

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202390666** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2023.08.31

(51) Int. Cl. *G01N 1/28* (2006.01)  
*G01N 30/06* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2017.12.12

---

(54) **СПОСОБЫ И УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ МАТЕРИАЛОВ**

---

(31) 62/434,399

(71)(72) Заявитель и изобретатель:  
СМИТ МАЙКЛ (US)

(32) 2016.12.14

(33) US

(74) Представитель:  
Медведев В.Н. (RU)

(62) 201991461; 2017.12.12

---

(57) Способы определения твердости и/или пластичности материала путем сжатия материала представлены в качестве первого аспекта изобретения. Как правило, сжатие выполняется одновременно с нескольких сторон образца геологического материала. Также предусмотрены устройства и системы для выполнения таких способов. Данные способы, устройства и системы могут быть объединены с дополнительными способами, устройствами и системами в соответствии с данным изобретением, которые обеспечивают анализ соединений, содержащихся в таких образцах, которые могут указывать на наличие ценных материалов, таких как углеводороды, связанные с нефтью. В качестве альтернативного варианта эти дополнительные способы, устройства и системы могут также стоять независимо от способов, устройств и систем для анализа пластичности и/или твердости материалов.

**A1**

**202390666**

**202390666**

**A1**

**СПОСОБЫ И УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ МАТЕРИАЛОВ**

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] Данная заявка испрашивает преимущество предварительной заявки на патент США 62/434,399, поданной 14 декабря 2016 г., озаглавленной «Methods and Devices for Evaluating the Contents of Materials» («Способы и устройства для оценки содержания материалов»), которая включена в данное описание посредством ссылки.

[0002] Данное изобретение относится к новым способам оценки содержания материалов, включая, например, летучие вещества, такие как углеводороды, связанные с нефтью, в геологических материалах, а также к устройствам, которые могут быть использованы при реализации данных способов и в других применениях.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0003] Оценка материалов, выполняемая людьми, вероятно, практиковалась дольше, чем могут охватить какие-либо письменные записи. Тем не менее, способность использовать информацию, связанную с материалом, для понимания свойств связанных материалов, таких как окружающие геологические пласты, была в значительной степени развита за последние 100 лет, начиная с открытия братьев Шлюмберже, заключающегося в том, что электрическое удельное сопротивление может использоваться для оценки структуры и, вероятно, содержимого геологических структур и, таким образом, обеспечивает механизм для обнаружения подземных материалов, таких как залежи ископаемого топлива. Несмотря на значительный прогресс, оказалось, что удельное сопротивление имеет ограниченную пользу, особенно в настоящее время, когда легко найти залежи нефти и природного газа, которые все труднее обнаружить с помощью такой технологии.

[0004] Известная технология, включающая анализ горных материалов, например, для определения присутствия углеводородов в геологическом пласте, была сосредоточена на анализе материала во включениях флюида в породе. Включения флюида в породе часто характеризуются как «пузырьки» флюида, захваченные внутри

исходного материала, такого как порода. Эти участки в породе или другом материале обычно очень малы, от 1 до 20 микрон в поперечнике. Включения флюида в породе характеризуются тем, что они полностью отделены и изолированы от окружающей среды, как правило, в течение очень длительного периода времени (в геологическом масштабе, например, в течение миллионов лет). Считают, что содержание включений флюидов в породе является остатками полного флюида, связанного с материалом породы в пласте. Таким образом, содержание включений может предоставить информацию о составе флюида, температуре и давлении, при которых материал был сформирован, и о том, что он может содержать.

[0005] В одном виде типичного анализа включений флюида в породе образец породы, обычно из осадочной породы, измельчают в условиях сильного вакуума, и улавливаемые флюиды, выделяющиеся при разрушении, анализируют, например, с помощью масс-спектрометра. До представленных в данном случае изобретений, описанных в настоящем документе, условия, в которых работают масс-спектрометры, диктовали то, как выполнялись устройства и способы анализа включений флюидов в породе. Материалы для включений флюидов в породе демонстрировали определенную полезность при открытии углеводородных материалов, и сегодня это широко распространенный способ, применяемый к материалам, полученным при бурении нефтяных скважин. Однако анализ включений флюидов в породе также имеет ограниченную полезность из-за ряда проблем, таких как содержание включения, часто не совпадающее с флюидами, присутствующими в настоящее время в геологическом пласте.

[0006] Конкретные патенты, описывающие предыдущие изобретения автора данного изобретения, изобретения его соавторов и других изобретателей, включают в себя патент США 4,960,567, который относится к способу получения газов из включений флюидов в породе для анализа с помощью масс-спектрометрии, и патент США 5,241,859, который описывает способ, при котором материал из скоплений включений флюидов в породе анализируют для выявления скоплений, богатых углеводородами, которые затем могут быть проанализированы, например, с помощью

масс-спектрометрического анализа. В патенте США 5,328,849 описаны способы картирования подземных пластов путем анализа включений флюидов в породе в нескольких образцах с помощью специализированных устройств, которые также изобрел автор данного изобретения.

[0007] В патенте США 6,661,000 описано изобретение, сделанное автором данного изобретения и его соавторами, отличающееся тем, что они изобрели способ анализа поверхностных и поровых флюидов, а не включений флюида в породе, с помощью способа, в котором обломки выбуренной породы или другие образцы подвергаются непосредственно масс-спектрометрическому анализу в условиях высокого вакуума. Однако одним из недостатков этого способа является потеря газов, связанных с образцом, из-за необходимости применять такие относительно высокие уровни вакуума, чтобы обеспечить работу устройств, которые изобрели авторы данного изобретения.

[0008] Данное изобретение предусматривает способы и устройства, которые не только устраняют ограничения указанных предшествующих изобретений, но и значительно расширяют их с точки зрения применимости способов к различным материалам и сопутствующим материалам, выходя далеко за рамки простого анализа образцов потенциальных углеводородсодержащих пород. Эти и другие преимущества изобретения, а также дополнительные отличительные признаки данного изобретения будут очевидны из описания изобретения, представленного в данном документе.

#### **СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0009] В первом аспекте данное изобретение предусматривает новые способы определения способности подвергать геологический материал фрэкингу и аналогичным процессам, в которых твердость и/или пластичность материала определяют путем сжатия одного или более образцов материала, особенно с нескольких сторон образца одновременно. Образец обычно связан с операцией бурения и часто является куском породы. Способы обычно включают анализ многих образцов, например 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 или более образцов (например, 100, 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 или более образцов), обычно из разных мест по отношению к большинству

других анализируемых образцов (например, находящихся на расстоянии по меньшей мере 0,75 футов по вертикали и/или по горизонтали). Изобретение дополнительно предусматривает устройства и системы для выполнения таких способов по первому аспекту.

[0010] Эти способы, устройства и системы могут быть объединены с дополнительными способами, устройствами и системами в соответствии с данным изобретением, которые предусматривают анализ летучих веществ, содержащихся в таких образцах, таких как обломки выбуренной породы, которые могут указывать на присутствие веществ в материале, связанном с образцом, таких как углеводороды, связанные с нефтью (нефть и/или газ). В качестве альтернативного варианта такие дополнительные способы, устройства и системы могут также находиться отдельно от способов, устройств и систем для анализа пластичности и/или твердости материалов по первому аспекту изобретения, в качестве второго, независимого аспекта изобретения. Способ по второму аспекту обычно включает в себя воздействие на образцы одной или более силами, которые позволяют или способствуют выделению летучих веществ, улавливанию летучих веществ и последующему анализу летучих веществ, чтобы определить природу состава материала. Такие способы часто включают в себя применение небольшой силы, например на этапе применения щадящего вакуума (например, на уровне от около 10 до около 100 миллибар), который позволяет захватывать летучие флюида в образце без значительной потери таких материалов при выполнении аналитического способа.

#### **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

[0011] На фиг. 1 представлено иллюстративное устройство/система в соответствии с данным изобретением для анализа как сжимаемости образцов, так и содержания летучих веществ в таких образцах, посредством неселективной ловушки конденсируемых газов, отдельной ловушки неконденсируемых газов и масс-спектрометрического анализа таких соединений.

[0012] На фиг. 2 представлен пример набора данных, полученных с помощью способов в соответствии с данным

изобретением в связи с обломками породы, выбуренной из нефтяной скважины.

[0013] На фиг. 3 представлен еще один пример набора данных, полученных с помощью способов в соответствии с данным изобретением в связи с обломками породы, выбуренной из нефтяной скважины.

[0014] На фиг. 3В представлен упрощенный, упрощенный вид выбранных данных, проиллюстрированных на фиг. 3.

[0015] На фиг. 4А представлен иллюстративный график нефтяной, водной и нефтенасыщенной воды в связи с вертикально ориентированной нефтяной скважиной.

[0016] На фиг. 4В проиллюстрировано упрощенное изображение ключевых данных, представленных на фиг. 4А.

[0017] На фиг. 5 представлен еще один пример данных, полученных с помощью способов в соответствии с данным изобретением, применяемых к обломкам выбуренной породы.

[0018] На фиг. 5В проиллюстрировано упрощенное изображение выбранных данных, представленных на фиг. 5.

[0019] На фиг. 6 представлен тип геологического пласта, связанного с нефтью, который может быть идентифицирован и охарактеризован с использованием способов в соответствии с данным изобретением.

[0020] На фиг. 7 представлен график измерений уксусной кислоты в геологическом пласте по данным каротажа удельного сопротивления для определения областей, связанных с нефтью, в песчаниковых пластах/песчаниках.

[0021] На фиг. 8А и 8В представлен график нескольких углеводородов на разных глубинах для анализа природы нефтяных залежей в геологическом пласте.

[0022] На фиг. 8С представлено упрощенное изображение данных, связанных с конкретным типом геологических залежей, которые можно охарактеризовать способами в соответствии с данным изобретением.

[0023] На фиг. 9 представлено иллюстративное изображение картирования зоны участков с использованием способа в

соответствии с данным изобретением для характеристики большей зоны, включающей несколько участков для бурения.

[0024] На фиг. 10 представляет собой другой график данных, полученных с использованием способов в соответствии с данным изобретением, включая данные по углеводородам, насыщенной нефтью воде и другие элементы данных, используемые для идентификации и определения характеристик залежей в геологическом пласте на разных глубинах.

[0025] На фиг. 10А представлено упрощенное изображение шаблонов ключевых данных в соответствии с фиг. 10.

[0026] На фиг. 11 представлено изображение двух наборов данных для разных пластов/участков, которые могут быть дифференциально проанализированы с помощью способов в соответствии с данным изобретением.

[0027] На фиг. 12 представлена иллюстрация устройства на буровой площадке для анализа разрываемости/сжатия обломков выбуренной породы, позволяющего осуществлять управление бурением в боковой скважине в режиме реального времени или в режиме почти реального времени.

#### **ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0028] Изобретение, описанное в данном документе, предусматривает различные типы устройств и способов анализа содержания твердых материалов на основе минералов, таких как образцы горных пород, взятые из геологических пластов. Одним из ключевых применений этих способов и устройств является анализ обломков выбуренной породы из нефтяных скважин на предмет содержания определенных соединений в таких обломках выбуренной породы или которые могут быть получены из таких обломков выбуренной породы, которые, в свою очередь, предоставляют информацию о геологическом материале, связанном с данными обломками выбуренной породы. Однако способы и устройства в соответствии с данным изобретением не ограничиваются такими применениями и настройками и могут применяться к другим настройкам, как будет обсуждаться далее в данном документе.

[0029] В первичном аспекте изобретение, описанное в данной документе, предусматривает способ анализа летучих веществ в

материале, включающий этапы (a) получения анализируемого образца материала, содержащего анализируемое количество одного или более летучих веществ, (b) создания возможности высвобождения флюида (например, газа), содержащего летучие вещества, из материала, (c) необязательного воздействия на образец одной или более сил, способствующих высвобождению флюида, (e) необязательного улавливания флюида при контакте со средой в анализируемом количестве (аликвота), (d) необязательной изоляции флюида от материала, (e1) приложения энергии или одной или более сил к аликвоте, чтобы вызвать образование летучими соединениями в аликвоте, если они присутствуют, других химических веществ (обработанный(e) энергией газ(ы)) прогнозируемым образом и/или (e2) высвобождения летучих веществ из аликвоты в виде высвобождаемых ловушкой флюидов в прогнозируемой последовательности и (f) анализа химического состава одной или более высвобождаемых ловушкой флюидов и/или флюидов, обработанных энергией.

[0030] Описанные в данном документе способы в соответствии с данным изобретением могут быть применены на практике с любым пригодным материалом, содержащим любое пригодное количество и/или пригодное количество любого пригодного типа летучих веществ. Пригодность в этом отношении означает, что летучие вещества поддаются анализу способами и/или устройствами в соответствии с данным изобретением, что может быть определено с помощью принципов, описанных в данном документе, или путем применения рутинных экспериментов. Летучее вещество в контексте данного изобретения представляет собой материал, который будет принимать вид газа в условиях, в которых выполняется способ. Условия, относящиеся к тому, находится ли материал в виде газа в конкретное время, включают в себя давление, под которым находится материал в данный момент. В одном аспекте изобретения по меньшей мере одно летучее вещество высвобождается из материала при атмосферном давлении. В другом аспекте по меньшей мере один летучий материал, анализируемый этим способом, высвобождается из материала в условиях вакуума (давление ниже атмосферного давления, то есть под давлением менее чем около 760

торр или  $1,013 \times 10^5$  Па), или значительно больше материала высвобождается в условиях вакуума, чем при атмосферном давлении (например, по меньшей мере примерно в 2 раза выше, по меньшей мере примерно в 3 раза выше, по меньшей мере примерно в 5 раз выше, по меньшей мере примерно в 10 раз выше, по меньшей мере примерно в 20 раз выше, по меньшей мере примерно в 30 раз выше, по меньшей мере примерно в 50 раз выше или по меньшей мере примерно в 100 раз выше атмосферного давления).

[0031] В конкретном аспекте способ включает анализ по меньшей мере одного летучего вещества, которое высвобождается из материала в условиях низкого вакуума. Условия низкого вакуума означают условия давления в диапазоне от около 760 до около 25 торр или от  $1 \times 10^5$  до  $3 \times 10^3$  Па (в этом документе каждое раскрытие количества, определенного изменяющимися словами, такими как «около/примерно»), следует истолковывать как одновременное предоставление соответствующего точного раскрытия, и каждое раскрытие диапазона следует истолковывать как раскрывающее каждую единицу того же порядка величины, что и конечные точки диапазона, например, раскрытие диапазона 1–5 также следует истолковывать как раскрывающее числа 1, 2, 3, 4 и 5 по отдельности). В другом иллюстративном аспекте способ включает в себя этап анализа по меньшей мере одного летучего вещества, которое высвобождается со скоростью менее чем около 1000 миллибар, например, от около 40 миллибар до около 950 миллибар, например, от около 50 миллибар до около 900 миллибар, около 100 от миллибар до около 800 миллибар, например от около 150 до около 750 миллибар, или в любой комбинации таких нижних и верхних точек.

[0032] В другом контексте способ в качестве дополнительного или альтернативного варианта включает анализ по меньшей мере одного летучего вещества, которое высвобождается из материала в условиях среднего вакуума. Условия среднего вакуума означают давление от около 25 торр до около  $1 \times 10^{-3}$  торр (от  $3 \times 10^3$  до  $1 \times 10^{-1}$  Па). В другом аспекте способ включает анализ по меньшей мере одного летучего вещества, которое высвобождается из материала под давлением около 50 миллибар (например, приложение

еще одного давления около 20–80 миллибар, например около 30–70 миллибар), и в еще другом аспекте способ включает выполнение анализа аликвоты, полученной экстракцией при одном или более давлениях в диапазоне от около 30 миллибар до около 10 миллибар, например, от около 25 миллибар до около 12 миллибар, например, от около 20 миллибар до около 15 миллибар или в любой другой комбинации таких нижних и высоких конечных точек.

[0033] В другом аспекте изобретение также включает анализ по меньшей мере одного летучего вещества, которое высвобождается из материала в условиях высокого вакуума. Условия высокого вакуума означают от около  $1 \times 10^{-3}$  до около  $1 \times 10^{-9}$  торр (от  $1 \times 10^{-1}$  до  $1 \times 10^{-7}$  Па). В другом отношении изобретение включает анализ по меньшей мере одного летучего вещества, высвобождаемого при давлении вакуума менее чем около 5 миллибар, например менее чем около 2 миллибара, например менее чем 1 миллибар. Например, в другом аспекте изобретение включает анализ по меньшей мере одного летучего вещества, высвобождаемого при вакуумных давлениях, составляющих около  $1 \times 10^{-2}$  миллибар или менее, таких как от около  $1 \times 10^{-3}$  до около  $1 \times 10^{-9}$  миллибар.

[0034] В еще других аспектах изобретения способ не включает применение высокого вакуума (такого как описанный выше), что в одном отношении отличает такие аспекты данного изобретения от способов предшествующего уровня техники, которые включают или зависят от применения высокого вакуума для анализа материалов. В других аспектах при осуществлении способа в соответствии с данным изобретением отсутствует применение либо высокого вакуума, либо любого среднего вакуума при выделении летучих соединений. Это отличает данные аспекты, среди прочего, от способов предшествующего уровня техники, таких как многие виды анализа включения флюидов в породе, которые обычно требуют применения высокого вакуума и/или среднего вакуума.

[0035] Материал также может быть любым материалом, который может быть подходящим образом подвергнут воздействию способов в соответствии с данным изобретением. В одном типичном контексте материал представляет собой геологический материал, такой как горная порода, буровой раствор или почва, или побочный продукт

бурения, особенно буровой раствор или обломки выбуренной породы. В контексте данного изобретения такие термины, как «обломки выбуренной породы» и «буровые шламы» означают фрагменты породы, которые выводятся на поверхность в процессе бурения (такие термины обычно понимаются в данной области техники). Как правило, обломки выбуренной породы представляют собой породы, которые сохраняются отдельно от буровых растворов в операции с использованием вибрационного стола или в аналогичном процессе разделения. Обломки выбуренной породы могут иметь любой подходящий размер. Размер обломков выбуренной породы, добываемой из скважины, будет зависеть от нескольких факторов, включая геологический материал, который пробурен, и используемое буровое долото, причем более современные буровые долота часто образуют мелкие обломки выбуренной породы. Размеры частиц обломков выбуренной породы могут составлять, например, всего около 5 микрон (например, около 10 микрон или больше, около 20 микрон или больше, около 25 микрон или больше, около 50 микрон или больше и т. д.), но обычно обломки выбуренной породы будут иметь размеры частиц по меньшей мере около 100 мкм, например, по меньшей мере около 150 мкм или по меньшей мере около 200 мкм (например, около 250 мкм или более), и могут быть значительно больше, например вплоть до 7,5 мм (например, около 6,5 мм или менее, около 6 мм или менее или около 5 мм или менее). Обычно в способах в соответствии с данным изобретением используются обломки выбуренной породы, которые обычно имеют размер частиц от около 0,5 мм до около 1 мм и от около 5 мм до около 6 мм. Однако в особенно неожиданном аспекте изобретения (как проиллюстрировано в другом месте в данном документе) способ был выполнен с использованием очень мелких обломков выбуренной породы, которые были получены в процессе бурения, которые значительно меньше по размеру, чем типичные обломки выбуренной породы, полученные при добыче или разведке нефти. Таким образом, например, данный способ может быть выполнен с обломками выбуренной породы размером от около 100 микрон до около 5 мм, от около 50 микрон до около 10 мм, от около 25 микрон до около 7 мм, от около 25 микрон до около 12,5 мм, от около 50 микрон до

около 6,5 мм, от около 0,2 мм до около 6 мм, от около 0,25 мм до около 5 мм или от около 0,5 мм до около 5 мм. Это приведенные в качестве примера диапазоны, и эти конечные точки любого из этих диапазонов можно взаимозаменять с конечными точками любого другого диапазона, чтобы создать другие подходящие диапазоны, в которых можно сосредоточить внимание на других приведенных в качестве примера способах изобретения.

[0036] «Буровой раствор», «буровые растворы» или «буровая жидкость» в контексте данного изобретения относится к материалу, который отличается от обломков выбуренной породы. Буровой раствор представляет собой материал, который по меньшей мере первоначально вводится в участок скважины и используется оператором операции бурения для выполнения одной или более функций, включая обеспечение гидростатического давления для предотвращения попадания пластовых флюидов в ствол скважины, поддержание температуры и/или «чистоты» бурового долота (или по меньшей мере предотвращение перегрева и/или закупорки), поддержание структурной целостности скважины и/или помощь в операции с обломками выбуренной породы. Буровые растворы обычно содержат такие материалы, как бентонит, барит или гематит, и могут быть на водной или нефтяной основе. Буровые растворы часто являются плотными материалами и тиксотропными, а это означает, что они становятся более текучими при смешивании. Природа буровых растворов и различия между буровыми растворами и обломками выбуренной породы (шламами) будут понятны специалистам в данной области техники.

[0037] В определенном контексте материал представляет собой материал породы или материал бурового раствора, который связан либо с разведочным бурением, либо с бурением для добычи нефти, природного газ или связанных материалов, однако материалы, полученные в результате других видов деятельности, таких как разведочное бурение и бурение с целью добычи в случае экономических месторождений полезных ископаемых и геотермальной энергии, в качестве дополнительного или альтернативного варианта могут быть использованы при осуществлении способов в соответствии с данным изобретением. Материал в качестве

дополнительного или альтернативного варианта может быть получен из других источников, отличных от природных геологических пластов, или других не связанных с нефтью геологических образцов, или же биологических образцов, таких как зубы, кости и тому подобное (например, пища или биомасса из любого типа живого организма, жизнеспособного или нежизнеспособного). В этом отношении способы в соответствии с данным изобретением могут найти применение в различных криминалистических и/или разведывательных применениях для определения воздействия процессов на материалы, исторического источника или модуляции материалов и/или, например, происхождения материалов или другой информации о природе таких материалов. Например, в другом контексте материал представляет собой строительный материал, такой как материал, используемый при строительстве коммерческих зданий, мостов, дорог, строительных площадок, предметов старины и тому подобного. Способы также могут быть применены к другим искусственным материалам, таким как керамика и другие типы материалов, используемые при изготовлении или конструировании других устройств и конструкций, таких как полупроводники.

