

УДК 537.533.35:621.382

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СЛОЕВ В ПОРОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

© 2022 г. В. А. Кузьмин^а *, Н. А. Скибицкая^а **

^аИнститут проблем нефти и газа РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kuzminva@mail.ru

**e-mail: skibitchka@mail.ru

Поступила в редакцию 23.12.2021 г.

После доработки 21.01.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2022 г.

Приведены результаты электронно-микроскопического изучения гидрофобных органических слоев в поровом пространстве карбонатных пород, которые изменяют смачиваемость пласта, делая породу гидрофобной. Это существенным образом влияет на технологию разработки месторождений углеводородов. Предложена методика изучения адсорбированных слоев на основе морфологического анализа. Приведены данные микронзондовых исследований органических слоев, показывающие более высокое, по сравнению с кальцитом, содержание в них углерода. Представлены результаты морфологических исследований строения образцов карбонатных пород нефтяного месторождения, которые позволили идентифицировать и изучить органические адсорбированные слои на поверхности минеральных частиц, образовавшиеся в результате адсорбции полярных компонентов матричной нефти. Определена толщина органических слоев.

Ключевые слова: растровая электронная микроскопия, нефтяные и газовые месторождения, поровое пространство, нефтеотдача, смачиваемость пласта, адсорбция, матричная нефть, гидрофобизация пород, органические слои.

DOI: 10.31857/S1028096022080106

ВВЕДЕНИЕ

При решении задач, связанных с подсчетом запасов, разработкой нефтяных месторождений или анализом кернового материала, необходимо учитывать фактор гидрофобизации нефтесодержащей породы, влияющий на эффективность разработки. Однако, несмотря на большое влияние эффекта гидрофобизации на количество связанной нефти, являющейся дополнительным ресурсом, этому вопросу уделяется недостаточное внимание.

Известно, что смачиваемость нефтенасыщенных пластов изменяется в процессе формирования месторождения. Изначально гидрофильные породы после прихода нефти в пласт изменяют поверхностные свойства, становясь гидрофобными. Это связано с образованием гидрофобных пленок в поровом пространстве пород [1]. Эти слои (пленки), покрывающие поверхность минеральных частиц, играют важную роль в формировании поверхностных свойств пластов и распределении нефти в коллекторе. Механизм изменения смачиваемости в нефтенасыщенных пластах нефтяных и газоконденсатных месторождений

связан с адсорбцией поверхностно-активных веществ некоторых полярных компонентов нефти [2, 3].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Теоретическое обоснование процессов формирования гидрофобных слоев на поверхности минеральных частиц в нефтенасыщенных породах было изложено еще Липатовым в 1972 г., который описал последовательность процесса адсорбции в нефти. В сложных смесях, каким является углеводородное сырье, прежде всего адсорбируются полярные молекулы. Сначала на поверхности адсорбируются полярные группы молекул, нейтрализуя поверхностный заряд. Первый, а часто и второй слои в начальный момент времени не гомогенны: они состоят из агрегатов и молекул, имеющих различную ориентацию на поверхности, и затем формируется более упорядоченный адсорбционный слой в виде бислойной мембраны. 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. В такой многофазной, многокомпонентной системе, какой является коллектор углеводородного сырья, существует постоянная конкуренция в адсорбционном процессе между водой и углеводородами [4].

Исследования многих авторов подтвердили процесс гидрофобизации поверхности порового пространства в нефтенасыщенной породе под действием полярных молекул поверхностно-активных веществ, содержащихся в углеводородах, — нафтеновых кислот, смол, асфальтенов, керогена и других веществ [5–7]. Эти компоненты адсорбируются полярными группами к поверхности, не полярными — наружу, вследствие чего поверхность становится гидрофобной. Если поверхность не полярная, то в результате адсорбции она покрывается гидратированной оболочкой полярных групп и может приобрести гидрофильные свойства.

