщены по кальциту. Следовательно, при закачке пресной воды возможны реакции образования кальцита. Предложенная проблема многогранна и естественно она требует значительного времени и усилий, поэтому находится в стадии разработки и результаты не являются окончательными, а лишь заостряют внимание на проблеме.

Таблица 1

Анализ имеющихся (изученных) и необходимых (неизученных) параметров для решения вопросов термодинамики геохимических процессов

| Наименование параметра  | Изученные параметры | Неизученные параметры | Решаемые задачи (элементы термодинамической модели)   |
|---|---------------------|-----------------------|---|
| 1) Тепловой эффект пород (теплота образования соединений, теплота разложения пород) | Изучены крайне мало | Требуется изучение    | В геологическом разрезе спокойно уживаются нефть, графит и алмазы необходимо определить тепловой эффект $C_{\text{графит}} \leftrightarrow \Delta H_3$ , которую невозможно измерить непосредственно и решить задачу – будет ли нефть устойчивой при тепловом эффекте таких процессов. Данная задача решается на основе закона Гесса. |
| 2) Свободная энергия Гиббса   | Не изучены          | Требуется изучение    | Решить задачу окремнения доломитов рифея. Задача может  |

| Наименование параметра   | Изученные параметры                        | Неизученные параметры                              | Решаемые задачи (элементы термодинамической модели)   |
|--|--|--|---|
| (изобарный, изотермический потенциал)  |  |  | решаться путём определения свободной энергии реакции $\text{CaSiO}_3$ (раствор) + $\text{CO}_2$ (газ) = $\text{CaCO}_3$ кальций + $\text{SiO}_2$ кварц при разных P и T.  |
| 3) Влияние температуры и pH на константу равновесия жидких фаз (нефть, пластовая вода) | Не изучены для данного конкретного региона | Требуется изучение для данного конкретного региона | Температура венд-рифейского резервуара не высокая разрезы карбонатные, а карбонат натрия в водах отсутствует где же он? Для ответа на этот вопрос потребуется оценить значения констант нестойкости комплекса $\text{Na}_2\text{CO}_3$ при существующих P и T |
| 4) Карбонатное равновесие в подошвенных водах  | Процесс малоизучен                         | Требуется дополнительное изучение                  | Позволяет решить вопрос использования пресных вод для использования их в качестве агентов закачки для поддержания пластового давления.  |
| 5) Зависимость активности кальцита $\text{CaCO}_3$ от температуры                      | Процесс малоизучен                         | Требуется дополнительное изучение                  | Для решения вопроса продвижения закачиваемых в подземные горизонты утилизируемых подтоварных, сточных и бытовых стоков.   |
| 6) Свободная энергия образования $\text{KCl}$ , $\text{NaCl}$ , $\text{CaCl}_2$        | Не изучены для данного конкретного региона | Требуется изучение для данного конкретного региона | Решение вопросов смешения вод разного состава при проведении различных процедур капитального ремонта и глушения скважин   |

#### Список используемой литературы

Бунин Д.Ю., Мирская В.А., Савина Ю.А., Степанов А.Н.. Исследование критических явлений в плостовых углеводородных системах в недрах нефтегазоносных бассейнов (термодинамические и флюидодинамические аспекты). ООО “Лукойл-ВолгоградНИПИморнефть”, Волгоград, 2008.

Борисов М.В., Шваров Ю.В., Термодинамика геохимических процессов (учебное пособие).