[0038] В одном аспекте изобретения образцы, отобранные для анализа при выполнении способа, содержат, по существу, состоят из (то есть более чем около 20% образцов представляют собой), в основном состоят из (то есть более чем 51% образцов представляет собой), состоят в основном из (состоят настолько, насколько количество несоответствующего материала не влияет на природу всего образца или набора образцов), или состоят полностью из, материала, в котором, по существу, отсутствуют соответствующие включения флюидов («СВФ»). «Соответствующие включения флюидов» или «СВФ» в контексте данного изобретения относятся к включениям флюидов в породе, (1) которые содержат один или более материалов, которые указывают на присутствие вещества в материале (по меньшей мере во включениях), такого как нефть или связанные с ней вещества (например, органические кислоты, углеводороды и тому подобное, такие как уксусная кислота), и (2) присутствие таких материалов отражает текущее состояние материала (с точки зрения присутствия целевого вещества). В

образцах могут отсутствовать соответствующие включения флюидов по ряду причин, например, если в материале никогда не образовывались соответствующие включения флюидов (например, неглубокие, рыхлые, молодые нефтяные коллекторы в песчанике в Мексиканском заливе) или соответствующие включения флюидов в породе могли быть разрушены естественными и/или антропогенными процессами (например, воздействие метеорита или бурение буровыми долотами с поликристаллическими вставками («ПКВ»)). Как указано в другом месте, нередко включения флюидов в породе будут содержать древние флюиды, которые часто не отражают текущее содержание флюидов в материале. В некоторых случаях относительно «молодые» включения флюидов в породе могут образовываться в материале или более старые включения флюидов в породе могут быть заполнены относительно «молодым» материалом, который присутствует в материале. Такие включения флюидов в породе могут быть классифицированы как СВФ. Несоответствующие включения флюидов («НВФ») могут по-прежнему предоставлять соответствующую информацию для понимания материала, но они менее убедительны в отношении содержания флюида в материале, чем СВФ. Значительное отсутствие СВФ означает, что менее 0,000005% объема образца состоит из целевого вещества (например, нефти) или флюидов, связанных с целевым веществом (например, только около 0,05 ч/млн или менее объема образца состоит из нефти или вещества, относящегося к нефти). В некоторых случаях изобретение применяется, когда количество СВФ еще меньше, например, 0,025 ч/млн или менее, около 0,02 ч/млн или менее или даже около 0,01 ч/млн или менее объема образца состоит из флюидов, содержащих целевое вещество, или флюидов, относящихся к целевому веществу (в еще дополнительных аспектах количество СВФ в образце еще меньше, например, около 20 частей на триллион объема образца или менее, около 10 частей на триллион объема образца или менее, около 5 частей на триллион объема образца или менее или даже около 1 части на триллион объема образца или менее). В еще других аспектах анализируемый образец или некоторые образцы не содержат обнаруживаемого количества СВФ. В некоторых случаях образец может содержать большой объем включений флюида, однако

известно, что включения флюида не являются соответствующими в том смысле, что имеется информация, сообщающая мастеру о том, что материал во включении флюида не указывает на содержание флюида в материале (например, включение указывает на наличие нефти, но из данных по бурению известно, что содержание материала мало отражает или вообще не содержит нефти в материале). В определенных аспектах материал и/или образец представляет собой или содержит материал, в котором отсутствуют материалы, которые образуют достаточное количество, размер или тип включения, которые могут иметь значение, такие как многие сланцы или рыхлые/молодые песчаники, которые обычно не содержат материалов, которому достаточно сложно в достаточной степени образовать включения, которые могут обеспечить обнаруживаемые уровни СВФ, даже если целевое вещество присутствует в материале. Важно понимать, что термин «целевое» в этом и других контекстах описания аспектов изобретения может означать, но не всегда означает, конкретное вещество, которое, как ожидается, будет присутствовать или которое будет найдено аналитическими способами в соответствии с данным изобретением. Таким образом, например, «целевыми» могут быть один или более неизвестных материалов, которые находятся в материале, таких как одно или более веществ, которые включены в буровой шлам или другой геологический материал, но состав которых неизвестен до проведения анализа.

[0039] В другом аспекте изобретения анализируемые образцы и/или материал содержат небольшое количество СВФ. Например, в конкретном аспекте изобретения образец представляет собой скопление обломков выбуренной породы, в которых менее чем около 20%, менее чем около 15% или около 10% или менее, например около 5% или менее, обломков выбуренной породы содержат СВФ,

[0040] В еще других аспектах материалы или образцы с включениями флюидов могут быть преднамеренно включены и будут включены обычно в образец и/или материал, и, в таких случаях, способ может дополнительно включать, как описано ниже, осуществление других способов в связи с материалами, содержащими

включения флюидов, извлеченные с участка и/или включенные в образцы.

[0041] Материал и/или образцы обычно включают трещины, трещины гидроразрыва, каверны, щели и т. д., которые содержат представляющие интерес целевые материалы, такие как летучие углеводороды. Такие трещины, трещины гидроразрыва и т. д. (в совокупности именуемые в данном документе «порами целевого вещества» или «ПЦВ») часто желательно содержат целевое вещество или материал, относящийся к целевому веществу (например, такие как органические кислоты и/или углеводороды, которые указывают на наличие нефти), которые также в некоторых случаях (1) присутствуют в соответствующих количествах в материале (либо в жидкой форме, либо поглощаются или адсорбируются в материале), а не в материале, представляющем собой артефакты предыдущих существующих условий, как в случае многих НВФ, (2) в некоторой степени подвергаются воздействию окружающей среды (например, содержатся в порах в материале, который подвергается воздействию окружающей среды) (другими словами, они не полностью изолированы от окружающей среды, поскольку в случае включений флюидов в породе), или (3) можно охарактеризовать как удовлетворяющие условиям (1) и (2). «Поровый флюид» в контексте данного изобретения означает вещество, которое обычно является жидким или газообразным в связи с материалом, содержит одно или более летучих веществ и содержится в ПЦВ и удовлетворяет условиям (1), (2) или (3) из предыдущего предложения. В некоторых аспектах изобретение характеризуется анализом одного или более образцов, содержащих анализируемое количество порового(ых) флюида(ов), и/или анализом одного или более образцов, содержащих анализируемое количество вещества, связанного с поровыми флюидами.

[0042] В ряде конкретных аспектов материал состоит из, содержит или, по существу, состоит из геологического материала, который не испытал достаточно значительного диагенеза при перекрытии породами, чтобы образовать включения флюидов в породе. «По существу, состоит из» в контексте данного изобретения означает, что, по существу, большинство, например,

по меньшей мере 65%, чаще по меньшей мере 75%, например, по меньшей мере 80%, по меньшей мере 85%, по меньшей мере 90% или даже по меньшей мере 95% базисного материала или состава состоит из рассматриваемого компонента. В определенных аспектах материал содержит, состоит из или, по существу, состоит из «молодых песчаников». В контексте данного изобретения «молодой песчаник» «означает недавние, плиоценовые и миоценовые отложения (например, возрастом 0–5 миллионов лет). Для таких песчаников, которые перекрыты породами на глубине около 10 000 футов или менее ниже уровня поверхности в тектонически спокойной зоне (зоне с относительно небольшим количеством землетрясений), СВФ, как правило, не будут присутствовать или будут, по существу, отсутствовать, как описано в другом месте в данном документе.

[0043] В еще одном аспекте образец и материал содержат материал «плотного карбоната». «Плотный карбонат» в контексте способов в соответствии с данным изобретением означает материал, который содержит значительную долю карбонатов (например, по меньшей мере около 90% материала состоит из одного или более карбонатов), которые демонстрируют низкую проницаемость (например, около 15 миллидарси или менее, около 10 миллидарси или менее, или около 5 миллидарси или менее). В одном аспекте материал представляет собой материал, который не подходит для традиционного анализа  $S_w$ , потому что электричество не может проходить через материал в достаточной степени, чтобы давать надлежащие сигналы, необходимые для традиционного анализа  $S_w$  на основе удельного сопротивления. Способы в соответствии с данным изобретением в качестве дополнительного или альтернативного варианта могут быть применены к аналогичным типам материалов из других параметров, которые имеют схожие типы удельного сопротивления, проницаемости и/или проводимости.

[0044] Материал обычно получают из анализируемого образца или он представлен в анализируемом образце. В общем смысле анализируемый образец может быть любым образцом, который обладает необходимыми характеристиками, позволяющими анализировать его с помощью конкретных условий способа в соответствии с данным изобретением, которые могут быть применены

к материалу. Опытные специалисты, реализующие данное изобретение, смогут выбирать такие материалы на основании других условий способа, представленных в данном документе идей, особенно с учетом рутинных экспериментов и других известных принципов. Например, образец должен быть достаточного размера, чтобы обеспечить достаточное количество материала для анализа. Кроме того, с образцом, как правило, обращаются таким образом, чтобы сохранить материал в образце, чтобы обеспечить высвобождение из него летучих веществ при приложении силы (сил), применяемой(ых) при выполнении способа в соответствии с данным изобретением. Другие условия и особенности сбора, хранения и/или обращения с образцом могут быть выбраны так, чтобы поддерживать структурную и/или химическую стабильность образца и летучих соединений, содержащихся в нем. Образец также обычно должен в достаточной степени не содержать материалов, которые могут помешать анализу. Например, образец обычно собирается и поддерживается таким образом, что он, по существу, не содержит материала из других источников, который может «загрязнять» образец, приводя к получению в связи с ним неправильной информации о месте, из которого он взят, и о его содержимом.

[0045] В еще одном аспекте изобретения образец получают способом, который включает использование бурового раствора на нефтяной основе. В общем, буровые растворы могут быть на водной или нефтяной основе. Буровые растворы на нефтяной основе часто могут создавать трудности для аналитических способов, таких как способы анализа включений флюидов в породе, известные из предшествующего уровня техники. Эти способы обычно требуют применения сильного нагрева и/или вакуума, например, в вакуумной печи, применяемых в течение длительного периода времени, чтобы иметь дело с образцами, полученными в процессе бурения с использованием бурового раствора на нефтяной основе, или с риском вмешательства нефтяной основы бурового раствора и/или нефтяного материала, используемого для промывки образцов. Такие проблемы также существуют в отношении способов анализа нефлюидных включений, таких как предшествующие изобретения автора данного изобретения. Способы, в которых для удаления

бурового раствора на нефтяной основе применяют высокую температуру и/или вакуум, также могут иметь проблемы с удалением любых эндогенных углеводородов, органических кислот и/или нефти. Возможность анализа таких образцов способами в соответствии с данным изобретением является еще одним преимущественным аспектом изобретательских способов, описанных в данном документе. Образцы в качестве дополнительного или альтернативного варианта могут быть получены в результате буровых операций с использованием буровых растворов на водной основе, и в некоторых случаях (как приведено в данном документе в качестве примера) образцы могут быть получены из участка, который подвергался как бурению с использованием бурового раствора на нефтяной основе, так и бурению с использованием бурового раствора на водной основе.

[0046] Как обсуждается в другом месте в данном документе, образцы могут быть запечатаны в момент или вскоре после изъятия. В таких аспектах от около 0,5% до около 5% объема образца могут состоять из целевого вещества или вещества, связанного с целевым веществом. Например, от около 0,75% до около 3,5%, например, от около 0,8% до около 3%, от около 0,9% до около 2,75% или от около 1% до около 2,5% объема образца может составлять целевое вещество (целевые вещества) (например, нефтяные углеводороды C5–C10) и/или материалы, связанные с целевым веществом. Эти количества веществ, связанных с целевым веществом, обычно выше, чем количество, которое можно найти в материалах, имеющих только такие целевые вещества или вещества, связанные с целевым веществом, во включениях флюидов.

[0047] Количество собранного или предоставленного материала может превышать количество, которое может быть предметом анализа в любое время, чтобы в полной мере позаботиться о том, что материал образца будет достаточно для выполнения повторных осуществлений способа и т. д. Может быть использовано любое подходящее количество материала. Типичный образец может составлять порядка около 100 мг, но может составлять всего около 1 мг, около 10 мг, около 25 мг, около 50 мг или около 75 мг. Максимальный размер образца часто определяется либо размером контейнера для образца, и/или емкостью масс-спектрометрического

аналитического компонента устройства, используемого в способе, если он присутствует. Тем не менее, при надлежащих условиях и использовании надлежащего типа устройства для анализа могут подойти образцы размером до 1 г, 5 г, 10 г или даже больше.

[0048] Как правило, образец будет взят из материала, имеющего относительно известное местоположение. Местоположение обычно включает приблизительную информацию о глубине в дополнение к координатам долготы и широты. Часто местоположение может представлять интерес при разведке нефти или полезных ископаемых, таких как предполагаемая или известная нефтяная скважина, нефтяная скважина, добыча из которой, как ранее считалась, уже закончилась, или прииск полезных ископаемых, такой как золотой прииск.

[0049] В другом аспекте изобретения образец представляет собой фрагмент образца керна. Образцы керна обычно создаются при разведке нефти и связанных процессах и хорошо известны в данной области техники. Анализ образцов керна считается важным из-за сохранения нефти или других целевых веществ в материале. Однако процесс анализа образцов керна часто занимает очень много времени. Преимущественно способы в соответствии с данным изобретением можно использовать, например, для более быстрого анализа фрагментов образцов керна, например, путем оценки содержания углеводородов в таких фрагментах образцов керна.

[0050] В большинстве аспектов данного изобретения образец забирается, хранится и поставляется в контейнере. Такой «контейнер для образца» может представлять собой контейнер любого подходящего типа для поддержания образцов в контексте способа, который должен быть выполнен. В некоторых аспектах изобретения образец либо непосредственно анализируют из контейнера для образца, либо помещают в другой контейнер для анализа перед самим анализом. Контейнеры для образцов могут включать или иметь определенные характеристики, которые являются преимущественными в исполнении некоторых из методов, описанных в данном документе. Как правило, контейнер для образца закрыт и обычно по меньшей мере частично изолирован от окружающей среды (и предпочтительно, по существу, если не полностью или, по

существо, полностью изолирован от окружающей среды), чтобы поддерживать некоторую часть летучих соединений в образце с течением времени, что обеспечивает выполнение других этапов способа, которые должны быть выполнены в течение определенного периода времени после забора (и хранения) образца. В определенных аспектах контейнер для образца способен сохранять большинство летучих веществ в образце во время размещения в контейнере для образца (и в некоторых случаях сохраняются больше, чем большинство, например, около 65% или более, около 70% или более, около 75% или более, около 80% или более, около 85% или более, около 90% или более, около 95% или более, или даже около 99% или более (например, 99,5%, 99,9% или более) исходных летучих веществ) в течение требуемого периода времени (который может составлять, например, 1 неделю, 2 недели, один месяц, три месяца, шесть месяцев или даже год или более). Поддержание летучих веществ в таких случаях может происходить в типичных, ограниченных или особых условиях (например, в некоторых случаях может потребоваться или желательно охлаждение или замораживание, но во многих случаях образцы могут поддерживаться в широком диапазоне температур без значительного дополнительного ухода). В других аспектах контейнер для образца должен поддерживать только тот уровень летучих веществ, который достаточен для испытаний в рамках способа, который может составлять менее 50% летучих веществ в образце, когда образец помещен в контейнер для образца. В некоторых случаях сохраняемое количество летучих составляет более чем около 65%, например, около 75% или более, около 80% или более, около 85% или более, около 90% или более, около 95% или более, около 97,5% или более, около 99% или более, или даже около 99,5% или более (например, около 99,9% или более) летучих компонентов, присутствующих в образце, при помещении в контейнер для образца. В некоторых аспектах образцы могут храниться в контейнере с одним или более веществами, снижающими вероятность биологической активности, которая могла бы снизить ценность образца для испытаний.

[0051] В одном аспекте контейнер для образца содержит элемент, такой как уплотнение, стенка, крышка или тому подобное

(в дальнейшем просто именуемый «уплотнением», если контекст не требует иного или если явно не указано иное), который избирательно выполнен проницаемым для устройства канала потока, такого как игла, так что летучие вещества в контейнере могут высвободиться при проникновении в контейнер для образца без значительной потери таких летучих веществ. Таким образом, уплотнение, как правило, выполнено из материала и конструкции таким образом, что оно не будет выделять летучие вещества при проколе или ином образовании прохода через него, чтобы обеспечить средство для высвобождения летучих веществ в другие компоненты системы, используемые для реализации способа в соответствии с данным изобретением. Способы определения целостности уплотнения могут быть использованы по выбору в данном способе, как описано ниже в отношении разрушаемых частей контейнера. Потеря или загрязнение в контейнере из-за прокола или другого типа отверстия или прохождения через уплотнение, как правило, не выявляются или будет очень незначительным (например, менее чем около 1%, менее чем около 0,25%, менее чем около 0,1%, или еще меньшие значения).

[0052] В другом аспекте способы, системы и устройства могут быть реализованы с контейнерами, которые включают в себя не прокалываемый способ/этап и/или менее прокалываемый компонент/систему или устройство для обеспечения доступа к герметично изолированным летучим веществам внутри герметичного контейнера для образца. Например, в одном аспекте данное изобретение предоставляет систему и способ, в которых контейнер для образца, такой как трубка для образца, может быть избирательно открыт для системы, например граней, при этом контейнеры для образца представляют собой пробирки для образца в закрытом автоматическом пробоотборнике, а остальная часть системы вступает в жидкостное сообщение с контейнером/образцом после позиционирования трубки для образца в положение, в котором открытый конец трубки/контейнера для образца может взаимодействовать с входом в остальную часть устройства/системы, как правило, например, с помощью автоматизированного вакуумного уплотнительного соединителя, что может, например, привести к

затягиванию уплотнительного кольца между системой и открытой трубкой, тем самым герметизируя трубку с системой без прокалывания или прохождения иглы. В этом виде грань система/устройство не допускает значительной потери содержимого из трубки для образца в системе, как описано в другом месте данного документа в отношении других контейнеров для образца (например, менее чем около 5%, менее чем около 3%, менее чем около 1%, менее чем около 0,5% или даже менее чем около 0,2% содержимого теряется после размещения в контейнере для образца, в данном случае в системе/устройстве).

[0053] В другом аспекте контейнер для образца в качестве дополнительного или альтернативного варианта имеет достаточно пространства, помимо того, которое занято самим образцом, так что некоторая часть контейнера может быть заполнена выделившимися летучими веществами. Доступное пространство также часто предоставляется для иглы или другого элемента, формирующего канал, или устройства, чтобы обеспечить доступ в контейнер для образца, в аспектах, в которых предусмотрен герметичный контейнер. Таким образом, около 2–20%, например, около 3–15%, например, около 4–10% контейнера, в герметизированном виде оставляют в качестве открытого пространства, обеспечивающего пространство для газа, а также для входа в устройство канала потока. Контейнер может иметь больше открытого пространства перед герметизацией, чтобы также обеспечить место для герметизации (например, около 5–25% контейнера может быть спроектировано так, чтобы быть открытым до герметизации).

[0054] В еще одном аспекте контейнер для образца в качестве дополнительного или альтернативного варианта содержит участок, который выполнен с возможностью модификации в определенных условиях, например выполнен с возможностью разрушения под механическим давлением, так что сила любого достаточного механического давления, приложенного к контейнеру для образца, может быть передана образцу и тем самым вызывать или увеличивать выделение летучих веществ, предпочтительно, без нарушения структурной целостности контейнера для образца каким-либо

образом, который мог бы вызвать выделение любого количества или любого значительного количества летучих веществ, которые выделяются в контейнере (например, менее чем около 1%, менее чем около 0,25%, менее чем около 0,1% или меньше, чем любое обнаруживаемое количество летучих веществ, которое высвобождается в результате приложения силы к разрушаемой части контейнера для образца) и/или вызывает загрязнение пространства контейнера (и содержащиеся в нем летучих веществ) веществами из окружающей атмосферной среды (например, воздухом в лаборатории). Способ может включать в себя контроль давления в контейнере или давления в контейнере, подсоединенном к аналитическому устройству, в качестве одной меры, чтобы убедиться в отсутствии потерь и/или загрязнения из-за утечек. Другие способы в качестве дополнительного или альтернативного варианта могут быть выполнены для обеспечения того, чтобы такие утечки из контейнера не происходили, например анализ соединений в окружающей среде вокруг контейнера с использованием обычных способов. Как отмечено выше, такие способы также могут применяться для обеспечения целостности других аспектов контейнера для образца или других элементов системы, которые используются в реализации данных способов.

[0055] В типичных и предпочтительных аспектах контейнер для образца специально приспособлен для использования в одном из изобретательских устройств, описанных в данном документе в другом месте, для выполнения различных способов в соответствии с данным изобретением. Элементы, которые обычно содержит контейнер для образца для того, чтобы быть пригодным для использования в таких устройствах, включают (1) проницаемое уплотнение, которое состоит из уплотнительного материала, который (а) является инертным по отношению к и (b) является по меньшей мере, по существу, непроницаемым, если не является полностью непроницаемым, для материала образца и содержащихся в нем летучих материалов (под «инертным» подразумевается, что материал не вступает в химическую реакцию с летучими материалами и материалами образца и не выделяет летучие вещества в условиях, при которых выполняется способ, тем самым модулируя анализ), и

(с) адаптируется по форме и размеру для герметизации корпуса контейнера в отношении передачи газов и других материалов, которые могут частично или полностью мешать, портить или снижать эффективность анализа и, предпочтительно, и (2) корпус, состоящий из материала, который может подвергаться воздействию сил, которые будут использоваться в способе для извлечения летучих материалов, что в предпочтительных аспектах включает разрушение контейнера с образцом (и материалов внутри контейнера) (например, корпус контейнера с образцом содержит материал или состоит из материала, который поддается разрушению под действием силы, прилагаемой к устройству, что позволяет также разрушать образец материала при высвобождении летучих материалов из образца в контейнер, причем контейнер для образца выполнен таким образом и из таких материалов, чтобы не подвергаться риску и чтобы не потерять свои герметизирующие свойства при разрушении, как обсуждается в другом месте данного документа). Принцип инертного материала, обсуждаемый в этом параграфе, также обычно применяется ко всем элементам контейнера для образца и другим элементам системы, используемым в реализации способа. Таким образом, например, трубки, улавливающие устройства и аналитические устройства, включенные в систему, аналогичным образом будут выбраны на основании инертности по отношению к образцу и летучим веществам, которые, как ожидается, будут присутствовать и подвергаться анализу.

[0056] В определенных аспектах способ включает множество циклов разрушения, таких как разрушение контейнера для образца путем приложения сил разрушения и/или сдвливания или сжатия, как правило, в разных направлениях. На еще одном дополнительном этапе способ включает восстановление контейнера по меньшей мере частично до его первоначальной формы после применения одного этапа разрушения или более этапов разрушения. Этап разрушения или сжатия образцов может быть выполнен в любое подходящее время. В одном аспекте этап разрушения выполняют после приложения других сил, которые способствуют выделению одного или более летучих веществ из образца. В другом аспекте этап разрушения или сжатия образца выполняют перед приложением к

образцу других сил, способствующих высвобождению летучих веществ, например приложение давления к образцу. В других аспектах, как описано в другом месте в данном документе, этап сжатия образца может выполняться независимо от извлечения или выделения летучих соединений (и наоборот).