При гидрофобизации адсорбированный органический слой в процессе формирования отесняет связанную на поверхности минералов воду согласно теории Б.В. Дерягина [8, 9]. Основой теории является понятие расклинивающего эффекта давления $\Pi(h)$ прослойки жидкости толщиной h , находящейся между жидкими, твердыми или газообразными фазами. Составляющие этого давления — силы молекулярной $\Pi_m(h)$, ионно-электростатической $\Pi_e(h)$ и структурной $\Pi_s(h)$ породы:

$$\Pi(h) = \Pi_m(h) + \Pi_e(h) + \Pi_s(h).$$

Причем электростатическая компонента может иметь различные знаки в отличие от молекулярной и структурной составляющих.

Гидрофобные слои, изменяющие смачиваемые свойства поверхности порового пространства в коллекторах нефти и газа, многократно описаны в литературе [10–12]. Авторы отмечают, что поскольку адсорбционная способность минералов разная, их приобретенные гидрофобные свойства различны. Было установлено, что гидрофобизация коллектора возрастает с повышением минерализации пластовой воды и содержания в ней

ионов Ca^{2+} и Mg , что характерно для карбонатных пород, которые в основном гидрофобны.

Проведенные исследования показали, что смачиваемость стенок пор и поровых каналов будет различной в зависимости от размера поровых каналов, так как через них фильтруются различные фазы в разном количестве [12]. Также было установлено, что при двухфазной фильтрации (нефть—вода) вода занимает более мелкие поры из-за более высокого капиллярного давления, препятствующего внедрению жидких углеводородов в такие каналы [13]. По этим же причинам при фильтрации через породу жидкие углеводороды и вода могут дренироваться по разным размерным поровым каналам, и, соответственно, в более крупных порах, через которые фильтруется больше нефти, адсорбция асфальтено-смолистых высокомолекулярных компонентов будет выше. Некоторые полярные компоненты нефти влияют на смачиваемость поверхности терригенных и карбонатных пород по-разному [14].

На микромасштабном уровне влияние аутигенных гидрофобных слоев на смачиваемость породы была изучена в [15]. Авторами было показано, что, изменение смачиваемости коллектора в результате воздействия углеводородов существенным образом влияет на распределение нефти в поровом пространстве и, соответственно, на остаточное нефтенасыщение.

В [16] приведены данные исследований нефтенасыщенных пород в растровом электронном микроскопе (РЭМ) с применением специальных методов сохранения среды, было изучено субкапиллярное поровое пространство, насыщенное высоковязкой нефтью. Нахождение нефти в субкапиллярных порах не может быть объяснено в рамках традиционной теории катагенеза и формирования нефтяных месторождений, подразумевающей приход нефти в карбонатный пласт. Это может быть объяснено в рамках новой концепции формирования карбонатных месторождений “матричной нефти”. Согласно этой теории, образование карбонатных месторождений матричной нефти происходит непосредственно в пласте (in site). Это может означать наличие химической связи органических слоев с поверхностью минеральных зерен в процессе формирования месторождения [17, 18].

До недавнего времени наличие гидрофобных слоев в поровом пространстве было определено чисто теоретически. В последнее время появились работы, в которых авторы с помощью методов электронной микроскопии [19–21] провели исследования и подтвердили наличие адсорбиру-

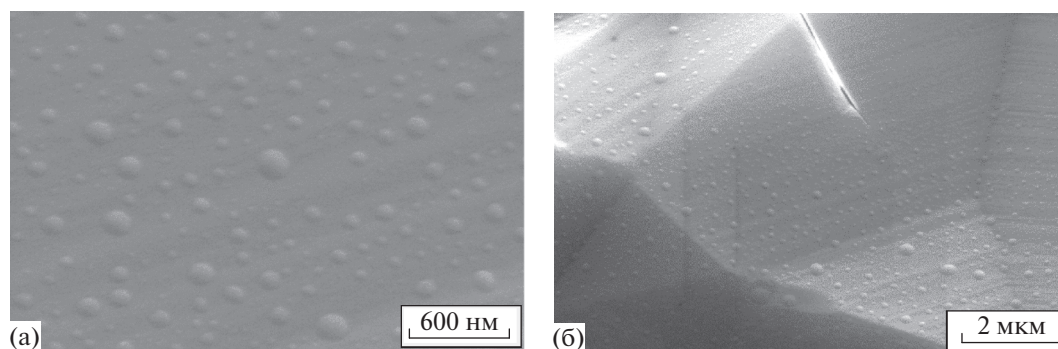


Рис. 1. Глобулярные надмолекулярные структуры адсорбированных органических слоев на поверхности образца кальцита 312-2 1ВМС, увеличение: а – 30000; б – 100000.