[0057] Предпочтительный контейнер для образца является по меньшей мере частично или относительно гибким по конструкции, что позволяет захватывать образцы различных типов в различных условиях. Способы в соответствии с данным изобретением могут значительно различаться с точки зрения давления, температуры, содержания газа и других соответствующих факторов. Контейнер для образца и другие элементы системы обычно выбирают таким образом, чтобы они могли работать в самых разных условиях. В другом месте в данном документе предусмотрены условия давления, которые могут помочь характеризовать такую пригодность. Температуры, используемые при реализации способов в соответствии с данным изобретением, также могут значительно варьироваться, особенно когда высокие температуры используются для удаления материала, а замораживание используется в качестве способа улавливания. В этом отношении вся система, включая контейнер для образцов, может иметь температурные диапазоны от около  $-273/-270$  °C (в данном документе «°C» означает градусы по Цельсию) до около 500 °C, например, от около  $-195$  °C до около 200 °C. Во многих аспектах температура в системе не будет превышать или даже, возможно, не достигать 100 °C. В других аспектах температура в системе не будет превышать или, возможно, не будет достигать 50 °C, особенно в контейнере для образца. С сохранением таких температур, при реализации способа могут использовать более доступные материалы. Кроме того, эти экстремальные температуры могут быть достигнуты не во всех участках устройства. Например, тепло может быть применено к контейнеру для образца, но температуры замерзания могут быть применены только к устройству-ловушке.

[0058] Канал для потока или иглу используют для проникновения или иного образования проходного канала для потока газов из контейнера для образца (или, более конкретно, в

типичных вариантах реализации изобретения иглу используют для проникновения в уплотнительный компонент или в контейнер для образца). В вариантах реализации изобретения, включающих использование иглы, размер иглы обычно выбирают таким образом, чтобы он обеспечивал достаточный поток летучих веществ из контейнера для образца в остальную часть системы, но не настолько большой, чтобы вызывать прокол уплотнения и высвобождение герметизирующего материала (или другой части контейнера) во внутреннюю часть контейнера для образца. Игла, используемая в описанных в данном документе способах, может иметь любую подходящую конфигурацию впускных проходов (отверстий) для приема газа. Типичным является одно отверстие, расположенное сбоку, или два отверстия, расположенные с каждой стороны иглы. Боковое размещение иглы может помочь гарантировать, что входное отверстие иглы не будет забито после прохождения через уплотнение или боковую стенку контейнера. Например, игла типа 5 (по Гамильтону) обеспечивает такой баланс по отношению к приведенным в качестве примера устройствам, описанным в данном документе.

[0059] Как отмечено выше, герметизированные образцы могут храниться в течение значительных периодов времени и все же успешно анализироваться с использованием способов в соответствии с данным изобретением. Некоторые летучие вещества могут задерживаться в герметически закрытых пустотах в твердых веществах, такие как включения флюидов в породах. В некоторых вариантах реализации изобретения такие летучие вещества можно анализировать через годы или десятилетия после отбора образца. Летучие вещества, герметично запечатанные в твердом веществе, могут высвобождаться путем разрушения твердого вещества или термического нагрева твердого вещества до тех пор, пока заполненные летучими веществами пустоты не начнут разрушаться.

[0060] Другие летучие вещества могут легко выходить из твердого, жидкого или газообразного содержащего их вещества. Такие летучие вещества включают в себя нефть, воду и газ в порах в буровых шламах или керне или в буровом растворе, используемом в скважине. Как правило, желательно, чтобы такие твердые и

жидкие образцы были герметизированы как можно быстрее, чтобы обеспечить наиболее характеристичный анализ нефти, воды и газа в недрах геологической среды. Как продемонстрировано и рассмотрено в другом месте в данном документе, способы в соответствии с данным изобретением могут быть осуществлены на практике со старыми открытыми материалами, в которых произошла некоторая или даже значительная потеря, но часто лучшие результаты получают с образцами, которые герметизированы в течение короткого периода времени из образца, достигающего поверхности или подвергающегося воздействию измененных атмосферных условий, которые могут привести к выделению соответствующих веществ.

[0061] В одном аспекте способы в соответствии с данным изобретением осуществляются без применения значительного вакуума или давления на образец перед выполнением способа. Предшествующие изобретения автора данного изобретения и другие способы предшествующего уровня техники часто применяют значительный вакуум или давление и/или значительную температуру к образцам до анализа материалов. Отсутствие такого этапа в определенных аспектах данного изобретения является еще одним признаком, которым такие аспекты значительно отличаются от предшествующего уровня техники.

[0062] Хотя контейнеры для образцов, которые могут быть выполнены с возможностью разрушения или могут быть иным образом сжимаемыми, часто являются предпочтительными, большое разнообразие контейнеров для образцов может быть адекватным для образцов, которые не требуют механического разрушения (например, стеклянные флаконы, графитовые трубки или другие контейнеры, которые являются непроницаемыми и инертными) при реализации отдельных аспектов заявляемых способов. Таким образом, например, если не должно быть механического разрушения, в качестве контейнеров для образцов могут использоваться стеклянные флаконы или герметичные металлические трубки. Различные шланги, изготовленные из резины или других полимеров, могут в качестве дополнительного или альтернативного варианта быть достаточными, если они могут быть герметично закрыты. Даже пакетов из полиэтилена терефталата или полиэтилена может быть достаточно

для некоторых применений. В некоторых аспектах изобретения контейнеры также могут содержать или, главным образом, почти полностью, или полностью изготавливаться из углеродных волокон. Действительно, любой контейнер, который может быть герметично закрыт, может быть достаточным в зависимости от характера захватываемого материала.

[0063] Обычно контейнер для образца содержит перегородку или крышку (например, крышку из синтетического каучука или нитрила), которая является инертной и через которую можно легко пропустить подходящее устройство канала для потока, такое как игла, при сохранении целостности уплотнения. В таких аспектах летучие вещества, очищенные от образца, будут поступать во впускные линии через иглу. Такие элементы контейнера для образцов являются необязательными. В другом типичном варианте реализации изобретения контейнер для образца герметизируют с использованием компрессионного фитинга, который может быть автоматически применен, с последующим разрывом контейнера для образца для высвобождения летучих веществ во впускное отверстие системы. Другой подход, который может быть более подходящим в некоторых случаях, состоит в том, чтобы ввести весь контейнер для образца в герметически закрытую камеру, которая прикреплена к впускной системе, с последующим разрывом контейнера для образца для высвобождения летучих веществ. Герметичные контейнеры для образцов могут быть введены автоматически по одному за раз через соответствующий порт, или отдельный образец или большее количество образцов могут быть предварительно загружены и запечатаны в часть впускной системы.

[0064] Если образец должен быть раздроблен и находится снаружи впускной системы, соединенной иглой через перегородку, крышку или другие средства, такие как компрессионный фитинг с дистанционным управлением, может быть желательно, чтобы контейнер можно было разрушить без утечки и чтобы никакое перемещение образца во время разрушения не нарушало уплотнение между контейнером для образца и впускной системой. Параметры для контейнеров для образцов, уплотнений, других элементов устройства и способов сжатия/разрушения в целом будут выбираться

таким образом, чтобы уплотнение сохранялось и не происходило нежелательной потери летучих веществ или материала или его загрязнения. Например, подходящим контейнером для образцов может быть латунный цилиндр, закрытый снизу неопреновой пробкой и закрытый сверху нитриловой крышкой. Однако в контейнере для образцов или системах/способах в соответствии с данным изобретением могут использоваться другие металлы и другие способы герметизации. Например, латунный стержень может быть частично просверлен, чтобы сделать сосуд герметичным на дне, тем самым устраняя необходимость в неопреновой пробке. Аналогичным образом, крышка может быть изготовлена из различных соединений, однако нитрил обладает очень хорошими герметизирующими свойствами для углеводородов и большинства других летучих веществ.

[0065] Как правило, важно, чтобы при использовании крышки для контейнера для образцов она была герметично закрыта от корпуса контейнера для проб. Иногда это может быть достигнуто просто путем того, чтобы диаметр крышки в состоянии покоя был достаточно меньше диаметра трубок, так чтобы крышку необходимо было натянуть на трубку или вставить в трубку, которая образует корпус контейнера для образца. Растяжение таким образом само по себе может привести к достаточному уплотнению. Если нет, то необходимо применять дополнительные способы для воздействия на герметичное уплотнение между крышкой и трубкой, такие как использование компрессионного устройства, такого как зажим для шланга или стяжка, или металлическое кольцо, диаметр которого больше, чем у трубки, но меньше, чем диаметр крышки при закрытии трубки, вокруг внешней части крышки. Другие способы герметизации крышки на трубке могут включать нанесение клея, эпоксидной смолы, воска, смазки или другого герметизирующего вещества между крышкой и трубкой. Кроме того, вместо крышки можно использовать перегородку, обжатую в верхней части или какой-либо другой части контейнера для образца, для прохождения иглы, или даже полимерную пробку, такую как неопреновая пробка, используемая для уплотнения дна контейнеров для образцов. В случае контейнера для образца, который прикреплен к впускной системе с помощью

внешнего компрессионного фитинга или какого-либо другого средства, такого как винтовой фитинг на шланге (или резьбовая крышка), если он больше, чем игла, это может образовать канал или путь потока между контейнером для образца и впускной системой. Такой контейнер для образца, предназначенный для непосредственного контакта материала с впускной системой более широкого диаметра, может быть герметизирован с использованием широкого спектра уплотнительных материалов, включая металлы, полимеры, стекло, даже такие необычные средства, как пробка из соли или сахара, клей или другой клей или уплотнительный материал. Герметизирующий материал обычно образует герметичное уплотнение после захвата образца до момента его разрушения и должен поддаваться разрушению после прикрепления к впускной системе. Точно так же контейнеры для образцов, которые загружаются полностью во впускную систему, обычно герметично закрываются после загрузки образца и обычно сохраняют это герметичное уплотнение до тех пор, пока каким-либо образом не разрушатся или не станут проницаемыми для представляющего(их) интерес вещества (веществ) в соответствующее время внутри впускной системы.

[0066] Как показано на примерах в вышеизложенных отрывках, в некоторых аспектах может быть выгодно и/или важно, чтобы вся система (контейнер для образца, впускной канал или другие элементы системы) была сконфигурирована и сконструирована таким образом, чтобы вся система поддерживала свою целостность, особенно по отношению к образцу и летучим веществам, высвобождаемым из нее, при приложении любых сил, приложенных при выполнении способа, например любой силы разрушения. Примером такого подхода является использование пробки, связанной с иглой, как проиллюстрировано в другом месте в данном документе. В тех аспектах, в которых приложение силы разрушения приводит к тому, что части контейнера для образца перемещаются, деформируются или иным образом смещаются, такое перемещение может привести к расширению отверстия, через которое проходит игла, что может привести, если не принимать это во внимание, к нежелательному высвобождению материалов и/или загрязнению системы/контейнера

для образцов. Пробка, связанная с иглой, например, с помощью пружины сжатия, размещенной вокруг иглы, которая обеспечивает тесный контакт между кулачком и крышкой или уплотнением, может гарантировать пользователю, что любое такое расширенное отверстие, образованное в крышке или уплотнении, все равно не допустит такое высвобождение или загрязнение. Тем не менее, другие подходы могут аналогичным образом использоваться для обеспечения того, чтобы вся система контейнера/устройства для образца сохраняла целостность материала, в зависимости от конфигурации устройства и контейнера для образца (и этапов способа) и любых высвобождаемых летучих веществ, и данное изобретение не ограничивается этим подходом с использованием пробки/пружины. Например, если к контейнеру для образца применяется высокая температура, контейнер для образца и впускное отверстие могут быть выполнены и составлены таким образом, чтобы применение такой высокой температуры не допускало образования каких-либо трещин или отверстий, которые аналогичным образом допускали бы нежелательное загрязнение или высвобождение.

[0067] В одном аспекте разрушение контейнера для образца и содержащегося в нем образца используется для оценки пластичности (и/или пористости) образца и, соответственно, материала. В способе, в котором материал имеет относительную стандартную прочность (с точки зрения способности к раздавливанию при относительно фиксированной величине силы раздавливания) (например, за счет использования материала того же качества при той же толщине и т. д. при очень небольших отклонениях (например, отклонение около 10% или менее, такое как отклонение около 5% или менее, такое как отклонение около 1% или менее по толщине и другим соответствующим характеристикам), используется со стандартной величиной образца (опять же, учитывая способность иметь аналогичную изменчивость в количестве) величина разрушения контейнера, отражающая также способность к разрушению образца, может быть соотнесена либо с прочностью материала и/или пластичностью материала (и/или пористостью материала). Способы могут быть предпочтительными, когда данный способ выполняется в

связи с фрэкингом нефти или аналогичными способами, в которых пластичность материала является очень важной характеристикой материала.

[0068] Отображение пластичности образцов в зависимости от измеренной глубины бурения в вертикальной скважине или в горизонтальной скважине может дать информацию о том, какие участки породы с наибольшей вероятностью имеют низкий риск неудачного осуществления фрэкинга, или гидроразрыва пласта. Неудачное осуществление гидроразрыва пласта происходит тогда, когда породы, которые были гидравлически отслежены, не обладают достаточной механической прочностью, чтобы поддерживать трещины гидроразрыва открытыми после закачки расклинивающего агента, обычно песка. Поэтому данный аспект изобретения называется «способностью подвергаться гидроразрыву», так как преимущество этого аспекта изобретения позволяет специалистам, реализующим способ, наносить на карту те участки породы, через которую пробурена нефтяная скважина, которые будут поддерживать трещины гидроразрыва открытыми после гидроразрыва пласта и закачки расклинивающего агента. Это может быть особенно критично вблизи от ствола скважины, поскольку, если трещины вблизи ствола скважины не остаются открытыми, не может быть получено очень небольшое количество нефти и/или газа.

[0069] Одной из реализаций данного аспекта изобретения является измерение контейнера, такого как пробоотборная трубка, как описано в данном документе, загруженного обломками выбуренной породы, после сжатия с известным усилием, с помощью микрометра или другого подходящего измерительного устройства. Такой способ может быть выполнен вручную после того, как образец был сжат, или может быть выполнен автоматически в рамках аналитического процесса с использованием устройства, такого как координатный стол, который механически контролирует, насколько далеко выдвинуты пневматические поршни после завершения сжатия образца, или устройства, такого как лазерный дальномер, также для измерения полного выдвижения пневмопоршня или другого сжимающего средства после того, как образец полностью сжимается до своей окончательной толщины.

[0070] Измерение процесса сжатия в режиме реального времени с помощью соответствующих средств измерения позволяет собирать дополнительную информацию, которая обеспечивает полезные и необходимые данные для планирования оптимально успешной работы по гидроразрыву. Это включает в себя измерение того, как пневмопоршень или другое сжимающее средство деформирует образец в зависимости от времени и/или величины приложенного давления. Деформация образца может быть относительно быстрой или относительно медленной. Деформация может быть плавным непрерывным процессом или может представлять собой серию прерывистых направленных вперед рывков. Интересно также то, насколько далеко поршень отодвигается обратно образцом после сброса давления пневмопоршнем, то есть насколько восстанавливается образец. Сбор этих данных в процессе сжатия позволит рассчитать различные параметры, необходимые для успешного отслеживания, в том числе коэффициент Пуассона и модуль Юнга (модуль упругости).

[0071] Анализ этих параметров с использованием текущего уровня техники в промышленности обычно требует дорогостоящего приобретения обычного сердечника или вращающихся сердечников боковой стенки с последующими дорогостоящими и длительными измерениями в лаборатории, обычно на определенном значительном расстоянии от скважины. Зачастую до того, как станут известны результаты этих других измерений, пройдет несколько месяцев после бурения скважины.

[0072] Способность нефтяных буровых шламов подвергаться гидроразрыву может быть быстро определена либо в лаборатории, либо на буровой площадке. Время обработки для транспортировки образцов в лабораторию с последующим анализом может составлять менее 24 часов. Это достаточно быстро для того, чтобы данные использовались при принятии решения о том, каким образом будет закончена скважина, например, какие зоны будут перфорированы или где горизонтальная боковая поверхность будет высажена после бурения вертикальной направляющей скважины.

[0073] Еще более своевременные результаты могут быть получены путем измерения способности участка скважины

подвергаться гидроразрыву во время бурения скважины. Это может быть сделано путем ручного сбора образцов и последующей загрузки в прибор на площадке скважины для анализа. В другом аспекте изобретения способность подвергаться гидроразрыву может быть определена на участке скважины с использованием автоматизированного прибора, который отбирает образцы обломков выбуренной породы, сжимает их и отслеживает деформацию. Такое автоматизированное устройство не требует загрузки образцов обломков выбуренной породы в контейнер. Обломки выбуренной породы могут заполнить разрушаемый отсек в устройстве для определения способности участка скважины подвергаться гидроразрыву. После заполнения указанного отсека обломками выбуренной породы сжимающий механизм устройства сжимает обломки выбуренной породы, в то время как количество и систематическая деформация образца фиксируются с помощью линейного перемещения или другого типа измерительного прибора. Собранные таким образом данные будут затем сохранены на компьютере и могут быть мгновенно объединены с другими параметрами бурения, сгенерированными другими инструментами в скважине, включая данные по каротажу во время бурения, например, гамма-каротажу во время бурения, скорости проходки при бурении, нагрузке на долото, диаграмме каротажа бурового раствора и т. д.

[0074] Данные о способности подвергаться гидроразрыву в режиме реального времени могут быть объединены с другими данными в режиме реального времени, чтобы определить оптимальный способ бурения скважины. Данные могут быть использованы, чтобы содействовать направлению бурения горизонтальных скважин, чтобы они оставались в оптимальных пределах пласта.

[0075] В одном аспекте изобретение предоставляет способ анализа материала в отношении его способности подвергаться гидроразрыву (его пластичности или твердости) касательно такого материала, как геологический пласт, который включает этапы (а) получения одного или более анализируемых образцов материала, (b) воздействия на образец одной или более сил, способных сжимать материал заданной твердости или пластичности, и (с) определения степени сжатия образца, вызванной одной или более силами.

Анализируемый образец, как правило, но не обязательно, будет получен из или в связи с нефтяной скважиной или разведкой нефтяных залежей. Самая основная форма способа определения способности подвергаться гидроразрыву отличается от предшествующих подходов, используемых для оценки твердости геологического материала, которые зависят либо от насаживания (например, классическое испытание по шкале твердости Мооса), либо от проникновения точки материала или точечного контакта с поверхностью материала (например, с помощью отбойного молотка Шмидта), хотя такие способы могут быть объединены с основным способом определения способности подвергаться гидроразрыву. В одном аспекте сила сжатия прикладывается по меньшей мере ко всей стороне образца. Более типично, сила сжатия будет прикладываться ко многим сторонам образца одновременно (в течение 2 минут, в течение 1 минуты, в течение 10 секунд, в течение 5 секунд, в течение 3 секунд или в течение 1 секунды по отношению друг к другу) и, наиболее часто, одновременно. Часто сила(ы) сжатия будет(ут) прикладываться изотопно, то есть она (они) будет(будут) применяться ко всем сторонам образца одновременно или синхронно. В тех случаях, в которых это выгодно сочетается с другими способами изобретения, исследование сжатия будет проводиться в сжимаемом контейнере, как проиллюстрировано в другом месте в данном документе. Образец часто представляет собой обломок выбуренной породы или взят из образца керна, связанного с нефтяной скважиной или разведкой нефтяных залежей. Таким образом, во многих аспектах размер образца будет равен размеру обломка выбуренной породы, как объяснено в другом месте в данном документе. В одном аспекте способ выполняют на обломках выбуренной породы, которые связаны с буровым раствором в связи с нефтью. В других аспектах способ включает промывку образца перед разрушением.

[0076] Еще одно различие в типичном применении способа определения способности подвергаться гидроразрыву и способов оценки твердости геологических материалов в предшествующем уровне техники состоит в том, что способ определения способности подвергаться гидроразрыву, особенно при применении к обломкам

выбуренной породы, применяется к большому количеству материалов (по меньшей мере 10, как правило, по меньшей мере 20 и часто больше, например по меньшей мере 25, по меньшей мере 30, по меньшей мере 40, по меньшей мере 50 или более), которые получены с разных глубин и/или из разных мест в относительной зоне глубины, и часто такие материалы выносятся на поверхность в течение относительно короткого промежутка времени, необходимого для бурения нефтяных скважин (например, от около 1 дня до около 12 месяцев, например, около 1-300 дней, около 1-250 дней, около 1-240 дней, около 1-200 дней, около 1-180 дней), так что образцы включают в себя несколько образцов, полученных в течение этого периода (например, большинство образцов получают в течение 200 дней при их отборе или по меньшей мере 20, по меньшей мере 30, по меньшей мере 35, по меньшей мере 40, по меньшей мере 50 или более образцов при анализе получают в течение по меньшей мере 240, по меньшей мере 180, по меньшей мере 120, по меньшей мере 90 или по меньшей мере 60 дней при их отборе). В настоящее время оценки для отслеживания пригодности обычно выполняют с использованием (1) минералогических оценок, которые определяют минеральные структуры, присутствующие в зоне бурения или потенциальной зоне бурения посредством отбора образцов, (2) рентгеновских дифракционных способов для аналогичной оценки геологического содержимого площади (в пределах обнаружения данного способа) и (3) оценки общего содержания органических веществ в открытой области материала. Эти способы могут быть объединены со способами определения способности подвергаться гидроразрыву при сжатии, обеспечиваемыми данным изобретением, в определенных аспектах, чтобы предоставить дополнительную информацию о материале. Тем не менее, в другом аспекте способ определения способности подвергаться гидроразрыву при сжатии может быть выполнен в качестве способа оценки без использования любого из этих способов.