ванных органических слоев на поверхности кальцита в карбонатной породе [22]. Для этого поверхностный слой кристалла был разрезан ионным пучком в РЭМ. Однако не были выяснены важные детали морфологии и масштаба микроstructures таких слоев. Например, толщина была измерена в одном месте, в котором осуществлялся разрез ионным пучком. Но как показало предварительное изучение в РЭМ, толщина таких слоев может быть различной, так как зависит от многочисленных факторов: состава нефти, состава пластовой воды, поверхностных свойств минералов и других. Анализируя результаты исследований в этой области, можно сделать вывод, что, хотя наличие органических слоев подтверждено, вопрос о наличии гидрофобного слоя на поверхности минералов и его свойствах в различных нефтенасыщенных пластах и на различную стадию преобразования пород еще недостаточно хорошо изучен. Поэтому методическая отработка способов исследования и накопление микроструктурной информации для таких слоев имеет большое практическое значение.

С учетом вышесказанного в настоящей работе были проведены морфологические исследования в РЭМ органических слоев на поверхности порообразующих зерен. Для этого были изучены образцы карбонатных пород (известняков) из пластов нефтяных месторождений. В основе анализа лежали изменения строения в результате вторичных процессов преобразования согласно теоретическим представлениям образования матричной нефти. С помощью высокоразрешающей электронной микроскопии были визуализированы глобулярные надмолекулярные структуры адсорбированных органических слоев, что подтвердило полимерный характер этих слоев (рис. 1).

МЕТОДИКА

Для исследования строения пород и элементного анализа применяли РЭМ с автоэмиссионным источником Carl Zeiss NVision 40, оснащенный микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX, и электронно-оптическую колонну GEMINI третьего поколения, которая позволяет проводить анализ структуры объемных материалов, в том числе образцов пород (с увеличением до 500000–900000×). Также имеется возможность определения химического состава неорганических материалов. Технические данные прибора: пространственное разрешение 1.1 нм при 20 кВ, 2.5 нм при 1 кВ. Диапазон увеличений до 900000×. Диапазон ускоряющих напряжений 0.1–30 кВ.

Из выбуренных кернов путем скалывания приготавливали небольшие образцы размером 2–3 см, на которые в дальнейшем напыляли золото для снятия электростатического заряда. Методика исследования адсорбированных слоев нефти заключалась в морфологическом изучении сколов образцов пород в РЭМ в режиме регистрации вторичных электронов и элементном анализе поверхности минералов с помощью микрозондирования и энергодисперсионного детектора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения органических адсорбированных слоев в поровом пространстве карбонатных пород были отобраны образцы известняков, доломитов и переходных разностей. Керна для образцов был отобран из скважины 1ВМС Оренбургского газоконденсатного месторождения, из нижнепермских отложений артинского, сакмарского и ассельского ярусов, а также позднекаменноугольных отложений.

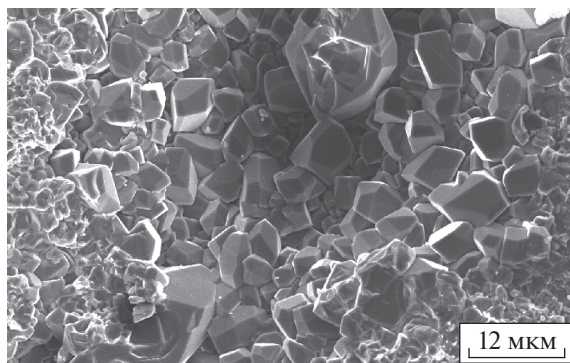


Рис. 2. Строение перекристаллизованного известняка с очагами крупных пор и вторичными кристаллами кальцита. Образец 300-5 1ВМС.