[0077] Множество образцов, оцениваемых на способность подвергаться гидроразрыву, таких как обломки выбуренной породы, может полностью состоять из образцов, полученных из мест в материале, которые находятся на расстоянии по меньшей мере около

0,5 фута друг от друга, и обычно (но не обязательно) на расстоянии вплоть до около 100 футов друг от друга (например, они могут быть из глубины скважины, которая находится на расстоянии по меньшей мере 0,5 фута, на расстоянии по меньшей мере 0,75 фута, на расстоянии по меньшей мере 1 фут или еще больше, например, на расстоянии по меньшей мере 18 дюймов или по меньшей мере 24 дюйма), или множество образцов может, по существу, состоять (например, по меньшей мере на 85%, по меньшей мере на 90%, по меньшей мере на 95%, по меньшей мере на 97% или по меньшей мере на 99%) из образцов, полученных из мест, характеризующихся такими различиями, или множество образцов можно охарактеризовать тем, что большинство образцов были получены из мест, имеющих такие различия в пространстве, или по меньшей мере большая доля (например, по меньшей мере около 10%, по меньшей мере около 20%, по меньшей мере около 25%, при по меньшей мере около 33%) образцов была получена в местах, в которых есть пространственное разделение. Принимая во внимание возможность бокового бурения, разделение между образцами в качестве дополнительного или альтернативного варианта может быть в одной относительной зоне глубины (например, в пределах тех же 500 футов, 400 футов, 350 футов, 300 футов, 250 футов, 200 футов, 150 футов). 100 футов, 50 футов, 30 футов или 25 футов в вертикальной зоне). В некоторых аспектах испытываются несколько образцов приблизительно из одного и того же места, но множество образцов содержит несколько образцов из разных мест (например, по меньшей мере 10, по меньшей мере 20, по меньшей мере 30, по меньшей мере 50, по меньшей мере 100, по меньшей мере 150, по меньшей мере 200, по меньшей мере 250, по меньшей мере 300, по меньшей мере 400, по меньшей мере 500, по меньшей мере 750, по меньшей мере 1000 или более образцов из мест в материале, которые отделены друг от друга расстоянием по меньшей мере около 0,75 фута). Общее количество образцов, используемых в таком способе, обычно будет больше, чем около 10, например больше, чем около 20, и часто может быть значительно больше образцов, например, по меньшей мере 50, по меньшей мере 100, и может варьироваться в диапазонах 10–5 000, 10–3 000, 10–2500, 15–3

000, 15-2 500, 20-3 000, 20-2500, 25-3 000, 25-25 000, 25-2 000, 20-2 000, 10-2 000, 20-1 500, 25-1 500 или 10-1 500 образцов. Общая площадь оценки может быть значительной, например, по меньшей мере около 0,25 мили, 0,33 мили, 0,5 мили, 0,75 мили, 1 мили, 1,25 мили, 1,5 мили, 1,75 мили, 2 миль или более по глубине и/или по горизонтали, отражая длину современных нефтяных скважин. Таким образом, способы определения способности подвергаться гидроразрыву в соответствии с данным изобретением могут обеспечить относительно быструю карту пригодности участка скважины к гидроразрыву. В некоторых отношениях весь анализ проводится вблизи буровой площадки (например, в пределах 200 футов от буровой площадки). Это может быть достигнуто с помощью устройств в соответствии с данным изобретением, которые сжимают материал вблизи точки разделения шлама и бурового раствора, например, при бурении нефтяных скважин.

[0078] В некоторых аспектах способы определения способности к гидроразрыву при сжатии в соответствии с данным изобретением комбинируют с другими способами, описанными в данном документе, для оценки содержания углеводородов в материале посредством высвобождения летучих соединений, таких как органические кислоты, которые могут высвобождаться с использованием способов, описанных в данном документе (например, применение мягкого вакуума, улавливание и, при необходимости, анализ чувствительными способами, такими как масс-спектрометрический анализ). В других аспектах способы определения способности подвергаться гидроразрыву в соответствии с данным изобретением и способы анализа летучих соединений в соответствии с данным изобретением применяются по отдельности. Аналогичным образом, в случае устройств по данному изобретению такие устройства могут содержать комбинированные компоненты/системы для определения способности подвергаться гидроразрыву и анализа летучих соединений, но данное изобретение также предусматривает устройства, которые имеют эти функции в качестве отдельных отличительных признаков.

[0079] Некоторые аспекты изобретения, в частности те, в которых анализ высвобождаемого летучего соединения будет

проводиться в рамках способа в соответствии с данным изобретением, характеризуются тем, что включают этап, на котором материал образца сохраняется быстро и обычно в запечатанном виде после достижения поверхности или иным образом подвергается воздействию нормальных атмосферных условий. Например, на участке нефтяной скважины такой способ может включать сбор обломков выбуренной породы в герметичный контейнер в течение короткого промежутка времени после того, как такие обломки выбуренной породы достигнут поверхности. Время сбора может варьироваться в зависимости от природы образца, способа, который будет применен, и целевого материала (целевых материалов), который должен быть определен (которые должны быть определены) данным способом. В приведенном в качестве примера аспекте изобретения образцы герметизируют в герметизируемом контейнере в течение около 5 минут или менее, но более типично время будет составлять около 3 минут или менее, около 2,5 минуты или менее, около 2 минут или менее или даже около 1,5 минуты или менее, например, около 1 минуты или менее. Образцы могут быть промыты непосредственно перед герметизацией в герметичный контейнер для образца. Промывка образца может быть проведена любым подходящим способом. В более общем смысле, но не обязательно, обломки выбуренной породы или другие материалы обычно сохраняются таким образом, чтобы содержащиеся в них летучие соединения не терялись ниже пределов, определяемых способом. Летучие газы и химические вещества, которые быстро расширяются при атмосферном давлении и неограниченных условиях, такие как углеводороды, связанные с нефтью, могут быть легко выделены из таких материалов, как только они достигнут поверхности. Соответственно, выгодно хранить подлежащие анализу материалы, такие как обломки выбуренной породы, в одном или более контейнерах, которые будут обеспечивать отсутствие или незначительное высвобождение таких веществ в течение времени хранения и/или транспортировки материала. В предпочтительном аспекте материалы хранятся в одном из устройств, описанных в другом месте в данном документе, и наиболее предпочтительно, чтобы такое устройство было выполнено с возможностью надежного размещения в одном из аналитических

устройств в соответствии с изобретением, описанным в другом месте в данном документе, например, путем сопряжения с впускным отверстием или с использованием устройства канала для потока, такого как одно из игольных устройств, обсуждаемых в данном документе.

[0080] Фильтрующий материал также может быть добавлен в контейнер для образца. Можно использовать любой тип подходящего фильтрующего материала. Пригодность в этом отношении обычно означает, что, по существу, весь объем (например, по меньшей мере около 95%, например, по меньшей мере около 99% или по меньшей мере около 99,9%) материала (исключая летучие вещества, высвобождаемые из материала) сохраняется во внутренней части контейнера для образца и не входит или не вступает в контакт с каналом для потока или впускным отверстием. Было продемонстрировано, что для этой цели подходят простые фильтрующие материалы, такие как тканевые материалы и хлопчатобумажные тампоны. Эти материалы, как и другие материалы, используемые в контейнере для образца и во всей системе, должны быть инертными в отношении реакции с летучими химическими веществами и эмитирующими материалами, которые будут мешать осуществлению аналитических аспектов способов в соответствии с данным изобретением.

[0081] В одном аспекте изобретения образец (образцы), который анализируется (которые анализируются) в рамках выполнения способа, представляет собой или содержит (представляют собой или содержат) буровой раствор. Буровые растворы были рассмотрены в другом месте в данном документе. Буровой раствор может быть на нефтяной основе или на водной основе. Анализ буровых растворов обычно означает, что отбирается более одного образца бурового раствора. Это связано с тем, что материал может содержаться в буровом растворе в течение нескольких повторных использований бурового раствора (или проходов бурового раствора к точке бурового долота и поверхности, в которой может быть отобран образец). Соответственно, образцы могут быть отобраны в точках, которые соответствуют «проходящему вверх буровому раствору» (буровому

раствору, попадающему на поверхность) и «проходящему вниз буровому раствору», возвращающемуся в скважину, что поможет идентифицировать изменения в буровом растворе с течением времени, помогая в выполнении анализа материала путем изучения бурового раствора. В одном аспекте способ включает анализ материалов бурового раствора и обломков выбуренной породы. В еще одном аспекте способ включает анализ материалов буровых растворов, обломков выбуренной породы и/или фрагментов образцов керна, таких как образцы каждой из этих категорий, отобранные из нефтяной скважины или участка разведки нефтяных залежей.

[0082] Материал и образец обычно являются твердым веществом (как в случае обломков выбуренной породы), но в других аспектах изобретения образец и/или материал представляет собой жидкость или газ, а в других аспектах образец и/или материал представляет собой смесь двух или более твердых, жидких или газообразных веществ или комбинацию всех трех форм материала. Например, в промышленных условиях могут быть отобраны образцы воздуха, чтобы убедиться в том, что количество (количества) определенных соединений (например, бензола) находится (находятся) в определенных пределах. В еще одном варианте реализации изобретения способ применяется для поиска просачивания, например в случае газов, просачивающихся в геологический пласт и/или из геологического пласта. Геотермальная активность также может быть оценена с помощью данного способа. В другом аспекте способ может осуществляться с жидкостью, такой как вода, для оценки уровня определенных веществ в жидкости (таких как загрязняющие вещества в образцах воды). Как отмечено в другом месте данного документа, материал может иметь природное, синтетическое или полусинтетическое происхождение и может быть получен из различных источников и/или условий, таких как промышленные твердые вещества, мягкие материалы, жидкости и воздух или другие газы.

[0083] В предпочтительных аспектах способ применяется для анализа содержания летучих соединений в материале. Летучие вещества в горных породах обычно дают важные сведения, используемые для добычи нефти, геотермальной энергии, а также

для разведки и добычи полезных ископаемых. Летучие вещества в горных породах также могут быть использованы для определения пригодности добываемого камня для строительства дорог и зданий. Летучие вещества в породах и почвах также могут предоставить информацию, полезную для экологических исследований и исследований окружающей среды. Летучие вещества в твердых веществах, которые образуются в качестве побочного продукта различных промышленных или гражданских процессов, такие как солевые отложения, которые могут образовываться в обсадных трубах нефтяных, газовых и водяных скважин, могут предоставить информацию, которая может помочь при разработке процессов для предотвращения образования таких нежелательных твердых веществ. Летучие вещества в искусственных твердых веществах, таких как кирпичи, бетон, керамика, стекло и пластмассы, могут использоваться для выявления проблем в процессе их производства или для оценки их полезности для различных применений. Летучие вещества, которые возникают в твердых веществах, которые образуются в естественных биологических системах, таких как кости, зубы, камни в почках, ногти на пальцах рук и ног, могут дать представление, которое может помочь сохранить или улучшить здоровье человека или сообщества, из которого произошли эти твердые вещества. Летучие вещества в более мягких тканях растений и животных, включая людей, могут также предоставлять диагностическую информацию, которая может быть полезна для здоровья организма-источника. Такие способы могут найти применение при испытаниях на безопасность пищевых продуктов, жизнеспособность пищевых продуктов, хранении продуктов и/или сроке годности при хранении и т. п. Летучие вещества в промышленных и природных жидкостях также дают огромное количество информации, которая может повлиять на успех и прибыльность разведки и добычи нефти, геотермальной энергии и полезных ископаемых; эффективность и рентабельность производственных и других производственных процессов; а также здоровье и благополучие окружающей среды, организмов и сообществ. Различные взрывчатые вещества могут также иметь различные характеристики летучих веществ, которые могут быть

обнаружены с помощью устройства, описанного в данном документе, поэтому контроль летучести воздуха или твердых частиц может иметь преимущества в обеспечении безопасности людей, сообществ, а также военных и правоохранительных органов.

[0084] В одном аспекте изобретения образец отобран в месте выхода пород на поверхность, и материал содержит выход породы на поверхность. Выходы породы на поверхность являются геологически важными образованиями. В одном аспекте выходы породы на поверхность (выходы) используются в качестве элемента сопоставления для подземных материалов, таких как материалы, полученные из месторождения или буровой площадки. Такие материалы могут также содержать свидетельства просачивания материалов на поверхность.

[0085] Материал обычно является сухим, но в некоторых аспектах изобретения он увлажненный или даже влажный (например, в случае жидкости или бурового раствора). В некоторых аспектах изобретения может быть важным обеспечить, чтобы количество жидкости, такой как вода, в материале, не было слишком большим, чтобы преодолеть емкость устройства масс-спектрометрии. Однако в целом это не является ограничивающим фактором, и квалифицированный специалист сможет оценить, возникнет ли такая ситуация. Как уже отмечалось в данном документе, материал и, следовательно, образец, как правило, будут содержать одно или более летучих веществ, которые будут либо пассивно высвобождаться, либо высвобождаться при приложении одной или более сил к образцу. В любом случае из образца будет выделяться газ, который содержит одно или более летучих веществ, хотя, как обсуждается в другом месте в данном документе, образец также может содержать нелетучие вещества, которые также в качестве дополнительного или альтернативного варианта могут быть отобраны и рассмотрены как часть аналитического аспекта заявляемого способа. Природа летучих веществ, содержащихся в образце, может значительно различаться, и способы в соответствии с данным изобретением могут быть реализованы с различными типами летучих соединений. Однако в конкретных аспектах образец и материал содержат значительное количество одного или более конкретных

целевых веществ. Например, в случае бурового шлама, взятого из нефтедобычи на участках разведки, образец будет содержать обнаруживаемые количества одного или более видов углеводородов C1-C20 и родственных соединений, которые содержат кислород, азот, серу или другие гетероатомы; органические кислоты (например, органические кислоты C1-C5, в частности, органические кислоты C1-C3 и чаще всего уксусную кислоту, угольную кислоту и/или муравьиную кислоту); и/или один или более неорганических газов, таких как водород, гелий, диоксид углерода, монооксид углерода, вода, азот, аргон, кислород, сероводород, карбонилсульфид, дисульфид углерода и/или диоксид серы. В одном варианте реализации изобретения образец содержит углеводороды C1-C15, такие как углеводороды C1-C14 или C1-C12, и способ включает анализ одного или более таких углеводородов. В еще одном аспекте образец содержит углеводороды C1-C10, и способ включает анализ одного или более таких углеводородов. В аспектах, которые часто являются предпочтительными, изобретение в качестве дополнительного или альтернативного варианта характеризуется обнаружением уксусной кислоты, угольной кислоты и/или муравьиной кислоты, содержащихся в образце или образованных в результате воздействия одной или более сил на образец при реализации способа в соответствии с данным изобретением. В этом отношении образец может быть охарактеризован как содержащий одно или более соединений, которые образуют такие соединения, или имеющий материал, который может образовывать диоксид углерода, монооксид углерода, метан и/или воду.

[0086] С другой стороны, предлагаемые в данном документе способы в соответствии с данным изобретением могут быть охарактеризованы тем, что такой способ включает проведение анализа образца на предмет одного или более веществ, содержащих углеродную цепь из пяти или более, например шести или более, или семи или более атомов углерода. В некоторых случаях способ включает нагревание образца или газов, чтобы помочь в анализе углеводородов с более длинной цепью или других соединений, содержащих углеродную цепь, таких как углеводороды, основная

цепь которых состоит из более чем 10 атомов углерода. Например, способ может включать нагревание образца или газа (или устройства, содержащего одно или и то и другое) до температуры, составляющей около 130 °С или более, около 140 °С или более или около 150 °С или более, чтобы помочь с анализом таких углеводородов с более длинной цепью. В этом и других отношениях способ может включать управление температурой, при которой выполняется часть процесса или весь процесс, такой как температура, при которой газы выделяются и/или анализируются аналитическими процессами способа. Такие способы обычно могут включать нагрев всей системы с впускного отверстия через ловушку до масс-спектрометра и выпускного отверстия. В других аспектах предпочтительно, чтобы способ обычно выполнялся при комнатной температуре, хотя в таких аспектах он также может включать применение замораживания в качестве средства для улавливания летучих веществ и/или подачи тепла для высвобождения соединений из механизма улавливания или среды для замораживания.

[0087] В некоторых аспектах изобретение характеризуется тем, что в образце не образуются новые летучие соединения, такие как летучие вещества, образующиеся из гидратированных минералов (в которых вода является частью кристаллической структуры, такой как силикатные глинистые минералы; гидратированные оксиды, такие как брусит ( $Mg(OH)_2$ ) и гетита ( $FeO(OH)$ ), а также другие водоносные минеральные вещества, такие как гидроксилпатит и т. д.) или при этом, например, диоксид углерода является частью кристаллической структуры (такой как кальцит ( $CaCO_3$ ), доломит ( $CaMg(CO_3)_2$ ) и сидерит ( $FeCO_3$ )); а также твердые и жидкие углеводороды, не являющиеся летучими в качестве газа в аналитических условиях, в которых выполняются способы в соответствии с данным изобретением, такие как алканы  $C_{20}$  или различные битумины или керогены; или любое другое вещество, которое обычно не является газом или обычно выделяет газ в таких условиях.

[0088] При выполнении способов в соответствии с данным изобретением один или более газов обычно выделяются или извлекаются из образца материала. В некоторых случаях газ может быть высвобожден пассивно (без приложения силы или без

приложения значительной силы); например, путем воздействия на образец или контейнер, содержащий образец, выпускного канала или выпускному пропускного канала, такого как игла или подобное устройство, которое проникает в контейнер, содержащий образец. В других контекстах, как отмечено в другом месте в данном документе, способы в качестве дополнительного или альтернативного варианта могут включать приложение энергии к образцу, например, с помощью механического воздействия, например, разрушения образца или разрушения контейнера, который имеет разрушаемую часть и который содержит разрушаемый образец. В любом случае газ (или газы) высвобождается (высвобождаются) из образца материала, а затем ему (им) дают возможность течь так, чтобы в связи с таким газом можно было выполнить один из следующих этапов способа. Время, необходимое для высвобождения газа, может варьироваться в зависимости от условий способа, включая материал, независимо от того, приложены ли к образцу силы или нет, времени, в течение которого газы могут быть высвобождены из образца, и чувствительности аналитических способов, выполняемых в связи с газами. Используя приведенные в данном документе рекомендации, квалифицированные специалисты смогут определить эти условия. Например, для образцов, которые анализируются при атмосферном давлении без приложения силы, может быть достаточно времени около 1 секунды. Более длинные или более короткие периоды времени могут быть более подходящими, и такой относительно короткий период может быть желательным. Более длительные периоды могут привести к тому, что образец будет находиться в условиях более низкого давления из-за условий относительно более низкого давления в устройстве.

[0089] Во многих аспектах изобретения летучие вещества извлекаются из образца путем воздействия на образец различных уровней вакуума. В случае некоторых образцов важную дополнительную информацию получают путем воздействия на образец диапазона все более низких давлений, иными словами, все более высоких уровней вакуума, и анализа химического состава каждой отдельной аликвоты, извлекаемой при каждом отдельном давлении экстракции. Это оказалось особенно полезным для твердых веществ,

особенно для различных образцов горных пород, включая образцы выходов пород на поверхность, кернов и обломков выбуренной породы применительно к разведке и добыче нефти и газа. В зависимости от образца и решаемой проблемы на образце могут применяться различные другие процессы перед любой вакуумной экстракцией, между этапами вакуумной экстракции или даже во время выполнения этапов вакуумной экстракции, как будет рассмотрено далее в данном документе. В одном примере другой процесс, который может быть применен и который описан в другом месте в данном документе, представляет собой разрушение или сдавливание образца или применение любого процесса, который механически разрушает твердый образец. Другие процессы, которые могут разрушить образец, включают распиливание, или валку в барабане, или воздействие вибрационной энергии на любой величине частот. Другой процесс, который можно использовать, состоит в нагреве образца; одним из последствий этого может быть разрушение образца в результате термического разрушения включений флюидов и/или других структур в образце. Химические процессы и/или приложении энергии в качестве дополнительного или альтернативного варианта могут быть применены к образцу при выполнении способа, такого как, например, нанесение кислоты на образец, чтобы растворить определенные вещества. Также возможно, что в некоторых случаях комбинация двух или более из этих или других разрушительных процессов может быть с пользой применена при выполнении способов в соответствии с данным изобретением.

[0090] Способ также может включать в себя один или более этапов, выполняемых перед выделением газов или между высвобождением газов (в способах, в которых выполняется несколько этапов высвобождения или анализируются несколько образцов). В одном аспекте способ включает удаление продувкой некоторого количества воздуха из образца, например, путем применения вакуума. В таких вариантах реализации изобретения время применения вакуумной продувки обычно будет таким, чтобы количество (количества) летучих веществ, которые продувают воздухом, было достаточно малым, чтобы оправдать этап продувки. Это может включать, например, применение давления вакуума всего

за 1 или 2 секунды, чтобы снизить давление с около 1000 миллибар до около 50 миллибар (но это только приведенные в качестве примера цифры). Однако такой этап продувки может иметь большое значение, если присутствие воздуха в качестве загрязнителя будет мешать анализу. Это может быть важно для анализа более старых образцов, содержащихся в открытых средах.

[0091] В дополнительном конкретном аспекте способы в соответствии с данным изобретением могут включать в себя продувку образца, который может быть герметично закрытым образцом, и замену выдутаго воздуха другим газом, таким как аргон, азот или гелий, или любым другим подходящим газом, как определено конкретным преимуществом, полученным для конкретной решаемой задачи и для конкретного анализируемого твердого вещества-хозяина и конкретных летучих веществ, причем аргон, как правило, предпочтительнее, чем азот и гелий, и может иметь значение при анализе образца.

[0092] Эти этапы продувки (и, при необходимости, замены) воздуха или другого окружающего газа обеспечивают возможность удаления потенциально мешающих веществ из воздуха или другого газа, в котором содержится образец, что может давать ложные сигналы при анализе (например, можно путать метан с кислородом или видами азота, находящегося в воздухе). Другие способы достижения той же цели могут быть доступны в данной области техники и также подходят, но этот способ является предпочтительным во многих аспектах изобретения. Например, в одном альтернативном варианте воздух или газ во внутреннем контейнере для образца вытесняется жидкостью, такой как масло для диффузионного насоса, и внутренний контейнер для образца помещается в окружающий внешний контейнер. Внутренний контейнер для образца содержит или обычно полностью изготовлен из материала, который может быть разрушен или сжат при приложении усилия. Вакуум применяется для удаления любого воздуха из окружающего контейнера, создавая условия вакуума в пространстве, образованном окружающим контейнером, и так герметизируется весь контейнер для образца. Применяется сила, которая сжимает или разрушает образец во внутреннем контейнере, пробивая внутренний

контейнер и высвобождая летучие вещества во внешний открытый контейнер. Такие материалы могут быть затем подвергнуты дальнейшему анализу в соответствии со способами изобретения, описанными в данном документе, с небольшим риском вмешательства веществ из воздуха и т. д.

[0093] Быстрое удаление продувкой воздуха из образца и быстрая замена его аргоном или другим газом перед разрушением образца могут быть особенно важны при анализе образцов, имеющих отношение к разведке нефти и/или газа. Как правило, эти способы применяются к более старым образцам, поддерживаемым в открытых условиях, поскольку при применении способов продувки существует компромиссное соотношение касательно потери летучих веществ. Таким образом, в случае герметично закрытых образцов такие способы могут не применяться.

[0094] Очистка продувкой (и процессы очистки продувкой и замены) могут облегчить масс-спектрометрический анализ очень небольших количеств определенных веществ, таких как метан, с использованием массы 15 для иона  $\text{CH}_3^+$ , путем удаления азота и кислорода. Низкое разрешение многих квадрупольных масс-спектрометров затрудняет анализ следового метана с использованием массы 15 в присутствии большого количества азота с основным пиком по массе 14 и кислорода с основным пиком по массе 16. Продувка и замена воздуха другими газами могут иметь и другие преимущества. Замена воздуха криптоном, имеющим массу 86, решит проблему интерференции метана, как это делает аргон, а также может помочь в извлечении некоторых трудно высвобождаемых летучих веществ их твердого вещества путем передачи гораздо большего количества энергии при столкновении с более легкими присутствующими газами при откачивании воздуха из пустот образца.

[0095] Большинство этапов продувки завершаются быстро, особенно когда этап включает удаление воздуха из системы посредством быстрого вакуума (в отличие от потока инертного газа или комбинации этапов обоих типов). Например, в одном аспекте процесс продувки завершается примерно через 10 секунд или менее, например, примерно через 5 секунд или менее, примерно через 3

секунды или менее или даже примерно через 2 секунды или менее. В случае быстрой вакуумной продувки может быть выгодным применение такого этапа в течение менее чем около 3 секунд, например, менее чем около 2 секунд, менее чем около 1,5 секунды или даже 1 секунды или менее. Другой способ определения характеристик такого этапа в некоторых аспектах состоит в том, что этап вакуумной продувки приводит к потерям менее чем около 5%, менее чем около 2%, менее чем около 1% или даже меньшим потерям (например, менее чем около 0,5%) нефти, и в отношении газов потери составляют менее чем около 10%, менее чем около 7,5%, менее чем около 5%, менее чем около 3% или менее чем около 1% газа, присутствующего в момент времени, когда образец вводят в систему. Продувку обычно проводят перед разрушением или сжатием материалов или другим приложением сил к образцу. На буровой площадке образцы не могут быть продуты, поскольку почти вся информация может быть преобразована в данные, особенно с применением контрольных устройств/систем отбора образцов, которые используются для калибровки системы (в отношении газов, которые находятся на площадке и не связаны с образцами). Для герметизированных образцов этому способу также может не хватать очистки продувкой, так как это может привести к потере данных. Таким образом, этапы очистки продувкой часто являются необязательными, но могут быть полезны, когда определяют, что может существовать риск помех.

[0096] В зависимости от задачи, решаемой аналитическим способом, в качестве дополнительного или альтернативного варианта может быть выгодно нагревать или охлаждать образец перед экстракцией летучих веществ. Нагрев или охлаждение образца может выполняться отдельно или с разрушением и/или продувкой (или продувкой и заменой воздуха или другого окружающего газа). Например, если анализировать летучие вещества в водяном льду, образец необходимо будет выдерживать при достаточно низкой температуре, чтобы лед оставался замороженным во время экстракции летучих веществ и любой продувки и газообмена в отношении воздуха, находящегося в образце перед разрушением. В этом примере может потребоваться температура, составляющая около

минус 50 градусов по Цельсию, чтобы предотвратить сублимацию льда в ответ на применение вакуума. Подобный процесс может быть полезным при анализе гидратов газа, иначе называемых клатратами (соединениями включения).

[0097] Центрифугирование в качестве дополнительного или альтернативного варианта иногда может содействовать экстракции летучих веществ. Например, центрифугирование образца в вертикальном положении перед экстракцией летучих веществ может вызвать вертикальное расслоение летучих веществ в контейнере, причем газы будут мигрировать вверх, а нефть в целом образует слой на поверхности воды. Это может быть особенно полезно при анализе летучих веществ в буровых растворах из разведочных и добывающих нефтяных и газовых скважин. Центрифугирование после разрушения может иногда иметь аналогичные преимущественные эффекты.

[0098] После завершения всех подготовительных процессов, если таковые имеются, летучие вещества обычно извлекаются из образца путем снижения давления на образец за счет воздействия на контейнер для образца впускной системы, которая находится под статическим вакуумом и не подвергается активной перекачке. Впускная система обычно изолирована от вакуумных насосов на этом этапе процесса, так как ранее была откачана вакуумными насосами. Давление на образец снижается путем открытия клапана между контейнером для образца и впускной системой, позволяющего газу проходить из образца через иглу или другое устройство канала для потока во впускную систему. Во время многоэтапной экстракции при повышении уровня вакуума для каждой экстракции первая экстракция приводит к результирующему давлению на образец и во впускной системе, которое определяется давлением газа в образце и контейнере для образца, объемом пустот в контейнере для образца и объемом статической впускной системы. Каждая совокупность извлеченного(ых) газа(ов), полученного(ых) таким способом, называется в данном документе «аликвотой». Таким образом, например, первая экстракция газа при атмосферном давлении или другом давлении может упоминаться как аликвота 1, с последующим увеличением числа аликвот, каждая из которых увеличивается на

единицу, так что трехэтапный анализ будет включать в себя аликвоту 1, аликвоту 2 и аликвоту 3. В обычной практике аликвота 1 извлекается при давлении около 50 миллибар. Типичная аликвота 2 извлекается при начальном давлении около 5 миллибар, и это давление для типичной аликвоты 2 уменьшается на период активной закачки после первоначального улавливания более летучих газов до около 0,001 миллибара или менее (например, до всего лишь 0,0001 миллибара или меньше, или в любом диапазоне между около 0,001 миллибара и 0,0001 миллибара, например 0,005–0,0005, 0,00075–0,00025 или 0,0009–0,0002 миллибара). Этап создания такого значительного типа падения давления в системе, устройстве или способе в соответствии с данным изобретением является преимущественным в способах, в которых масс-спектрометрический анализ выполняется на образцах, поскольку в условиях масс-спектрометрии обычно требуются более низкие давления, чем давления, при которых способы извлечения аликвот выполняются для того, чтобы действовать надлежащим образом. Такие условия давления будут известны в данной области техники (или обеспечены производителем масс-спектрометрических устройств), и достижение таких уровней давления может быть достигнуто с помощью любых подходящих средств, при этом доступно множество таких способов и устройств.

[0099] Как упомянуто в другом месте в данном документе, способы в соответствии с данным изобретением могут в определенных случаях включать один или более этапов, на которых потенциально мешающие газы удаляются из выделенного газа или окружающей среды, в которой выделяется газ. Например, в одном аспекте изобретение может включать в себя этап заполнения устройства, в котором способ выполняется с помощью инертного газа, такого как аргон, для удаления газов из устройства, которое может давать ошибочные сигналы или результаты. Обычные атмосферные газы, такие как кислород, азот и/или и тот и другой, например, могут быть, по существу, удалены, или почти полностью удалены, или даже полностью удалены (до обнаруживаемых уровней) путем введения заполнителя («заполнения») в устройство или часть устройства, в котором способ осуществляется с помощью такого

инертного газа. Такой способ также может быть использован в качестве способа обновления устройства между размещениями образцов. Когда в таких аспектах используют инертный газ, инертным газом может быть любой подходящий газ, который не вступает в химическую реакцию с образцом и не причиняет каких-либо помех химическому анализу летучих веществ в образцах. В других аспектах негазообразный материал, такой как жидкость, может использоваться аналогичным образом. Атмосферный или другой мешающий газ может быть удален из устройства, компонента или окружающей среды, в которой анализируется образец, например, путем быстрой вакуумной экстракции (например, путем создания вакуума, который достаточно силен, чтобы, по существу, или почти полностью удалить продуваемый инертный газ в течение около 1 секунды или менее). В другом аспекте способ может включать пропускание инертного газа через контейнер для образца или участок для вытеснения потенциально мешающего газа. Такие способы не включены в каждое применение способов в соответствии с данным изобретением. Например, когда способ выполняется на образцах, герметично закрытых на участке их отбора, таком как участок скважины, такой этап обычно не выполняют. Однако такие этапы очистки продувкой могут быть полезны для анализа присутствия целевых веществ, когда такие вещества присутствуют или предположительно присутствуют только в очень небольших количествах, например, в отношении метана и/или гелия в образцах, которые связаны с добычей нефти или разведочными участками.

[0100] Материалы или способы в качестве дополнительного или альтернативного варианта могут быть использованы для удаления других потенциально мешающих веществ, таких как, например, водяной пар, что имеет отношение к определенным аспектам изобретения, в которых вода образуется и анализируется как способ анализа содержания углеводородов в образцах. В одном аспекте изобретение выполняется в присутствии материала, который может захватывать в основном весь, по существу, весь водяной пар или соответствующую часть водяного пара, присутствующего вокруг образца, который может быть захвачен либо ловушкой, либо другими

инструментами для захвата веществ, используемых в аналитическом способе. Например, система, которая используется для выполнения способа, может содержать пропускные каналы между элементами системы, которые выполнены из нержавеющей стали, что способствует поглощению воды и, таким образом, удаляет водяные пары, содержащиеся в содержимом газа, протекающего через систему, до достижения следующего этапа работы системы.

[0101] Количество летучих веществ, высвобождаемых из образца, захваченных в ловушку или анализируемых с помощью аналитических способов в соответствии со способами по данному изобретению, описанными в данном документе, может составлять любую подходящую пропорцию летучих веществ, присутствующих в образце, и количество, содержащееся на каждом таком этапе в каждой из аликвот, полученных при выполнении способов по извлечению множества аликвот в соответствии с данным изобретением, может быть любыми подходящими количествами. Как правило, большинство летучих веществ улавливается этим способом, так что по меньшей мере около 90%, по меньшей мере около 95%, по меньшей мере около 97%, по меньшей мере около 99% летучих веществ (исключая воду и особенно в отношении углеводородов C1-C10 и органических соединений с аналогичной структурой) извлекаются из образца с помощью способов в соответствии с данным изобретением. Эффективность системы обычно также высока в отношении улавливания газов, которые конденсируются в ловушке. Как правило, конденсируемые газы, которые могут быть уловлены ловушкой, не удерживаются в системе на обнаруживаемых уровнях. Однако, как рассматривается в другом месте данного документа, некоторые газы не будут конденсироваться в ловушке или иным образом улавливаться ловушкой и должны подвергаться обработке другими средствами, которые, чтобы улавливаться и анализироваться посредством данного способа.

[0102] Для иллюстрации (и уточнения) способы в соответствии с данным изобретением могут включать в себя анализ одной аликвоты, например, одной аликвоты, полученной в условиях слабого/низкого вакуума, или в других аспектах способ может включать получение и анализ множества аликвот из одного или

более образцов и/или множества аликвот, которые получают в разных условиях. Например, один способ включает в себя получение двух аликвот на образец, при этом первая аликвота получается путем применения давления, составляющего около 50 миллибар (например, 10–100 миллибар, например 15–95 миллибар, 20–90 миллибар, 30–80 миллибар или 40–70 миллибар) в течение около 3 минут (например, 1–10 минут, например 1,5–8 минут, 2–7,5 минуты, 2,5–5 минут или тому подобного), в некоторых случаях может быть выгодно выполнить экстракцию первой аликвоты в течение более короткого промежутка времени в этом или других контекстах, например, в течение 0,25–4 минут, 0,33–3,5 минуты, 0,5–3 минут, 0,5–4 минут, 0,5–5 минут, 0,5–2,5 минуты, 0,5–2 минут, 0,75–3 минут, 0,75–2,5 минуты, 0,75–2 минут или другого аналогичного интервала времени) и получение второй аликвоты путем помещения образца в условия давления, составляющего около 5 миллибар (например, около 1–10 миллибар, около 2–8 миллибар, около 3–7 миллибар или тому подобное) в течение около 10 минут (например, 5–15 минут, например, 6–12 минут, 6–10 минут, 5–9 минут, 6–9 минут, 7–9 минут, 7–10 минут, или около 7 минут, или около 8 минут, или около 9 минут), при этом способ необязательно включает в себя этап разрушения/сжатия образца во время экстракции одной или обеих аликвот, например разрушение образца в начале экстракции первой аликвоты, как описано в другом месте в данном документе. В некоторых аспектах более короткие промежутки времени экстракции (например, менее чем около 5 минут, менее чем около 4,5 минуты, менее чем около 4 минут, менее чем около 3 минут, менее чем около 2,5 минуты, менее чем около 2 минут, менее чем около 1,5 минуты, менее чем около 1 минуты или даже более короткие промежутки времени. В таких аспектах параметры системы и способа можно регулировать для содействия более короткому промежутку времени экстракции, такие как, например, использование игольной системы относительно большего диаметра для прохождения летучих веществ из проколотого контейнера для образца (например, использование иглы с внутренним диаметром около 1/8 или 1/16 дюйма по сравнению с иглой с диаметром около 32 дюймов). В другом подходе время

экстракции и/или время продувки системы может быть сокращено путем пропуска неконденсируемого продувочного газа через образец.

[0103] В некоторых контекстах может быть полезно, чтобы был выполнен способ в соответствии с данным изобретением и/или устройство в соответствии с данным изобретением снабжено множеством улавливающих устройств, которые могут иметь одинаковую или разную природу. Таким образом, например, в одном аспекте изобретение включает множество неселективных ловушек, например множество ловушек с жидким азотом. Этот тип системного устройства может быть особенно выгодным в связи с выполнением способов экстракции нескольких аликвот. В таких способах может быть возможно, что каждая аликвота или по меньшей мере подмножество общего количества аликвот связаны с каждой ловушкой. Это может, среди прочего, ускорить процесс выполнения анализов множества аликвот, например, подвергая аликвоты воздействию ловушек по отдельности или путем функционирования ловушек в разное время, так что в системе мало простоев в случае, если ловушка нуждается в очищении, установке или переустановке между периодами использования. Если предусмотрены ловушки с различными функциональными свойствами, использование разных ловушек может улучшить получение информации по способу путем предоставления различных измерений для анализа (например, путем объединения одной или более неселективных ловушек с одной или более селективными ловушками, такими как газированные ловушки).

[0104] Как уже отмечалось, газы, выделяющиеся из образца, выделяются в систему или устройство, в которых выполняются остальные этапы способа. Как правило, газы проходят в систему или устройство через впускное отверстие, которое может представлять собой часть системы или устройства, связанную с иглой или проточным каналом, как обсуждалось в другом месте данного документа, или может быть любым другим подходящим типом впускного отверстия. Таким образом, процессы, используемые до и во время вакуумной экстракции, могут включать в себя прикрепление контейнера с образцом к впускной системе перед

началом вакуумной экстракции и любые вспомогательные процессы. Ряд процессов может быть использован для прикрепления контейнера для образца к впускной системе. Они описаны в разделе о различных возможных конфигурациях контейнера для образца. Предпочтительным контейнером для образца в соответствии с данным изобретением является герметичная латунная трубка с герметично прикрепленной нитриловой крышкой сверху и неопреновой пробкой снизу. Используя обычно предпочтительный контейнер для образца, контейнер для образца прикрепляют к впускной системе до начала вакуумной экстракции, пропуская иглу через нитриловую крышку. Другие типы контейнеров для образцов должны быть герметично закрыты впускной системой с помощью других подходящих средств до начала вакуумной экстракции.

[0105] Другой этап способов в соответствии с данным изобретением в качестве дополнительного или альтернативного варианта может включать в себя подачу энергии либо на газы, образующиеся при осуществлении способов в соответствии с данным изобретением, которые могут включать в себя либо газы, непосредственно выделяемые из образца, либо газы, которые выделяются из улавливающего устройства или среды в соответствии с данным изобретением («ловушки», как дополнительно описано в другом месте в данном документе). Количество энергии и тип энергии, применяемые к газам в таких аспектах, могут представлять собой любое подходящее количество и форму, чтобы генерировать одно или более других целевых веществ, которые, например, более удобны для обнаружения и/или анализа, чем вещества, которые были в газах до подачи энергии. Например, способы в соответствии с данным изобретением могут включать в себя этап применения источника энергии, такого как источник световой энергии, к газу, тем самым образуя соединения из органических кислот, такие как монооксид углерода, вода, диоксид углерода, метан и тому подобное, в количествах, подходящих для обнаружения с помощью аналитических аспектов способов в соответствии с данным изобретением. Монооксид углерода часто предпочтителен в качестве молекулы для обнаружения, поскольку в нем обычно отсутствуют потенциальные альтернативные сигналы,

которые иногда могут создавать проблемы для анализа воды или диоксида углерода. Монооксид углерода образуется в результате расщепления муравьиной кислоты ( $\text{HCOOH}$ ) на воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и окись углерода ( $\text{CO}$ ). Эта реакция происходит даже при давлении около 1 атмосферы, настолько, что некоторые большие колбы с муравьиной кислотой снабжены вентиляционным отверстием, которое позволяет монооксиду углерода выходить и, таким образом, предотвращать нежелательное повышение давления в колбе. И напротив, уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) расщепляется на воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и метан ( $\text{CH}_4$ ), а угольная кислота ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) расщепляется на воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ). Угольная кислота стабильна только в растворе и не имеет стабильной газообразной фазы.

[0106] Количество органических кислот, высвобождаемых из материалов, таких как обломки выбуренной породы, может быть очень небольшим, и их соответствующие индикаторные расщепляющие соединения могут скрываться за большими количествами этих соединений, выделяющихся в виде соединений, существующих в качестве этих соединений в образце. В геологических образцах это особенно верно для воды, диоксида углерода и метана. Это не является обычной проблемой для монооксида углерода, поскольку ее естественное присутствие в образцах из нефтяных и газовых скважин в лучшем случае минимально. Однако окись углерода может быть получена в качестве побочного продукта бурения нефтяных и газовых скважин с помощью процесса, известного как «сжигание долота» или «метаморфизм бурового долота». В аспекте лабораторного устройства в соответствии с данным изобретением и связанных с ним способов использования некоторые из соединений, полученных из органических кислот, которые также присутствуют в качестве встречающихся в природе мешающих соединений, таких как вода и диоксид углерода, замораживаются посредством ловушки с жидким азотом ( $\text{LN}_2$ ). Окись углерода и метан не замораживаются посредством ловушки с  $\text{LN}_2$ . Однако метан как природное вещество распространен в породах нефтяных и газовых скважин. Поэтому наличие и количество метана в породах нефтяных и газовых скважин не является адекватным показателем органических кислот-предшественников. Монооксид углерода не является обычным

компонентом горных пород нефтяных и газовых скважин. Поэтому присутствие монооксида углерода обычно является хорошим индикатором органических кислот. Таким образом, например, в одном наборе аспектов способы в соответствии с данным изобретением включают в себя обнаружение оксида углерода, но не метана, или по меньшей мере не включают соотнесение уровней метана с общими уровнями органических кислот в материале, связанном с образцом/обломками выбуренной породы.

[0107] В определенных аспектах содержание монооксида углерода контролируют с помощью фрагмента AMU12, образованного посредством масс-спектрометрического анализа монооксида углерода. В более конкретном аспекте способ включает в себя выполнение способа, в котором монооксид углерода является основным индикатором органических кислот в материале и анализируется путем оценки наличия и количества фрагмента AMU12, образованного масс-спектрометрией, выполненной на монооксиде углерода, и способ выполняется либо без какого-либо обнаруживаемого количества диоксида углерода, либо в присутствии количества монооксида углерода, которое не приводит к искажению сигнала AMU12, связанного с монооксидом углерода, или степени сигнала AMU12, связанного с монооксидом углерода. В некоторых аспектах величина помехи сигналу AMU 12 от присутствия диоксида углерода в таком способе составляет менее чем 25%, менее чем 20%, менее чем 15%, менее чем 10%, менее чем 5%, менее чем 2% или менее чем 1%. В установках, в которых присутствует диоксид углерода, способ может включать в себя ручную или автоматическую коррекцию данных сигнала AMU12 на наличие диоксида углерода для получения сигнала AMU12, связанного с монооксидом углерода. В некоторых аспектах этап выделения диоксида углерода выполняется с использованием ловушки, которая собирает диоксид углерода, такой как ловушка с жидким азотом, таким образом, чтобы монооксид углерода и диоксид углерода не содержались в связанных аликвотах (например, монооксид углерода в лабораторном устройстве в соответствии с данным изобретением можно собирать в неконденсируемом газообразном состоянии, тогда как диоксид углерода фиксируется в ловушке с жидким азотом). В других

аспектах способ анализа уровня монооксида углерода в качестве дополнительного или альтернативного варианта включает в себя анализ сигнала от AMU13 и/или AMU 16 и/или 28. В аспектах, в которых диоксид углерода сначала присутствует, но удален или, по существу, удален (например, путем удаления по меньшей мере 85%, по меньшей мере 90%, по меньшей мере 95%, по меньшей мере 97%, по меньшей мере 99% или по меньшей мере 99% или более от первоначальной концентрации), как часть способа в соответствии с данным изобретением, поглотитель CO<sub>2</sub>, такой как Decarbite™, в качестве дополнительного или альтернативного варианта, может использоваться для уменьшения или устранения любых обнаруживаемых уровней монооксида углерода в газе или аликвоте, подлежащей анализу. В качестве дополнительного варианта, аппарат на основе масс-спектрометра, предназначенный для обнаружения следовых количеств монооксида углерода в обломках выбуренной породы, может быть разработан для использования любого из методов удаления/уменьшения CO<sub>2</sub>, описанных в данном документе, и их известных эквивалентов в данной области техники.

[0108] В другом аспекте способ выполняется в условиях, в которых подача энергии в качестве дополнительного или альтернативного варианта изменяет давление газа, связанного с образцом или генерируемого из образца, способом или количеством, которые указывают на химическое изменение, которое идентифицирует присутствие целевого вещества или вещества, связанного с целевым веществом (такого как монооксид углерода).

[0109] Важно отметить, что, хотя во многих аспектах способов в соответствии с данным изобретением масс-спектрометрический анализ является важным компонентом способа в соответствии с данным изобретением, такой этап не всегда включается (и часто не включается) в эти способы. Скорее, могут быть выполнены другие аналитические этапы, чтобы идентифицировать присутствие целевого вещества или вещества, связанного с целевым веществом. Например, измеритель или измерительное устройство для измерения монооксида углерода можно использовать для непосредственного измерения образования монооксида углерода в образце, связанном с нефтью, что указывает

на присутствие органических кислот перед подачей энергии и тем самым дополнительно указывает на присутствие в образце (и материале) веществ, связанных с нефтью. В качестве дополнительного или альтернативного варианта простое измерение давления в газе, связанном с образцом, может указывать на соответствующее изменение, так что манометр, измеритель или устройство могут быть использованы в способе, отдельно или в сочетании с масс-спектрометрическим анализом (контроль монооксида углерода также может быть объединен с масс-спектрометрическим анализом или все три способа могут быть объединены в аналитическом способе).