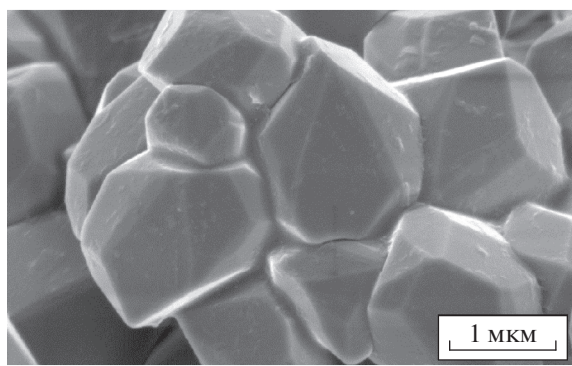


Рис. 3. Адсорбированное органическое вещество (пленки) в субкапиллярном поровом пространстве (контакты зерен) и поверхность зерен кальцита. Образец 65-7 1ВМС.

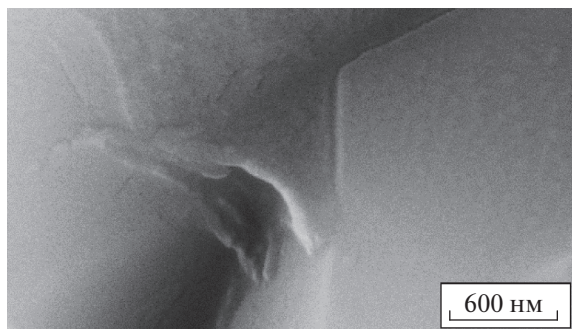


Рис. 4. Высокорастворяющее РЭМ-изображение органического вещества (пленки) в субкапиллярном поровом пространстве. Образец 312-2 1ВМС.

Породы имеют емкостное пространство преимущественно смешанного типа. Это связано с прошедшими сопряженными катагенетическими преобразованиями в них органического вещества в составе породообразующего карбонатноорганического полимера. Образцы были исследованы

в РЭМ. Строение изученных образцов показало, что в них прошли интенсивные фазовые преобразования органической составляющей до керогена в составе первичных карбонатно-органических кристаллов как результат деструкции, микритизации кристаллов с выходом керогена в самостоятельную фазу между микритовыми частицами. И далее процессы перекристаллизации, вторичного минералообразования и развития очаговой кавернозности, инициированные преобразованием керогена и последовательных продуктов его преобразования (асфальтенов, смол тяжелых, легких, осмоленных компонентов и масел) до жидких углеводородов нефтяного ряда. На рис. 2 в качестве примера показано строение карбонатной породы, в которой прошли вторичные процессы с образованием крупнопоровых пористых очагов и вторичных кристаллов кальцита. Частично перекристаллизованная карбонатная матрица состоит преимущественно из мелких первичных кристаллов и вторичных кристаллов скаленоэдрического кальцита (размером 2–10 мкм), имеющих идиоморфный облик.

Исследование с помощью высокоразрешающего РЭМ показало присутствие органических слоев на поверхности первичных кристаллов не только в фильтрующих поровых каналах, но и в субкапиллярных порах (рис. 3, 4). Это может быть объяснено только результатом фазовых преобразований карбонатно-органической полимерной матрицы в рамках теории “матричной нефти”. Согласно этой теории, в процессе формирования месторождения уже на ранних стадиях диагенеза образовавшийся осадочный комплекс представляет собой коллоидную систему, способствующую образованию карбонатно-органических полимеров. В результате полимеризации, конденсации и поликонденсации органического компонента до нерастворимого органического полимера в составе преобразующегося карбонатно-органического полимера, а затем постепенного преобразования нерастворимого органического полимера до асфальтенов, смол, масел и более легких углеводородов нефтяного ряда формируется коллоидное гомогенное состояние карбонатно-органического полимера. Преобразование карбонатного составляющего, постепенно очищающегося от продуктов преобразования нерастворимого органического полимера, приводит к увеличению степени кристаллизации карбонатно-органического полимера. Противоборство этих процессов определяет последовательную смену коллоидного и кристаллического состояний этого полимера. Дальнейшее преобразование органического составляющего приводит к повыше-

нию концентрации высокомолекулярных компонентов и формированию новых порций низко- и среднемолекулярных углеводов, которые, покидая пределы кристаллических карбонатно-органических полимеров, формируют газоконденсатную залежь. Эти процессы продолжают вплоть до полного исчерпания потенциала генерации органического составляющего кристаллического карбонатно-органического полимера, что приводит к перестройке и последующему разрушению полимера с его преобразованием в традиционный карбонатный кристаллический природный резервуар [18]. Это означает, что органические слои изначально присутствуют на первичных кристаллических зернах кальцита после образования резервуара с карбонатной кристаллической матрицей.

Неоднородное строение карбонатного резервуара обусловлено фациальными особенностями накопления осадка и связано с формированием пелитоморфного кальцита и доломита. Наиболее плотные участки резервуара образуются в результате преимущественного накопления карбонатных илов с незначительной примесью глинистых минералов. Образование традиционного кристаллического карбонатного резервуара происходит постепенно и сопровождается процессами катагенетических преобразований, перекристаллизацией, кристаллизацией и формированием очаговой пористости. Пористость также развивается не одновременно. Имеются и развитые очаги пористости, и только зарождающиеся. Образование очаговой пористости является результатом последовательного слияния в иерархии более мелких пор и очагов. В дальнейшем в тонких порах в процессе преобразования высоковязкого, битуминозного органического вещества в менее вязкое увеличивается смачиваемость стенок пор — они становятся менее гидрофобными, что можно объяснить только разрушением этих органических слоев (пленок) и гидратацией поверхности зерен. Это хорошо видно при исследовании строения пород в РЭМ (рис. 5) где первичный пелитоморфный кальцит частично очищен от органических слоев вследствие очищения в процессе перекристаллизации карбонатно-органической полимерной матрицы. Морфологический анализ строения изученных образцов показал, что в исследованных породах прошли фазовые преобразования карбонатно-органической полимерной матрицы. Это позволило при исследовании в РЭМ по морфологическим признакам найти в образцах и идентифицировать адсорбированные органические слои на кристаллах с характерной кристаллографической формой кальцита или до-

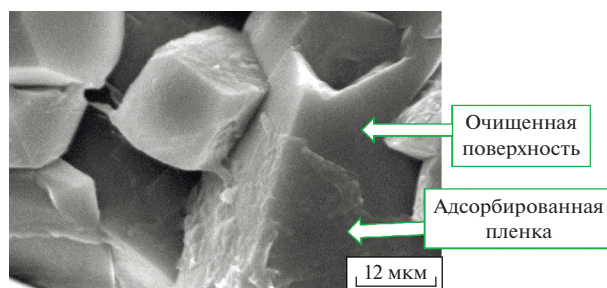


Рис. 5. Частичное “очищение” зерен кальцита от адсорбированного органического слоя (пленки). Образец 120-1 1ВМС, глубина отбора 1373.54–1373.93 м.

ломита. Образование аутигенных вторичных кристаллов связано с относительно свободным ростом в крупных порах, образовавшихся при перекристаллизации карбонатно-органической матрицы и развитию очаговой пористости.

Вновь образовавшиеся в результате перекристаллизации вторичные крупные кристаллы, как правило, “инкрустируют” стенки крупных пустот и имеют идиоморфный облик. Как показали исследования в РЭМ, на поверхности таких кристаллов за счет адсорбции высокомолекулярных компонентов матричной нефти образуется относительно устойчивая к деструкции органическая пленка. В то же время уменьшается общее количество гидрофобных зерен в зоне очагов с крупными порах. Это объясняет причины снижения гидрофобных свойств высокопористых и высокопроницаемых карбонатных пластов.