[0110] Такие способы в соответствии с данным изобретением также часто желательно выполнять в полевых условиях, например, непосредственно в скважине или на разведочном участке. Соответственно, в то время как многие аспекты изобретения включают использование небольших образцов, в этих и других способах могут использоваться большие количества материалов, такие как контейнеры размера чашки, контейнеры размера пинты (0,57 л), контейнеры размера кварта (1,14 л), контейнеры размера галлона (3,8 л) или контейнеры, которые имеют объемы около 5 литров или более, около 10 литров или более, около 20 литров или более, или даже около 30, 40 или 50 литров или более (например, большой керноотборник для материала образцов). Например, большой контейнер с обломками выбуренной породы может быть собран из того места, в котором обломки выбуренной породы откладываются рядом с участком скважины (например, в сочетании с вибрационным столом на буровом участке), а затем непосредственно использоваться для анализа посредством таких способов.

[0111] В дополнение к световой энергии или в качестве альтернативы ей, к образцу могут быть применены другие подходящие виды энергии, чтобы модифицировать содержание газа для прямой оценки или для того, чтобы увидеть, возрастает ли давление, что указывает на изменение содержания, которое указывает на наличие целевого вещества в материале. Примеры других типов подходящей энергии включают в себя способы нагревания, вакуум, другие формы излучения (например,

ультрафиолетовое излучение) и тому подобное. В другом аспекте способ в качестве дополнительного или альтернативного варианта может включать проведение химической реакции с образованием таких соединений, которые указывают на наличие целевого вещества в материале. Количество энергии, применяемое при осуществлении способа, может быть любым подходящим количеством для достижения требуемого изменения. В одном приведенном в качестве примера аспекте образец нагревают до температуры, составляющей около 400 °С или более, в течение периода времени, достаточного для образования характерных целевых соединений (например, монооксида углерода) из органических кислот, присутствующих в образцах.

[0112] Способы в соответствии с данным изобретением могут включать и часто включают в себя этап, на котором образец материала, такой как один или более обломков выбуренной породы, связанных с одним или более геологическими пластами, подвергают воздействию одной или более сил, чтобы вызвать выделение первого газа, содержащего анализируемое количество одного или более летучих веществ. Сила, которая может быть приложена к образцу, может включать в себя силу давления, такую как высокое давление (положительное избыточное давление) или вакуум; температура; химическая реакция; применение излучения (например, микроволновой печи, которая может быть использована для удаления воды из материала); и/или физические силы, такие как разрушение или вибрация (например, ультразвуковая вибрация). Другие силы, которые могут быть применены, включают в себя дегидратацию образца тепловыми или химическими средствами, подачу температуры на образец, подачу механического давления на образец, механическое разрушение части или всего образца, проведение на образце химической реакции или комбинация любых или всех из них, необязательно в дополнение к применению одного или более уровней вакуума и/или давления к образцу.

[0113] В одном аспекте сила представляет собой вакуумное давление, такое как вакуумное давление, описанное выше. Например, низкое давление может быть применено к образцу материала в качестве средства, позволяющего обнаружить одно или более летучих веществ, которые могут быть обнаружены в материале

(или может быть применен вакуум, который увеличил бы выделение одного или более летучих веществ), или газ(ы) в образце, если присутствует такое летучее вещество). Точное количество вакуума будет варьироваться в зависимости от материала и других условий способа. Обычно давление будет ниже атмосферного, но больше, чем около  $3 \times 10^{-4}$  миллибар. В другом аспекте осуществление способа в соответствии с данным изобретением включает в себя применение вакуума к образцу при давлении, которое находится между атмосферным давлением и около  $1 \times 10^{-3}$  миллибар. В еще одном аспекте способ включает применение вакуума к образцу при давлении, которое находится между атмосферным давлением и около  $25 \times 10^{-3}$  миллибар. В еще одном аспекте осуществление способа в соответствии с данным изобретением включает в себя применение вакуума к образцу при давлении, которое находится между атмосферным давлением и около  $1 \times 10^{-3}$  миллибар. В еще одном аспекте способ включает в себя применение вакуума к образцу при давлении, которое находится между атмосферным давлением и около  $1 \times 10^{-2}$  миллибар. В еще одном смысле способы в соответствии с данным изобретением могут включать в себя этап применения вакуума к образцу, который определяется давлением от около 1 до около 100 миллибар.

[0114] В других конкретных аспектах способ включает в себя приложение положительного избыточного давления к образцу. Положительным избыточным давлением может быть любое давление, которое превышает атмосферное давление и которое приводит к измеримому выделению требуемого(ых) газа(ов) (по меньшей мере в условиях, когда в образце присутствуют летучие вещества, которые образуют такой(ие) газ(ы)). Положительное избыточное давление может быть применено любым подходящим способом, таким как, например, использование поршня. Способ может включать в себя одно или более применений положительного избыточного давления или комбинацию применения положительного избыточного давления с любым из других способов, описанных в данном документе, для содействия разрушению образца и/или извлечения флюидов из образца. Удельное давление будет зависеть от других условий способа, таких как природа материала и от того, будут ли

приложены другие силы к образцу. В одном примере на образец оказывается давление от около 400 до около 4 000 фунтов (например, от около 1000 до около 3500 фунтов), хотя более высокие давления также могут создаваться с использованием определенных способов, доступных в данной области техники, таких как гидравлические поршни.

[0115] В другом аспекте способ в качестве дополнительного или альтернативного варианта включает в себя приложение физической силы, такой как разрушение, истирание, термическое разрушение, шлифование и/или сверление. Например, материалы могут быть загружены в контейнер для образца, содержащий разрушаемую часть, такую как разрушаемая боковая стенка, и контейнер для образца может быть подвергнут разрушению, чтобы способствовать высвобождению летучих материалов. Например, как рассмотрено в другом месте в данном документе, образцы, которые представляют собой или которые содержат обломки выбуренной породы, могут содержать углеводородные материалы, содержащиеся в небольших трещинах, порах и других структурах, которые отличаются от включений флюидов своим воздействием на окружающую среду и/или тем, что они характеризуются тем, что они не герметично заключены во включении. Эти пласты в геологическом материале, которые также представлены в обломках выбуренной породы, взятых из такого материала, могут содержать углеводороды, такие как углеводороды, связанные с нефтью, которые содержатся в геологическом материале. Применение физической силы, такой как разрушение, может содействовать высвобождению таких материалов из таких пластов. Выбор параметров для этих способов будет варьироваться в зависимости от природы материала, других частей аналитического способа и т. д. Типичный приведенный в качестве примера способ в соответствии с данным изобретением будет включать в себя разрушение образцов, таких как обломки выбуренной породы, при давлении, составляющем от около 400 фунтов до 4 000 фунтов, что может быть достигнуто с помощью некоторых приведенных в качестве примера устройств, описанных в данном документе.

[0116] Следует отметить, что в определенных аспектах изобретения сила не применяется к образцу. Другими словами, только воздействие материала на выпускной канал, такой как игла, которая проникает в контейнер, в котором содержится образец материала, может позволить газу подвергаться воздействию для выполнения следующего этапа способа или поступать либо в другой контейнер, в часть устройства в соответствии с данным изобретением или тому подобное, при этом могут быть выполнены такие другие этапы. Например, в одном аспекте газ, который высвобождается из образца, будет поступать в устройство для улавливания газа, такое как газовая ловушка с жидким азотом, так что часть газа окажется захваченной в ловушке и после этого может быть выпущена предсказуемым образом.

[0117] В одном варианте реализации изобретения способы в соответствии с данным изобретением характеризуются отбором образца в запечатанном контейнере и воздействием на образец в течение начального периода времени при приблизительно одинаковом давлении (например, в пределах 90%, 95%, 99% или более того же состояния) или точно таком же давлении (по меньшей мере в пределах обнаружения и/или условия, например, при атмосферном давлении без учета естественных колебаний такого давления), при котором образец герметизирован в контейнере для образца, так что большинство летучих материалов не теряются при высвобождении из контейнера. Часто это означает, что образец первоначально будет подвергаться воздействию атмосферного давления.

[0118] В другом аспекте, в качестве дополнения или альтернативы разрушению образца способами, описанными в другом месте в данном документе, способы могут включать в себя механическое разрушение части или всего образца, проведение на образце химической реакции или выполнение комбинации любого из них отдельно или в сочетании с применением разрушения, сжатия или тому подобного. В другом аспекте изобретения оно характеризуется отсутствием какого-либо этапа, который включает в себя подачу тепла (например, повышение температуры примерно на 25% или более, примерно на 35% или более, примерно на 50% или более, примерно на 75% или более, примерно на 100% или более и

т. д.) в течение периода времени, превышающего около 12 часов, такого как более чем около 6 часов, более чем около 4 часов или более чем около 2 часов.

[0119] В одном аспекте изобретения способ включает в себя изоляцию или «улавливание» некоторой части газа, выпущенного из образца, путем контакта выпущенного газа с «газовой ловушкой» (которую также можно просто назвать «ловушкой»).

[0120] «Улавливание» означает, что уловленный газ собирается и поддерживается или хранится в устройстве, среде и/или месте. Улавливание в контексте этих аспектов изобретения обычно происходит с возможностью высвобождения, и обычно газ улавливается таким образом, что части уловленного газа могут выпускать из ловушки предсказуемым образом, например, когда внесено какое-либо изменение в состояние ловушки. Например, в одном аспекте ловушка представляет собой материал, который связывается с некоторой частью газа, и газ высвобождается путем изменения условий связывания, например, путем повышения температуры.

[0121] В предпочтительном аспекте ловушка представляет собой криогенную ловушку, такую как ловушка с жидким азотом, которая улавливает газы путем замораживания летучих соединений на поверхности, которая была охлаждена жидким азотом или другими криогенными способами, тем самым замораживая летучее соединение в устройстве-ловушке или среде-ловушке. В таких вариантах реализации изобретения способ может включать в себя этап высвобождения летучих соединений из ловушки вследствие нагревания ловушки, тем самым высвобождая летучие соединения из ловушки в предсказуемой последовательности для дальнейшего анализа и/или обработки. Замораживающие ловушки могут работать в любых подходящих условиях. Как правило, условия будут выбираться на основании свойств материала, который должен быть уловлен средой или устройством, используемым в способе в соответствии с данным изобретением. В одном аспекте ловушка представляет собой материал или устройство, которое охлаждается до температуры около минус 50 градусов по Цельсию или меньше при выполнении способа (например, до около минус 100 градусов по Цельсию или

меньше, например, до около минус 150 градусов по Цельсию или меньше, например, до около минус 190–200 градусов по Цельсию, хотя в некоторых случаях можно получить и использовать более низкие температуры). Обычно криогенная ловушка охлаждается до такой температуры до воздействия газа, выпущенного из образца в ловушку. В этом отношении, как и в некоторых из предпочтительных устройств, описанных ниже, для реализации способов в соответствии с данным изобретением, могут быть в наличии один или более управляемых клапанов, которые используются для контролируемого воздействия газа для высвобождения из образца в ловушку, и способ, соответственно, будет включать в себя этап воздействия на ловушку газа для высвобождения из образца контролируемым образом после такого криогенного охлаждения.

[0122] Другие типы ловушек также могут быть подходящими для выполнения этапов способов в соответствии с данным изобретением. В одном случае ловушка может быть селективной, так как она способна (или более способна) селективно связываться с определенными материалами и/или селективно не связываться с определенными материалами. Например, в одном случае ловушка выбирается так, чтобы она была селективной, чтобы не улавливать воду, диоксид углерода (или другие соединения, которые могут помешать выполнению частей анализа, усложнить анализ и/или сделать его менее точным) и/или чтобы анализ занимал больше времени или стоил дороже) и/или одну или более органических кислот, особенно если анализ органических кислот также является частью способа.

[0123] Однако, как правило, ловушка, используемая в способе в соответствии с данным изобретением, является неселективной ловушкой по меньшей мере в отношении целевых веществ, представляющих интерес. Термин «неселективная ловушка» в контексте данного изобретения обычно означает, что ловушка связывает все или, по существу, все летучие соединения, присутствующие в образце, или все соответствующие летучие соединения, которые присутствуют в образце. Работа такой неселективной ловушки может быть противопоставлена работе селективной ловушки, такой как может находиться в газовом

хроматографе («ГХ»), который связывается с определенным соединением или классом соединений, но не связывается с другими соединениями. Это не исключает применения технологии ГХ при выполнении определенных аспектов изобретения, поскольку аспекты изобретения, в которых используется технология ГХ, описаны в другом месте данного документа и, как отмечено выше, в некоторых случаях селективные ловушки, такие как ловушки, использующие материал ГХ (или совокупность таких материалов), могут быть частью компонента ловушки в соответствии с данным изобретением или могут представлять собой ловушку.

[0124] В тех аспектах, в которых газ попадает в ловушку, материал, содержащийся в ловушке или иным образом связанный с ловушкой, может рассматриваться как образующий «аликвоту», которая используется для дальнейшего анализа в соответствии с различными аспектами данного изобретения.

[0125] Как отмечено выше, устройства среды или системы улавливающие газ, которые могут использоваться в различных контекстах изобретения, могут быть селективными или неселективными. В одном аспекте устройство для улавливания газа представляет собой неселективную ловушку, способную захватывать газ, содержащий ряд различных типов летучих соединений, такую как криогенная ловушка, которая замораживает летучие соединения, чтобы зафиксировать их в среде. Ловушка с жидким азотом является примером такой криогенной ловушки.

[0126] Газ, высвобождаемый из образца (или «первый газ»), будет иметь возможность контактировать с ловушкой в течение любого подходящего периода времени. Оптимальное время контакта будет зависеть от ловушки, газов, которые присутствуют или, как ожидается, присутствуют, и других факторов. Для криогенных ловушек, таких как ловушка с жидким азотом, описанная выше, время контакта между ловушкой и летучими веществами может быть относительно коротким, например, менее чем около минуты и обычно менее чем около 45 секунд, обычно менее чем около 30 секунд, и часто всего лишь около 15 секунд, около 10 секунд или менее чем около 10 секунд (например, 7, 6 или даже 5 секунд). В определенных случаях ловушка будет выполнять функцию

закачивания, как, например, в случае, когда ловушка представляет собой криогенную ловушку/насос, которая может возникать в результате действия замораживающих веществ на ловушку. В этом отношении важно иметь условия, которые вызывают быстрое замораживание, так как такое быстрое замораживание удаляет летучие соединения из атмосферы, окружающей образец, что, в свою очередь, вызывает высвобождение более летучих соединений из образца (поскольку система работает с тенденцией к равновесию).

[0127] Однако весь период, в течение которого газы, выделяющиеся из образца, подвергаются воздействию ловушки, будет значительно дольше, чем эти короткие периоды времени, такие как период около 10 минут или дольше, например, около 15 минут или дольше, около 20 минут или дольше, около 30 минут или дольше, около 40 минут или дольше или около 60 минут или дольше. Время воздействия зависит от приложенного давления, природы образца и других факторов. Например, при попытке высвобождения и анализа большего количества стойкого вещества в образце и/или при работе с особенно трудным материалом образца может потребоваться более длительный период времени применения, например от 15 до 30 минут. Однако в других аспектах применяемое количество времени составляет около 10 минут или менее, например, около 8 минут или менее, около 6 минут или менее или даже около 5 минут или менее.

[0128] В некоторых случаях, когда способ выполняется с повторными циклами, циклы могут варьироваться в зависимости от количества времени, в течение которого газ подвергается воздействию ловушки. Например, в первом цикле способа время может быть относительно короче, например, менее чем около 10 минут, при этом может быть больше газа, доступного в связи с циклом, тогда как в последующих циклах, в которых труднее извлечь газ из образца, может быть использован более длительный период времени, например, около 10 минут или дольше, чтобы газы второго цикла в достаточной степени связывались с ловушкой.

[0129] В аспектах, в которых предусмотрен увеличенный период времени до нагревания ловушки с жидким азотом, увеличенный период времени предназначен не только для обеспечения большего периода времени, чтобы газы связывались с ловушкой с

жидким азотом, а, скорее, такой увеличенный период времени может обеспечить более эффективное извлечение или выделение летучих веществ из образца. Таким образом, считается, что выделение летучих газов из образца, по меньшей мере в некоторых отношениях, зависит от переменных природы образца, природы летучих веществ, сил, действующих на образец для ускорения выделения таких летучих веществ, и времени, отведенного на разрешение такого высвобождения и/или сбора газов. Часто предпочтительно, чтобы все летучие флюиды, которые являются газообразными в образце, собирались до воздействия какого-либо вакуума. Когда образец содержит летучие жидкости, может быть желательно применение вакуума к образцу, например, после «пассивного» (не вакуумного) отбора газообразных летучих веществ из образца, поскольку такое применение вакуума может привести к кипению, по существу, все или все такие флюида или, по меньшей мере приводят к кипению, по существу, всех или всех таких летучих веществ (по меньшей мере 20%, по меньшей мере 30% или по меньшей мере 33% от имеющегося количества); большинства веществ; значительного большинства веществ (по меньшей мере 66,66%, по меньшей мере 75%, по меньшей мере 90%, по меньшей мере 95%, по меньшей мере 99%) или по меньшей мере обнаруживаемого количества таких веществ. В любом случае кипение таких летучих веществ, которые обычно являются жидкими (при атмосферном давлении и типичной температуре окружающей среды), приведет к превращению таких кипящих веществ или кипящей доли таких веществ в газообразные. Период времени, необходимого для достижения требуемого уровня кипения жидких веществ в образце, зависит от факторов, аналогичных тем, которые описаны выше в отношении высвобождения газообразных летучих соединений, но будет в основном зависеть от веса вещества (более тяжелые материалы обычно требуется кипятить дольше). Таким образом, использование более длительных периодов применения вакуума и, как следствие, кипения, может привести к превращению значительного количества жидких летучих веществ в газообразные частицы для анализа в соответствии с описанными в данном документе способами в соответствии с данным изобретением. Таким образом, определенные

аспекты изобретения, которые включают применение продолжительных периодов времени для выделения газообразных летучих веществ из образца и/или применение вакуума для кипячения жидких летучих соединений в образце, обеспечивают способам изобретения уникальное преимущество по сравнению с предшествующим уровнем техники тем, что большее количество летучих веществ в образце может быть полностью проанализировано путем обеспечения периода времени, необходимого для высвобождения и/или уловления большего количества летучих жидкостей.

[0130] В одном аспекте способа изменение температуры, используемой для выделения частиц газа из ловушки с жидким азотом, выполняется за меньший промежуток времени, чем в способах мгновенного нагревания, используемых в способах газовой хроматографии (ГХ), которые также используют уловление жидкого азота. В таких способах ГХ используется «мгновенное» или быстрое нагревание, применяемое к ловушке с жидким азотом, используемой в способе ГХ, при котором выделяется много, большинство или, по существу, все газы, попавшие в ловушку с жидким азотом. Способы ГХ также требуют, чтобы все анализируемые газы поступали в среду ГХ одновременно, например, в ловушку, если она используется в этом способе, почти одновременно, поскольку наличие всех анализируемых газов одновременно необходимо для эффективного выполнения таких аналитических способов. Эти ограничения, как правило, не требуются (или не желательны) для способов изобретения, описанных в данном документе, и, как описано в других местах в данном документе, постепенный нагрев ловушки с жидким азотом в течение более продолжительного периода времени для обеспечения предсказуемого выделения уловленных газов является общим аспектом способов в соответствии с данным изобретением, которые включают ловушку, такую как ловушка с жидким азотом. Кроме того, это исключает необходимость любого вида разделения газов, кроме нагревания ловушки с жидким азотом в этих аспектах изобретения. Таким образом, в другом аспекте изобретения в изобретении отсутствует какой-либо этап молекулярной селекции, такой как молекулярная дистилляция или

подобный способ, выполняемый на веществах, подлежащих анализу в данном способе.

[0131] В некоторых аспектах относительно высокий вакуум может быть применен к ловушке или применен в устройстве или системе, используемой для реализации способа в соответствии с данным изобретением, так что ловушка находится в условиях вакуума в течение некоторого периода времени. Например, в некоторых случаях, когда к образцу применяется относительно высокий вакуум, этот вакуум также может применяться через другие части системы, включая ловушку. В других аспектах способ в качестве дополнительного или альтернативного варианта включает в себя способ, в котором применяется вакуум для захвата неконденсируемых газов и предотвращения вступления такого материала в контакт с ловушкой (или по меньшей мере, по существу, для достижения такого состояния).

[0132] В определенных аспектах, например, когда относительно высокий вакуум применяется к ловушке или в системе, так что в ловушке в течение некоторого времени присутствует вакуум, может быть выгодным продолжать усиливать среду или устройство ловушки с помощью любое вещества, используемого для улавливания целевых газов, так, чтобы газы, которые могли бы легко/без труда высвободиться из ловушки, по-прежнему были в контакте с ловушкой. Например, в случае ловушки с жидким азотом способ может включать в себя непрерывное подачу жидкого азота в ловушку при наличии условий вакуума, чтобы удерживать представляющее интерес вещество (например, этан, этилен и т. д.), уловленное ловушкой, до тех пор, пока оно не будет готово к высвобождению предсказуемым образом.

[0133] Другим действием, которое может составлять часть способов в соответствии с данным изобретением, является этап выделения аликвоты из образца. Обычно, как только газы собираются из образца для образования аликвоты, эту аликвоту можно затем выделить из образца, так что оставшаяся часть анализа способа или по меньшей мере этот этап или часть способа осуществляется на аликвоте без дальнейшего сбора газа из образца для сбора настоящей аликвоты (или, если это конечная аликвота

или только отдельная аликвота собирается для конкретного применения способа). Данный способ выделения может быть выполнен по многим причинам и с использованием любого подходящего способа. Когда устройства в соответствии с данным изобретением, описанные в другом месте в данном документе, используются, например, при реализации способа может быть задействован один или более клапанов, что приводит к выделению газа аликвоты из образца. Способ в качестве дополнительного или альтернативного варианта может включать в себя этап изоляции уловленных газов от доступа к другим компонентам устройства или системы, в которой находится ловушка. Например, если способ выполняется с помощью устройства в соответствии с данным изобретением, которое содержит (а) устройство для удержания образца, (b) газовую ловушку и (с) масс-спектрометр, способ обычно будет включать в себя этап изолирования газовой ловушки как от устройства для удержания образца, так и от масс-спектрометра в течение одного или более периодов времени (например, изолирование ловушки от образцов после достаточного периода времени и/или применение условий, необходимых для сбора газов из образца, а также изолирование масс-спектрометра, пока не настало время выпускать газы из ловушки в него для анализа).