Наличие органических слоев подтверждается микрозондовыми исследованиями, фиксирующими аномально высокие концентрации углерода на поверхности кальцита, значительно превышающие стехиометрическое значение (до 60 мас. % и выше), не характерное для этого минерала, в котором соотношении химических элементов составляет: Са 40, С 12 и О₃ 48 мас. %. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты элементного анализа кристаллов вторичного гидрофобного

Таблица 1. Содержание элементов (микрозондовый анализ)

Элементный состав	Концентрация, мас. %
С	58.86429
О	23.04002
Na	4.03975
Cl	7.087763
K	1.384274
Ca	5.683916

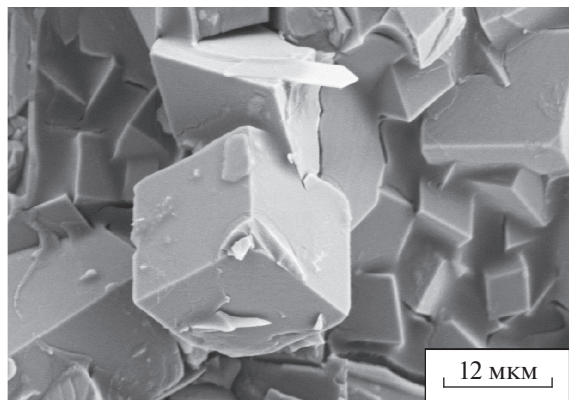


Рис. 6. Органические пленки на поверхности кристаллов доломита. Толщина слоя 60–100 нм.

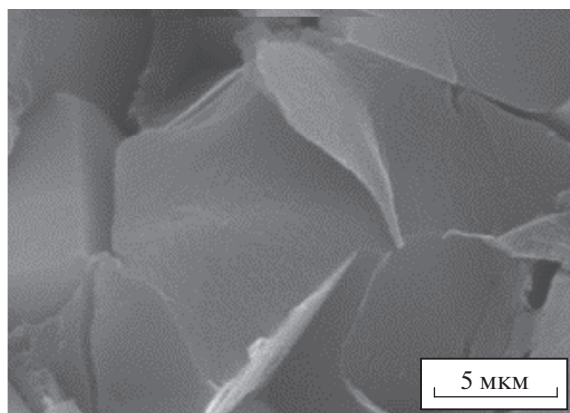


Рис. 7. Фрагмент органической пленки, образовавшейся в результате адсорбции компонентов матричной нефти. Отслаивание от зерна в результате скалывания образца.

кальцита. Микронзондовый анализ показал значительное превышение содержания углерода по сравнению с кальцитом. Так как в стандартную методику приготовления образцов для исследования в РЭМ входит покрытие пленкой золота

(применено ионное распыление), в энергетических спектрах присутствует пик золота, а в расчетах в ходе элементного анализа введены соответствующие поправки. Наличие натриевых и калиевых солей, по-видимому, связано с буровым раствором или пластовыми водами.

Исследования также показали наличие адсорбированного органического слоя и на поверхности вторичного доломита, повсеместно встречающегося в известняках (рис. 6). На рис. 7 детально (при большом увеличении) показаны адсорбированные органические слои в виде пленок на поверхности кристаллов кальцита. Исследования показали, что пленка покрывает зерна неравномерно – с большей толщиной со стороны порового пространства, т.е. пленка формируется в зоне контакта с нефтью. В зоне контакта зерен с другими зернами, там, где не было контакта с нефтью, пленка очень тонкая или отсутствует.

Представляет интерес равномерность покрытия зерен органическими адсорбированными слоями и их толщина. Была измерена толщина гидрофобного слоя прямым методом на РЭМ-изображениях. Учитывали соответствующие угловые и перспективные искажения (рис. 8). Проведенные измерения показали, что толщина органического слоя, покрывающего зерна, для разных кристаллов составляет 60–180 нм. Средняя величина 145 нм. Она близка к однократно измеренной толщине адсорбированного слоя 180 ± 5 нм, приведенной в [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований было показано, что органические слои присутствуют в карбонатных породах на поверхности как первичных, так и вторичных породообразующих кристаллов, и они могут быть изучены методами электронной микроскопии. Наличие органических слоев в субка-

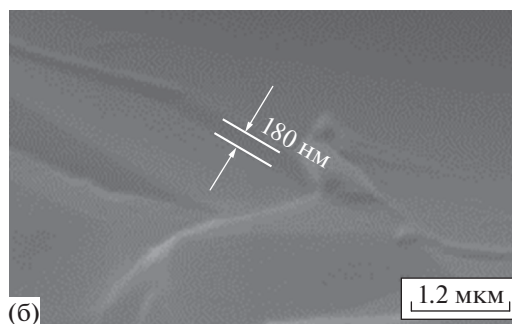
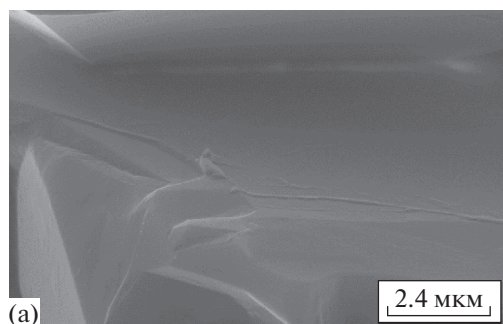


Рис. 8. Фрагмент органической пленки на поверхности вторичного зерна кальцита (а). Измерение толщины адсорбированного органического слоя (б). Толщина в различных местах составила от 60 до 180 нм. Образец 120-1 1ВМС.

пиллярных порах может быть объяснено в рамках новой теории формирования месторождений “матричной нефти”. Согласно этой теории, органические слои образуются на поверхности карбонатных зерен на начальном этапе формирования месторождения.

Можно сделать вывод, что присутствие химически связанного органического вещества, а фактически органических слоев на поверхности первичных кристаллов кальцита, имеет место уже на стадии протокатагенеза, а в процессе катагенетических преобразований это вещество переходит в битуминозный компонент, а затем приобретает подвижность в виде углеводородов, теряя связь с минералами. Гидрофобность при этом уменьшается. Поэтому менее гидрофобные объемы с более крупными порами имеют промежуточную смачиваемость, т.к. частично органические слои на поверхности зерен уже преобразованы. По мере увеличения размеров пор и проницаемости пород имеется тенденция усиления гидрофильных и ослабления гидрофобных свойств поверхности поровых объемов. Снижается степень заполнения более крупных пор и соединяющих их поровых каналов тяжелой связанной нефтью.

В крупных порах на поверхности аутигенных кристаллов формирование адсорбированных органических слоев также может быть связано с классической адсорбцией компонентов матричной нефти, в основном асфальтенов и битумоидов, а также нафтеновых кислот и различных масел. Органическая пленка (слой) оттесняет пленку связанной воды на поверхность вновь образованных кристаллов и занимает ее место, делая поверхность минерала гидрофобной.

Анализ морфологии адсорбированных органических слоев показывает, что их толщина не постоянна даже на микромасштабном уровне и часто связана с размерами кристаллов. Более мелкие кристаллы покрыты более тонкой оболочкой. Вторичные кристаллы с адсорбированными слоями могут принадлежать нескольким последовательным генерациям. Толщина адсорбированных органических слоев в исследованных породах, измеренная прямым методом по электронным изображениям, полученным в режиме детектирования вторичных электронов с тщательным контролем фокусного расстояния РЭМ (влияющего на увеличение), составила для разных кристаллов кальцита от 60 до 180 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Прогноз состояния ресурсной базы неф-