[0134] В аспектах изобретения, в которых один или более газов, выпущенных из образца, подвергают воздействию ловушки для образования аликвоты, способ обычно включает в себя этап выделения летучих веществ из аликвоты в виде выделенных ловушкой газов в предсказуемой последовательности. Например, если образец состоит из одного или более обломков выбуренной породы, полученных на участке нефтяной скважины, газ получают из обломков выбуренной породы либо пассивно, либо путем приложения одной или более сил, таких как механическое разрушение и/или приложения одного или более вакуумных давлений к образцу, а затем подвергают воздействию ловушки, такой как ловушка с жидким азотом. Большая часть газа из образцов обломков выбуренной породы будет уловлена ловушкой. Предоставление ловушке возможности нагреваться либо пассивно, либо, что более типично, путем прямого или косвенного воздействия тепла на ловушку,

позволит летучим веществам в газе, которые замерзли в ловушке, высвободиться предсказуемым образом.

[0135] «Предсказуемый образ» означает, что вещества, такие как отдельные летучие газы или смеси или другие виды летучих газов, высвобождаются из ловушки таким образом, что, если газы присутствуют, их высвобождение может быть предсказано по времени и/или состоянию их высвобождения. Например, в одном аспекте предсказуемый образ означает, что разные виды высвобождаются в зависимости от времени. Во многих аспектах высвобождение видов может перекрывать высвобождение других видов, так что, например, может иметь место первый период высвобождения одного или более первых видов (например, более легких или более летучих соединений), второй период, за который происходит высвобождение одного или более вторых видов (например, более тяжелых или менее летучих соединений), и промежуточный период, за который высвобождаются как один или более первых видов, так и один или более вторых видов. Во многих аспектах будет несколько таких периодов и промежуточных периодов. Однако периоды и промежуточные периоды могут формировать предсказуемую схему высвобождения, так что, если ожидаемые соединения присутствуют в образце, будет известно, что они будут высвобождаться в определенный период времени и/или при применении определенного условия.

[0136] На другом этапе способов в соответствии с данным изобретением в качестве дополнительного или альтернативного варианта анализируют газы, которые непосредственно выделяются из образцов, обычно после приложения энергии к газу, для расщепления (разложения) веществ в газе, превращая тем самым летучие вещества в газе в целевые вещества для анализа. Например, такой способ в соответствии с данным изобретением может включать в себя отбор объема образца, такого как обломки выбуренной породы, необязательное приложение одной или более сил к образцу, чтобы высвободить один или более эндогенных летучих газов (таких как муравьиная кислота, уксусная кислота, углекислота или другая органическая кислота), применение источника энергии к летучим газам, чтобы расщепить летучие

вещества на одно или более целевых соединений (таких как монооксид углерода), и анализ целевых соединений, чтобы определить, присутствовали ли эндогенные летучие вещества, особенно если присутствие таких эндогенных веществ свидетельствует о наличии нефти или другого материала, который является желательным. В таких способах при необходимости не проводится улавливание газа и/или не применяется масс-спектрометрия или подобный способ. Этот аспект изобретения обеспечивает простые способы, которые могут быть легко выполнены с ограниченным количеством оборудования, в то же время обеспечивая достаточный показатель того, что нефть или другое целевое вещество находится в соответствующем пласте, связанном с образцом.

[0137] Количество энергии, которое должно быть приложено, может быть любым подходящим количеством энергии и/или силы для расщепления летучих веществ на целевые вещества. В одном аспекте изобретение включает подачу тепла при температуре около 400°C или выше или другой температуре или в условиях, пригодных для того, чтобы расщепить муравьиную кислоту, уголекислоту или и то и другое (в одном аспекте, только уголекислоту) на один или более их компонентов, например в виде монооксида углерода и/или диоксида углерода. В другом аспекте способ включает в себя применение вакуума к образцу, чтобы помочь или справиться с расщеплением эндогенных летучих веществ на целевой(ые) газ(ы). Вакуумные условия, описанные в другом месте в данном документе, были связаны с таким расщеплением эндогенных газов и могут также применяться в этом аспекте. В еще одном аспекте изобретение в качестве дополнительного или альтернативного варианта включает в себя контакт образца с одним или более химическими веществами, которые помогают в выделении целевых газов из эндогенных газов, например применение осушающего вещества. Другой аспект включает в себя применение излучения, такого как микроволны, к образцу, чтобы содействовать расщеплению эндогенных газов.

[0138] Способы в соответствии с данным изобретением также включают в себя этап анализа газов, образующихся или выделяющихся различными способами (например, выделяющихся с

помощью ловушки газов или расщепленных газов, образовавшихся тогда, когда не выполняется улавливание), чтобы определить, присутствуют ли представляющие интерес вещества в пласте или материале, из которого был отобран образец или с которым был связан образец. Любой подходящий тип анализа может быть применен к таким газам, и любая подходящая комбинация способов также может быть применена, если это желательно и возможно.

[0139] Предпочтительный аспект способов изобретения, описанных в данном документе, включает применение масс-спектрометрического анализа к выделенным газам. В этом отношении может быть использован любой подходящий способ масс-спектрометрии.

[0140] При выполнении на практике изобретения способ масс-спектрометрии обычно выбирают так, чтобы он подходил для идентификации ожидаемых или требуемых целевых веществ. Например, если требуемой задачей является выявление присутствия нефтяных углеводородов и/или органических кислот и/или неорганических газов (например,  $H_2S$ , гелия и  $CO_2$ ) в шламах, полученных из нефтяной скважины, масс-спектрометр будет выбран и эксплуатируется таким образом, что он может идентифицировать, среди прочего, летучие газы, такие как октаны, нонаны и более крупные углеводороды, которые указывают на присутствие нефти в геологическом пласте, из которого происходят шламы. Масс-спектрометрия обычно является предпочтительным способом, поскольку она работает быстро и обеспечивает полезный, подробный уровень анализа. Существует множество устройств масс-спектрометрии, которые могут использоваться при выполнении способов, включающих масс-спектрометрию. Например, квадрупольный масс-спектрометр (анализаторы остаточных газов (АОГ)) являются легкодоступными устройствами, которые могут подходить для многих способов, описанных в данном документе. Время распространения в масс-спектрометрах, которые обеспечивают быстрый анализ, также может быть подходящим во многих случаях. В некоторых случаях могут также использоваться более сложные системы, такие как масс-спектрометр/масс-спектрометр (двойной масс-спектрометр/тройной квадрант), и они могут быть полезны для

более эффективного разделения веществ с массами, которые похожи на другие вещества, которые могут присутствовать.

[0141] Однако масс-спектрометрия не является обязательным компонентом изобретения, так как другие аналитические способы могут использоваться для анализа образцов в соответствии с изобретением. Обнаружение методом ионизации пламенем может быть использовано для анализа различных видов углеводов. Газовая хроматография в качестве дополнительного или альтернативного варианта может быть использована для анализа газов в определенных аспектах данного изобретения. В качестве дополнительного или альтернативного варианта может быть возможным анализ углеводов с помощью инфракрасной спектроскопии или комбинационной спектроскопии.

[0142] В других случаях вместо масс-спектрометрии могут использоваться более простые способы или такие сложные способы, как газовая хроматография. В важных аспектах изобретения изобретение включает в себя обнаружение образования целевых веществ, которые высвобождаются из органических кислот, таких как диоксид углерода или монооксид углерода, которые могут быть обнаружены с использованием обычных, коммерчески доступных устройств обнаружения или технологии в таких устройствах. Например, сброс давления может в качестве дополнительного или альтернативного варианта использоваться в качестве индикатора в некоторых способах. Выделение воды можно просто измерить с помощью измерителя влажности, а в качестве дополнительного или альтернативного варианта оно может предоставить соответствующую информацию в определенных аспектах изобретения.

[0143] Хотя способы в соответствии с данным изобретением могут быть выполнены с различными подходами, в некоторых аспектах способы могут характеризоваться этапами, которые не выполняются, и/или компонентами, которые отсутствуют в устройстве или системе в соответствии с данным изобретением. Например, один аспект изобретения характеризуется отсутствием какого-либо этапа газовой хроматографии в способе (или, соответственно, отсутствием такого устройства/компонента в системе/устройстве в соответствии с данным изобретением). Другие

этапы, которые могут быть исключены из способов в соответствии с данным изобретением, включают в себя инфракрасный спектральный анализ. Понятно, что в целом принципы, описанные в данном документе в отношении способов в соответствии с данным изобретением, будут неявным образом перенесены на устройства и системы в соответствии с данным изобретением, так что данное описание также следует истолковывать как раскрывающее устройства и системы, не обладающие функциями инфракрасного излучения.

[0144] В аспектах изобретения, в которых используется ловушка, другим необязательным этапом способа в соответствии с данным изобретением является сбор и анализ неконденсируемых газов (то есть газов, которые не будут конденсироваться и надежно связываться с ловушкой и/или другими материалами из образца) («НКГ»). В некоторых аспектах применение одного или более других этапов способа может генерировать материалы, которые не будут связываться с газовой ловушкой. Например, когда используется газовая ловушка с жидким азотом, некоторые материалы могут быть не слишком летучими и/или некоторые газы могут не связываться с ловушкой или по меньшей мере не связываться с ловушкой полностью или не связываться с ловушкой в достаточной мере, чтобы указать точное количество материала или же вообще указать на наличие материала в образце. В таких случаях способ может включать в себя сбор неконденсируемых материалов и/или не связывающихся газов. Эти материалы могут быть собраны, например, путем применения способа сбора, чтобы выделить такой материал для последующего анализа. При использовании устройств в соответствии с данным изобретением устройство может содержать механизм для сбора таких материалов таким образом, который изолирует их от остального материала, подлежащего анализу. Вакуум можно применять к газам, которые не связаны с ловушкой, например, для сбора таких газов. В идеале такие газы изолируются и улавливаются в контейнере или структуре, выполняющей функцию контейнера в устройстве, а затем выборочно подвергаются анализу до или после анализа уловленных газов. В некоторых аспектах материал НКГ может представлять собой слишком большое количество для анализа, и способ будет

включать в себя этап ограничения количества анализируемого материала НКГ и/или контроля скорости анализа материала НКГ.

[0145] В некоторых аспектах способы в соответствии с данным изобретением могут включать в себя этап повторения различных этапов способа. Например, в одном аспекте изобретение предусматривает способы, включающие цикл многократного приложения одной или более сил к образцу, чтобы вызвать или способствовать выделению летучих соединений из образца. Такие способы могут включать в себя повторное применение силы одного и того же типа или применение двух или более различных сил или применение силы одного и того же типа, но в разном количестве, с разной продолжительностью и т. д. Например, в одном аспекте изобретение предусматривает способы, в которых вакуум применяется к образцу несколько раз, при разных давлениях, в течение разных периодов времени или с учетом и того, и другого. В некоторых аспектах газы, которые, как ожидается, будут содержать определенные летучие вещества при этом условии, являются целью одного или более аналитических способов, применяемых на газах или на уловленных газах, генерируемых из выделенных из образца газов. Такие способы обычно также включают в себя несколько этапов улавливания множества аликвот газа, генерируемых путем применения множества сил, выделения таких соответствующих газов и анализа таких выделенных газов, которые затем можно исследовать в комбинации, чтобы получить профиль для образца.

[0146] Анализ веществ с помощью способов в соответствии с данным изобретением может быть качественным (определение наличия, а не количества), количественным или и таким, и другим. Способы в соответствии с данным изобретением, в которых происходит улавливание и предсказуемое выделение уловленных газов, особенно пригодны для количественного определения. В одном аспекте изобретение предусматривает способ, который способен количественно определять количество одного или более летучих соединений, содержащихся в образце. Количественная оценка может быть выполнена путем анализа по стандарту. Например, может быть получен стандарт газа с известным объемом и

известным давлением, и образец можно сравнить с этим стандартом. Аналогично, капля жидкости известного объема и состава может быть проанализирована с помощью используемого способа, а затем посредством результата(ов) по образцу(ам) в сравнении с таким стандартом. Стандартные композиции, как правило, состоят из НКГ, такого как азот (например, по меньшей мере около 80% составляет азот или по меньшей мере около 85%, по меньшей мере около 90% или более стандарта составляет азот и/или метан), причем небольшое оставшееся количество содержит известное количество одного или более углеводородов, которые будут выделяться из ловушки при различных температурах и обеспечивает быстрый анализ стандартного материала. Поскольку стандарты не могут содержаться в материале, таком как обломок выбуренной породы, способ может включать в себя контроль объема и/или скорости высвобождения анализируемого материала (например, с помощью иглы или сужающего пропускного канала для контроля потока материала образца к аналитическим компонентам системы).

[0147] Способы в соответствии с данным изобретением могут включать в себя анализ образца на наличие органических кислот и/или углеводородов с анализом наличия органических кислот (который обычно выполняется путем анализа на наличие других целевых веществ, таких как монооксид углерода, которые указывают, что такие органические кислоты присутствуют), которые обычно предпочтительны или выбраны, если анализируется только одно из двух. Тем не менее, анализ углеводородов также может быть важным. Например, анализ углеводородов C5-C10 в образце может предоставить информацию обо всем объеме нефти в пласте, как только будет установлено наличие нефти путем определения целевых веществ, которые указывают на наличие органических кислот, связанных с нефтью (например, муравьиная кислота и/или углекислота или только углекислота). В тех случаях, когда образцы, изолированные в скважине или другом месте сбора, анализируются в рамках способа в соответствии с данным изобретением, данные об углеводородах могут напрямую соответствовать наличию нефти в связанном пласте. В случае старых неизолированных образцов углеводороды, вероятно, связаны

только с включениями флюидов в породе, и наличие одних углеводородов в таких материалах может быть недостаточным для точной идентификации наличия нефти в рассматриваемом пласте.

[0148] В одном аспекте аналитический способ включает в себя анализ количества воды в анализируемых газах (например, газ, высвобожденный ловушкой, в способе, в котором улавливаются и выделяются газы). Автор изобретения неожиданно обнаружил, что высокая концентрация воды (в геологическом материале и/или в образце такого материала) может быть индикатором нефтенасыщенности. Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, автор изобретения полагает, что одна или более органических кислот, таких как углекислота, муравьиная кислота и/или уксусная кислота, которые присутствуют в обломках выбуренной породы или образцах, будут разрушаться при осуществлении определенных аспектов способа в соответствии с данным изобретением, генерируя таким образом больше воды, чем обычно присутствует в образце (например, из анализа таких обломков выбуренной породы путем извлечения из них газа, содержащего летучие соединения, улавливания таких газов в ловушке с жидким азотом, высвобождения таких газов из ловушки с жидким азотом предсказуемым образом, например, путем ускоренного нагревания ловушки с жидким азотом и применения к выделенным газам масс-спектрометрического анализа). Однако в других аспектах изобретения другие соединения, кроме воды, в качестве дополнительного или альтернативного варианта подвергаются анализу для оценки образца. Это особенно верно, поскольку другие органические кислоты, связанные с образцами, могут не выделять воду.

[0149] В одном аспекте изобретения обнаружение избытка воды, связанной с образцом, в качестве показателя углеводородов, связанных с нефтью, выполняется в условиях, в которых избыток воды, связанной с нефтяным соединением, в образце может быть обнаружен и отличен от другой воды в окружающей среде. Например, в аспектах изобретения, в которых ловушку с жидким азотом используют в способе и/или встраивают в устройство/систему в соответствии с данным изобретением, выполняют наблюдение за

водой при температурах, которые ниже, чем при обычном высвобождении воды. Таким образом, например, в одном аспекте способ включает в себя обнаружение воды при температуре, которая значительно ниже  $-55$  градусов по Цельсию (температура, представляющая примерно самую низкую температуру, при которой обычно ожидается, что вода будет высвобождаться и обнаруживаться), например, температуре около  $-70$  градусов по Цельсию или ниже (холоднее), около  $-80$  градусов по Цельсию или ниже, около  $-100$  градусов по Цельсию или ниже, около  $-110$  градусов по Цельсию или ниже, около  $-120$  градусов по Цельсию или ниже или при еще более низких температурах, например около  $-130$  градусов по Цельсию или даже около  $-140$  градусов по Цельсию (например, от около  $-100$  градусов по Цельсию до около  $-200$  градусов по Цельсию, например, от около  $-120$  градусов по Цельсию до около  $-180$  градусов по Цельсию). В экспериментах, проводимых с системами в соответствии с данным изобретением, такими как система, приведенная в качестве примера на фиг. 1, вода может быть обнаружена при выделении при температурах около  $-140$  градусов по Цельсию (температура, обычно связанная с пиком/выделением диоксида углерода) и при более высоких температурах (присутствующих в системе, когда системе дают нагреться или систему нагревают, применяя тепло от нагревателей в системе или к системе), но при температуре выше  $-55$  градусов по Цельсию. Как правило, обнаружение воды с помощью масс-спектрометрической системы происходит в такой системе/устройстве во множестве различных пиков, связанных с таким повышением температуры в диапазоне от около  $-140$  по Цельсию до около  $-55$  по Цельсию. Не ограничиваясь какой-либо теорией, считают, что обнаружение воды в таких аномально холодных условиях отражает разрушение органических кислотных соединений во время или после высвобождения из ловушки и/или из воды, образовавшейся в результате разложению кислоты в результате фрагментации ионов вследствие электронной бомбардировки в условиях высокого вакуума в масс-спектрометре. В любом случае обнаружение воды в таких низкотемпературных условиях, особенно в сочетании с условиями, которые могут привести к разложению органических кислот,

связанных с образцами, и/или разрешить их разложение, такими как обломки выбуренной породы, связанные с нефтяными скважинами, является еще одним важным аспектом изобретения.

[0150] В определенных аспектах, если выделение (образование) воды, вызванное разложением кислот, происходит во время или после выделения кислоты из ловушки с жидким азотом, тогда часть воды, но обычно меньше, чем вся вода, созданная кислотным разложением, может быть повторно уловлена ловушкой LN<sub>2</sub>, но остаток этой вновь образованной воды высвобождается из ловушки и поддается анализу. Другие неконденсируемые газы, которые образуются в результате разложения кислот, например метан из уксусной кислоты и монооксид углерода из муравьиной кислоты, обычно не улавливаются обратно ловушкой, а, как правило, транспортируются и анализируются в масс-спектрометре после выделения кислоты из ловушки.

[0151] Отделение воды, выделившейся из разложения кислоты из обычной воды путем выделения из ловушки, например криогенной ловушки, такой как ловушка с жидким азотом, ранее не было описано другими авторами изобретений, и это явление представляет собой уникальное преимущество данного изобретения. Как обсуждалось в данном документе, картирование связанных с нефтью и газом кислот с использованием воды и других индикаторных соединений является уникальной особенностью данного изобретения и имеет множество применений для разведки и добычи нефти и газа.

[0152] В еще одном аспекте способ включает в себя анализ содержания воды на основе P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в одном или более образцах, анализируемых в рамках способа. Газ из образца (как правило, после нагревания, чтобы вытеснить воду из породы до высвобождения газа) может быть перемещен вокруг/выше устройства или контейнера, содержащего P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (с известным весом), а затем может быть измерен вес для определения количества воды, присутствующей в образце. Такие способы могут быть преимущественно выполнены на воде во включениях флюидов в рамках способа в соответствии с данным изобретением, поскольку анализ воды может быть затруднен в контексте анализа включений флюидов.

[0153] В одном аспекте способ включает в себя использование углеводородсодержащих включений флюидов в качестве отрицательного индикатора наличия нефти. В некоторых аспектах наличие углеводородсодержащих включений флюида является отрицательным показателем наличия нефти в материале и наличия небольшого количества углеводородсодержащих включений флюида, особенно непосредственно прилегающих, обычно перекрывающих, зоны обильных залежей нефти, и газожидкостные включения, как правило, свидетельствуют о высокой вероятности наличия нефти в материале. Такой анализ может быть включен как часть способов изобретения, описанных в данном документе, и сам по себе представляет аспект изобретения. Таким образом, например, изобретение предусматривает способ картирования нефтедобывающих зон путем единственного или в сочетании с другими способами исследования количества углеводородсодержащих включений флюидов в материале и определения зон, в которых количество включений углеводородных флюидов, связанных с нефтью, относительно низкое (менее чем около 10% от общего количества, например, менее чем около 5% от общего количества включений флюидов в зонах, связанных с водой, таких как водная часть залежи) или не обнаруживаемых в качестве зон, имеющих высокую вероятность представления зон добычи нефти. Конечно, это не относится к поровым флюидам (имеющимся в настоящее время флюидам, присутствующим на буровой площадке), которые могут быть проанализированы с помощью других аспектов изобретения.

[0154] В другом аспекте изобретения способ включает в себя этап анализа высвобождаемых газов на содержание диоксида углерода. Углекислый газ, как и вода, может быть получен в результате расщепления органических кислот, содержащихся в образце. В других аспектах, этого этапа избегают, что может в качестве дополнительного или альтернативного варианта иметь место в отношении анализа генерирования воды. Это связано с тем, что любое вещество, в частности, диоксид углерода, можно спутать с другими источниками вещества, что может затруднить анализ. Тем не менее, в определенных случаях анализ диоксида углерода в анализируемых газах является аспектом данного изобретения.

[0155] В другом отношении способы в соответствии с данным изобретением могут включать в себя анализ анализируемых газов на наличие монооксида углерода, который может указывать на наличие муравьиной кислоты в образце (и, таким образом, полезен при картировании зон добычи нефти). Монооксид углерода может быть обнаружен с помощью обычных устройств для обнаружения монооксида углерода, которые имеются в продаже, или с помощью технологии, аналогичной той, которая используется в таких устройствах. Обнаружение монооксида углерода может быть использовано для идентификации зон добычи в скважине, причем зоны скважины, связанные с относительно высоким количеством монооксида углерода, указывают на наличие нефти в такой зоне (например, на определенной глубине скважины). Внутри скважины наличие около 35% или более, например, около 50% или более от максимально обнаруживаемого количества монооксида углерода (которое может быть установлено как 100%), обычно указывает на количество углекислоты и/или муравьиной кислоты, относящейся к нефти, обычно муравьиной кислоты, в таком месте (в некоторых случаях способ направлен на выявление наличия угольной и/или муравьиной кислоты, обычно муравьиной кислоты, которая будет указывать на наличие нефти в образце и связанном материале).

[0156] В другом аспекте изобретение предусматривает способы определения проницаемости пласта или состава. Такие способы обычно требуют использования способа множественных аликвот, применяемых к образцам при различных условиях, таких как различные давления, для оценки проницаемости образца (и, соответственно, пласта).

[0157] Такие способы обычно выполняются с образцами, в основном или полностью содержащими нежидкостные включения летучих веществ. В других аспектах способы выполняются в материалах, содержащих жидкостные включения.