тегазового комплекса России на основе системных исследований перспектив нефтегазоносности природных резервуаров в карбонатных, терригенных и сланцевых формациях” (№ АААА-А19-119030690047-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ammot E.* // Adv. Mech. Eng. 1959. V. 216. P. 156.
2. *Donaldson E.C., Lorenz P.B., Thomas R.D.* // Petrol. Eng. J. 1969. V. 1. P. 13.
3. *Злобин А.А., Юшков И.Р.* // Вестн. Пермского ун-та. Геология. 2014. Вып. 3(24). С. 68.
4. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 196 с.
5. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии / Ред. Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. М.—Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2007. С. 361.
6. *Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н.* Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука, 1995. 192 с.
7. *Syunyaev R.Z., Balabin R.M., Akhatov I.S., Safieva J.O.* // En. Fuels. 2009. V. 23(3). P. 1230.
8. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д.* Вода в дисперсных системах. М: Химия, 1989. 288 с.
9. *Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G.* Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. N.Y.—Amsterdam: Elsevier Publ., 1948. 205 p.
10. *Михайлов Н.Н., Ермилов О.М., Сечина Л.С.* // Докл. АН. 2016. Т. 466. № 3. С. 319.
<https://doi.org/10.7868/S0869565216030233>
11. *Madsen L., Lind I.* // SPE Reserv. Eval. Eng. 1998. V. 1. Iss. 01. P. 47.
<https://doi.org/10.2118/37292-PA>
12. *Bartell F.E., Osterhof J.J.* // Ind. Eng. Chem. 1927. V. 19. № 11. P. 1277.
13. *Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С.* Смачиваемость нефтегазовых пластовых систем: Учеб. пособие. М.: РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2019. 360 с.
14. *Кузьмин В.А., Михайлов Н.Н., Скибицкая Н.А., Моторова К.А.* // Геология нефти и газа. 2015. № 3. С. 35.
15. *Михайлов Н.Н., Ермилов О.М., Сечина Л.С.* // Актуальные проблемы нефти и газа. 2021. Вып. 1(32). С. 3.
<https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2021-32.art1>
16. *Кузьмин В.А., Михайлов Н.Н., Скибицкая Н.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 9. С. 102.
<https://doi.org/10.7868/S0207352813090114>
17. *Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Яковлева О.П., Кузьмин В.А., Зекель Л.А., Прибылов А.А.* // Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа, и развития нефтегазового комплекса России. М.: ГЕОС, 2007. С. 360.

18. *Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Яковлева О.П.* Матричная нефть — дополнительный сырьевой ресурс нефтегазоконденсатных месторождений / Матер. Всерос. конф. “Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности. Теоретические и прикладные аспекты”. М.: ГЕОС, 2007. С. 80.
19. *Robin M., Combes R., Rosenberg E.* Cryo-SEM and ESEM: New Techniques to Investigate Phase Interactions within Reservoir Rocks. SPE Annu. Tech. Conf. Exhibition, Houston, Texas, 1999. SPE-56829-MS. <https://doi.org/10.2118/56829-MS>
20. *Buckman J.* Wettability Studies of Petroleum Reservoir Rocks. ESEM Application Note, 2000. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1813.2246>
21. *Robin M., Rosenberg E., Fassi-Fihri O.* // SPE Form. Eval. 1995. V. 10. Iss. 01. P. 11. <https://doi.org/10.2118/22596-PA>
22. *Ivanova A., Mitiurev N., Cheremisin A., Orekhov A., Kamyshinsky R., Vasiliev A.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 10667. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47139-y>

Study of Adsorbed Organic Layers in the Pore Space of Carbonate Rocks

V. A. Kuzmin^{1, *}, N. A. Skibitskaya^{1, **}

¹*Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow, 119333 Russia*

*e-mail: kuzminva@mail.ru

**e-mail: skibitchka@mail.ru

The results of an electron microscopy study of hydrophobic organic layers in the pore space of carbonate rocks, which change the wettability of the formation, making the rock hydrophobic, are presented. This significantly affects the technology of hydrocarbon field development. A technique for studying adsorbed layers based on morphological analysis is proposed. The data of microprobe studies of organic layers are presented, showing higher carbon content in them compared to calcite. The results of morphological studies of the structure of samples of carbonate rocks of an oil field are shown, which made it possible to identify and study organic adsorbed layers on the surface of mineral particles formed because of adsorption of the polar components of matrix oil. The thickness of organic layers has been determined.

Keywords: scanning electron microscope, oil and gas fields, pore space, oil recovery, reservoir wettability, adsorption, matrix oil, hydrophobization of rocks, organic layers.