[0158] Образец может, например, подвергаться различным давлениям для высвобождения разных аликвот, и каждая соответствующая аликвота анализируется на наличие еще одного вещества, такого как гексан (или метан, пропан, пентан и т. д.). Относительные количества целевого материала, высвобождаемого в

обоих условиях, анализируются, и результаты анализа указывают на проницаемость образца (и, следовательно, пласта). Анализ таких способов может сначала показаться нелогичным, потому что многие образцы, такие как обломки выбуренной породы, могут быть либо высокопроницаемыми, относительно непроницаемыми, либо содержать зоны как высокой, так и низкой проницаемости. Например, что касается гексана, если применение первого и относительно более слабого вакуума приводит к тому, что относительно большое количество гексана выделяется из образца и анализируется (по сравнению со второй аликвотой, находящейся в более сильном вакууме), этот результат обычно будет быть показателем низкой проницаемости образца. Этот неожиданный результат объясняется тем, что большая часть связанных с нефтью углеводородов, которые могут быть потеряны в первой аликвоте в таком материале, будет потеряна в период между образованием образца (например, бурением, в результате которого был получен обломок выбуренной породы) и анализом образца на наличие высокопроницаемых образцов. Поэтому, если большее количество гексана или другого соответствующего целевого вещества высвобождается и анализируется, когда применяются первые условия вакуума, такой результат указывает на то, что проницаемость образца является относительно низкой, поскольку гексан не был потерян в период между образованием образца и анализом. Если образец имеет относительно большую проницаемость, он обычно высвобождает больше гексана при применении сильного вакуума, потому что только материал в образце с низкой проницаемостью будет высвобождать гексан в это время. Таким образом, пропорция гексана или другого целевого вещества, высвобождаемого из первой аликвоты и второй аликвоты способами в соответствии с данным изобретением, может сравниваться для того, чтобы обеспечить показатель проницаемости образца, что является другим аспектом изобретения. Другие анализируемые газы, помимо гексанов, также могут быть использованы для оценки проницаемости. Фактически, может быть полезно изучить относительные проницаемости различных летучих компонентов образца.

[0159] В других аспектах проницаемость может быть оценена путем экстрагирования образца веществом, таким как инертный газ, и последующего измерения высвобождения этого экстрагированного вещества, отдельно или в сочетании с выделением эндогенных летучих веществ, таких как гексан.

[0160] В одном аспекте изобретение предусматривает способ определения проницаемости материала путем сравнения высвобождения одного или более летучих веществ и/или классов летучих веществ из одного и того же образца из материала в двух или более различных условиях, которые способствуют высвобождению летучих веществ из образца, например при применении двух разных давлений к одному образцу. В некоторых аспектах этот процесс применяется к множеству образцов, таких как, по меньшей мере 10, по меньшей мере 20, по меньшей мере 50, по меньшей мере 100, по меньшей мере 250 или даже по меньшей мере 1000 образцов. В некоторых аспектах по меньшей мере три условия, по меньшей мере четыре условия, по меньшей мере пять условий или более применяются к одному образцу, чтобы помочь в оценке проницаемости.

[0161] В одном примере способа оценки проницаемости, описанного выше, первую аликвоту извлекают из образца, такого как обломок выбуренной породы из нефтяной скважины, при давлении около 50 миллибар. Вторая аликвота затем может быть извлечена из того же образца при давлении около 5 миллибар. Затем можно оценить проницаемость путем сравнения данных, полученных в результате этих двух анализов. Другими словами, сила, необходимая для извлечения летучих веществ из образца, может помочь в определении проницаемости. Это имеет дальнейшее значение в том смысле, что обычные измерения проницаемости не могут быть выполнены для образцов обломков выбуренной породы, а, скорее, как правило, применяются к обычным образцам керна или образцам буровых кернов боковой стенки и основаны на давлении, необходимом для проталкивания флюида через кусок породы однородной формы, как правило, цилиндр. Типичные флюиды, используемые в обычных измерениях проницаемости, включают гелий и ртуть. Такие измерения проницаемости не могут быть применены к

бурению скважин, поскольку они требуют согласованного объема нетронутой породы.

[0162] Формула, которая может быть полезна для оценки проницаемости с использованием гексанов в соответствии с вышеописанными аспектами изобретения, является следующей:  $100 * (\text{гексаны}_{\text{аликвота } 2} - \text{гексаны}_{\text{аликвота } 1}) / (\text{гексаны}_{\text{аликвота } 2} + \text{гексаны}_{\text{аликвота } 1})$ . В одном аспекте эта формула используется для определения проницаемости. Значения, полученные из этого выражения, находятся в диапазоне от 100 до -100. Значение 100 указывает на то, что гексаны были получены только из аликвоты 2 при анализе 2 аликвот без анализа гексанов в аликвоте 1, и они являются наиболее проницаемыми образцами. Значение -100 указывает на то, что гексаны были получены только из аликвоты 1, и гексаны не анализировались в аликвоте 2, и это наименее проницаемые или самые плотные образцы.

[0163] Характер расчета отражает неожиданный аспект изобретения. Обычно следует ожидать, что наиболее проницаемые образцы будут иметь высокое содержание гексанов в аликвоте 1 и низкое содержание гексанов в аликвоте 2. Однако это не так. Автор изобретения неожиданно обнаружил, что в наиболее проницаемых образцах наиболее легко удаляемые гексаны теряются между временем разрушения породы буровым долотом и ее подъемом на поверхность, суспендированную в буровом растворе, до тех пор, пока образец не будет герметично закрыт в латунной трубе на буровой площадке или позже. Следовательно, наиболее проницаемые образцы демонстрируют наименьшее количество гексанов из аликвоты 1 и наибольшее количество гексанов из аликвоты 2 в типе способа, описанном в данном документе. Таким образом, образец, который имеет высокое содержание гексанов в аликвоте 1 и низкое содержание гексанов в аликвоте 2, является образцом с очень низкой проницаемостью, так что гексаны не теряются преимущественно из образца в результате измельчения посредством бурового долота и переноса на поверхность в буровом растворе во время пребывания в атмосферных условиях перед запечатыванием в контейнер, такой как латунная трубка, и проведения анализа.

[0164] Проницаемость в образцах, анализируемых в соответствии с этими аспектами изобретения, может варьироваться в зависимости от размера, формы, массы и химического средства соединения. Поэтому полезно рассмотреть диапазон проницаемостей, используя несколько анализируемых соединений или все анализируемые соединения. Гексаны могут иметь предпочтительную меру проницаемости для способа (или включения в способ), потому что в естественных условиях до анализа гексаны должны быть жидкостями. И при всех аналитических условиях, используемых при проведении анализов в соответствии с данным изобретением, гексаны должны быть газообразными. Тогда это устраняет любую возможность с мешающим кипением для проницаемости.

[0165] Как упомянуто в другом месте в данном документе, в некоторых аспектах способ в соответствии с данным изобретением включает в себя анализ наличия углеводородов. В некоторых случаях способ включает в себя анализ углеводородных молекул с короткой цепью. В других аспектах способ включает в себя анализ углеводородных молекул как с длинной, так и с короткой цепью. Например, углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>, такие как углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, например углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, могут быть уловлены и проанализированы с использованием способа криогенной ловушки, а метан может быть собран и проанализирован с использованием способов НКГ, описанных в другом месте в данном документе.

[0166] Анализ углеводородов с длинной цепью является еще одним аспектом изобретения, который отличает его от способов предшествующего уровня техники, которые обычно выполняются очень быстро и, таким образом, не способны эффективно анализировать такие материалы, поскольку такие способы не приводят в достаточной мере к высвобождению углеводородов с более длинной цепью из образцов. Если для улавливания материалов используется более длительный период времени, например, когда криогенная ловушка/насос используется в течение около 10 минут или дольше, например, около 12 минут или дольше или около 15 минут или дольше, углеводороды с относительно более длинной цепью могут быть уловлены, а затем проанализированы с помощью способа, который является еще одной отличительной характеристикой таких

способов по сравнению с предшествующим уровнем техники. Углеводороды с относительно более длинной цепью означают углеводороды, основная цепь которых состоит из шести или более атомов углерода, например семи или более атомов углерода или восьми или более атомов углерода.

[0167] В дополнительном аспекте данное изобретение включает в себя рассмотрение изменений давления при выполнении способа. Способы в соответствии с данным изобретением могут включать в себя расщепление соединений, таких как органические кислоты (например, муравьиная кислота, уголекислота или уксусная кислота), на другие соединения (например, монооксид углерода и воду в случае, например, уголекислоты или метана и диоксид углерода в случае, например, уксусной кислоты), что может привести к изменению (обычно повышению) давления в системе из-за образования таких неконденсируемых газов (монооксида углерода и метана).

[0168] В еще одном аспекте изобретения предусмотрены способы, в которых выполняются изменения влажности на образцах, особенно после того, как такие образцы подвергаются воздействию условий, в которых могут образовываться органические кислоты, такие как муравьиная кислота или уголекислота, особенно из материалов, присутствующих в образце. Например, в одном аспекте способ включает в себя воздействие на образцы условий, которые могут образовывать уголекислоту, которая может быть связана и/или может дополнительно разрушаться при таких условиях или других условиях, которые достигаются при выполнении способа, с образованием воды, причем наличие такой генерируемой воды указывает на наличие уголекислоты или образование уголекислоты и, следовательно, указывает на наличие углеводородов, связанных с нефтью, в образце (и материале). Например, подвергая обломки выбуренной породы из нефтяных скважин воздействию описанных в данном документе способов, при которых газ выделяется из обломков выбуренной породы, например, при различных степенях вакуумного давления, улавливается ловушкой с жидким азотом или подобным устройством и высвобождается из такой ловушки для масс-спектрометрического анализа, может образовываться вода, и такую

воду можно обнаружить любым обычным способом, включая способы определения влаги или влажности, которые известны в данной области техники. Обнаружение воды может, в некоторых контекстах, указывать на то, что связанные с нефтью углеводороды присутствуют в образце и материале, и, таким образом, способ может включать в себя проведение анализа изменений влажности, влаги или иное обнаружение изменений в содержании воды после применения таких способов или сил к образцу.

[0169] В другом аспекте изобретение включает в себя анализ воздействия давления в пласте путем исследования образца на воздействие давления в пласте. В таких аспектах обычно получают несколько образцов из разных зон или глубин и исследуют на предмет изменения состава флюида, что может указывать на дискретное/большое изменение гидростатического давления между различными зонами пласта (например, от зоны необычно высокого давления до зоны нормального давления или от зоны нормального давления до зоны необычно низкого давления), что может иметь отношение к тому, как материалы в пласте будут вести себя в различных условиях.

[0170] Любой из аналитических способов, описанных в данном документе, которые можно применять к анализируемым газам в способах в соответствии с данным изобретением, можно объединять, и их часто объединяют для обеспечения более полного анализа. Например, в одном аспекте способ включает в себя этап анализа анализируемого газа на наличие монооксида углерода, повышенного содержания воды и/или наличия углеводородов C5-C10. В другом приведенном в качестве примера аспекте способ включает в себя анализ анализируемого газа на наличие монооксида углерода и диоксида углерода.

[0171] Способы, описанные выше, могут быть осуществлены с применением или без применения других способов, используемых для идентификации, оценки и/или определения характеристик пластов и/или материалов в них, таких как содержание нефти в пласте. Например, в одном аспекте изобретения способы в соответствии с данным изобретением, описанные в данном документе, применяются без проведения обычного анализа жидкостного включения или

газохроматографического анализа материала или образца. Однако в другом аспекте способы в соответствии с данным изобретением могут быть выполнены в сочетании с такими другими обычными аналитическими способами, чтобы потенциально обогащать информацию, собранную о материале. Другой способ, который может быть объединен с этими способами, состоит в том, чтобы исследовать образцы на предмет данных о флуоресценции, которые могут предоставить доказательства выпотов нефти в образце.

[0172] В одном иллюстративном аспекте изобретение включает в себя объединение информации, собранной на основании проведения основных способов, описанных в данном документе, с информацией, собранной на основании анализа включения флюидов. Способы проведения анализа включений флюидов описаны в предыдущих патентах автора данного изобретения, на которые есть ссылки и которые описаны в данном документе. В одном аспекте, который может быть особенно предпочтительным в определенных контекстах, способ включает в себя выполнение анализа включений флюидов, который включает анализ захваченного включением флюида кислорода, азота или их комбинации, которые связаны с материалом. Эти неконденсируемые газы могут предоставить информацию о палеонтологической (палеоэкспонированной) поверхности материала, что может помочь, например, при разведке нефти.

[0173] В еще одном аспекте способы применяются на практике в сочетании с картированием методом гамма-каротажа, например, для идентификации типов геологических пластов, например, для идентификации песчаников и сланцев. Включение картирования методом гамма-каротажа в качестве компонента аналитического способа может определить природу материала пласта (песчаника или сланца). Размер пласта может иметь отношение к оценке того, является ли залежь материала (например, нефти) достаточной для того, чтобы быть экономически выгодной для добычи данного материала (опять же, как правило, нефти) из пласта.

[0174] В другом более общем смысле изобретение предусматривает способы анализа содержания, такого как содержания органической кислоты и/или воды, в шламах, которые

были тесно связаны с буровыми растворами, например, для выполнения картографирования зоны добычи нефти. Фактически, создание карт зоны добычи нефти является предпочтительным и особенно выгодным применением этого и других способов в соответствии с данным изобретением. Большая часть шлама на участках нефтяных скважин будет тесно связана с буровыми растворами (исключение составляет шлам, выбуренный на воздухе). Автор данного изобретения обнаружил, что такие шламы могут предоставить уникальную возможность для анализа зон бурения. Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, автор данного изобретения полагает, что граница раздела между такими шламами и буровыми растворами будет формировать физико-химические структуры, которые сохраняют содержание органической кислоты и, возможно, другое содержания, благодаря обычным различиям в pH соответствующих материалов (бурового раствора и шламов). Соответственно, способы анализа нефти и составления карт зоны добычи, включающие преимущественно использование таких материалов, являются важным аспектом данного изобретения. Способы, которые можно использовать для анализа содержания органической кислоты в таких шламах, могут быть любыми из способов, которые описаны в данном документе или которые известны в данной области техники. Что характеризует способы этого конкретного аспекта изобретения, так это то, что способ по меньшей мере частично фокусируется на шламах, которые имели такие тесные взаимодействия, тем самым, вероятно, образуя такие уникальные условия для сохранения содержания в них органических кислот. Опять же, применение способов в соответствии с данным изобретением для определения органической кислоты в таких шламах особенно полезно при картировании зон добычи. Это связано с тем, что такие органические кислоты обычно находятся в шламах, которые расположены вместе с нефтью во многих геологических пластах.

[0175] Одним из преимущественных аспектов способов в соответствии с данным изобретением, описанных в настоящем документе, является применение изобретения (такое как анализ содержания органической кислоты) с использованием образцов,

полученных из пресноводных сред (сред, в которых вода связана с большинством, по существу, со всеми, или всеми анализируемыми образцы, содержащими относительно мало соли или вообще не содержащими ее). Например, в определенных аспектах способы осуществляют с водой, содержание соли в которой составляет менее чем около 10 000 ч/млн, например, менее чем около 5 000 ч/млн, например, менее чем около 2 500 ч/млн. В этом отношении способы анализа содержания органической кислоты в соответствии с данным изобретением могут эффективно действовать в условиях, когда обычные способы скважинного каротажа не действуют из-за природы пресной (с низким содержанием соли) воды, присутствующей в таких месторождениях.

[0176] В еще одном аспекте изобретения шламы, связанные с буровым раствором, задержали или уловили воду/насыщенный минеральный раствор с месторождения, из которого были получены шламы, и способ включает в себя анализ воды/насыщенного минерального раствора, связанного с такими шламами, связанными с буровым раствором, например, в виде анализа проводимости такой воды/насыщенного минерального раствора. Опять же, большинство шламов, или обломков выбуренной породы, будут связаны с буровым раствором, если их отбирать с нефтяных буровых площадок.

[0177] Эти количества воды/насыщенного минерального раствора, как правило, невелики, и способ может включать в себя замораживание таких микроколичеств воды, а затем подвергать их воздействию подходящего способа анализа, такого как сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской флуоресценцией, электронный микрозонд и/или ионный зонд, или другого подходящего способа для анализа состава воды/насыщенного минерального раствора в воде в таких обломках выбуренной породы. Такие данные могут быть использованы петрофизиками для оценки нефтенасыщенности и водонасыщенности скважины, что в настоящее время определяется традиционными способами скважинного каротажа. Эта и другая подобная информация, которую получают из таких обломков выбуренной породы, связанных с буровым раствором, может быть использована для картирования наличия нефти или других веществ в таких образцах и, таким образом, может использоваться

в качестве другого способа для выполнения «картирования зоны добычи» в соответствии с данным изобретением. В одном аспекте способ включает в себя только анализ такого содержания насыщенного минерального раствора/воды. Эти способы могут быть особенно важны в связи с тем, что удельное сопротивление (которое сегодня успешно основано на наличии насыщенного минерального раствора в материале) в настоящее время широко используется в качестве ключевого количественного показателя содержания нефти в зонах буровых площадок и других геологических пластах.

[0178] Способы в соответствии с данным изобретением, которые включают в себя анализ летучих веществ, могут быть выполнены с любым подходящим количеством аликвот, взятых из любого подходящего количества образцов. В некоторых случаях может быть выгодно брать по одной аликвоте из каждого образца в наборе образцов. Таким образом, изобретение предусматривает способ, в котором получают подходящий образец, образец подвергается или поддается воздействию сил, которые вызывают выделение газа, содержащего анализируемое количество одного или более летучих веществ, и способ включает в себя этап захвата (например, улавливание и концентрирование) первого улавливаемого газа (такого как конденсируемый газ в системе, основанной на конденсации газа) в среде или с помощью среды в анализируемом количестве для образования аликвоты, необязательно, но обычно путем изолирования образца от аликвоты и, при необходимости, но обычно, высвобождения по меньшей мере анализируемого количества летучих веществ из ловушки или средства сбора и последующего анализа по меньшей мере одного аспекта химического состава одного или более высвобождаемых летучих веществ. Часто бывает, что «единичная аликвота» будет фактически содержать компонент конденсируемого газа (суб-аликвоту), который улавливается первой ловушкой, и компонент неконденсируемого газа (суб-аликвота), который обычно собирается отдельно и/или анализируется отдельно от суб-аликвоты конденсируемого газа.

[0179] Силами, приложенными к образцу или воздействующими на образец, могут быть любые подходящие силы, такие как силы,

которые описаны выше. В одном наборе аспектов способ включает в себя воздействие на образец давлением, составляющим по меньшей мере от 1 миллибара до менее чем 1 атмосферы, например, по меньшей мере от 1 миллибара до около 100 миллибар. Образец может подвергаться воздействию таких сил в течение любого подходящего периода времени. Особо уникальные аспекты изобретения включают в себя применение слабого вакуумного давления, например, от около 1 миллибара до около 500 миллибар, например, около 1-300 миллибар, около 1-250 миллибар, около 1-200 миллибар или около 2-200, 2-150, 2-100, 3-200, 3-250, 3-100, 5-250, 5-200, 5-100, 1-50, 2-50, 3-50 или 5-50 миллибар в течение периода менее 15 минут, например менее 10 минут, например менее чем около 9 минут, менее чем около 8,5 минуты, менее чем около 8 минут, менее чем около 7 минут, менее чем около 5 минут или даже менее чем около 3 минут, менее чем около 2 минут или менее чем около 1,5 минуты или менее чем около 1 минуты, например около 0,25-15 минут, около 0,33-12 минут, около 0,5-12 минут, около 0,33-10 минут, около 0,33-11 минут, около 0,5-11 минут, около 0,5-10 минут, около 0,65-11 минут, около 0,65-10 минут, около 0,5-7,5 минут, около 0,33-7 минут, около 0,5-5 минут, около 0,33-5 минут, около 0,75-7,5 минуты, около 0,75-5 минут или около 1-10 минут, например, около 1,5-9,5 минуты, например, около 2-9 минут, например, около 4-8,5 минуты, например, около 5-8,5 минуты, или например около 6-8,5 минуты. В качестве дополнительного или альтернативного варианта образец может подвергаться воздействию других сил, такому как воздействие на образец силы разрушения, необязательно в дополнение к одной или более другим силам, таким как вакуумное давление, вибрационная энергия или энергия излучения, такая как лазерное возбуждение, или комбинация любого или всех из них. Применение раздавливающих сил может обеспечить аспект способности подвергаться гидроразрыву для способа, в котором определяются такие показатели, как пластичность и/или твердость (например, путем разрушения гибкого контейнера, содержащего образец), как описано выше. Летучие вещества можно анализировать любым подходящим способом, обычно средствами, которые включают масс-

спектрометрический анализ. В некоторых аспектах способ может включать в себя удаление потенциально мешающих газов из среды, а в других аспектах такой этап не выполняется или не является необходимым. В некоторых случаях эти способы характеризуются тем, что образцы не нагревают до температур выше 100 °С. В некоторых аспектах способ включает в себя сбор и герметизацию образцов в скважинах по сравнению с загрузкой лабораторных образцов. Такие способы могут включать в себя сбор и анализ образцов в непосредственной близости от буровой площадки. Например, способ может включать в себя выполнение способа в пределах 200 футов, например, в пределах 100 футов, 75 футов или даже 50 футов от места, где образцы доставляются на поверхность. Способ может включать в себя передачу образцов с помощью конвейера, системы пневматических труб или другой системы на буровую площадку или даже доставку дроном в лабораторию для анализа, которая может находиться в пределах 0,5 мили, например, в пределах 0,25 мили или даже 0,1 мили от скважинной площадки.

[0180] В другом аспекте эти способы выполняются в отношении действующей скважины, такой как скважина, которая находится в процессе активного бурения, так что способ может предусматривать анализ образцов в режиме реального времени или в режиме почти реального времени. Например, в некоторых аспектах разница или время запаздывания между местом бурения (местоположением бурового долота) и местоположением образцов, на которых выполняется самый последний анализ, составляет менее чем около 50 футов, например, менее чем около 40 футов, менее чем около 30 футов, менее чем около 20 футов или менее чем около 10 футов, 7 футов, 5 футов или даже менее чем около 1 фута. Такие способы могут включать в себя фактический сбор образцов в скважинном трубопроводе и, например, передачу данных, связанных с твердостью образцов, таких как данных о разрушении или выдавливании собранных в скважине образцов, на поверхность через оптоволоконную связь, передачу вибрационных сигналов по скважинному трубопроводу и т. п. В других случаях анализ образцов на поверхности скважины все еще может обеспечить недорогую альтернативу и/или дополнение к картированию методом

гамма-каротажа, которое выполняется в настоящее время, и более быстрый анализ, чем способы рентгеновской дифракции, которые выполняются в настоящее время и которые все еще могут использоваться в качестве средства картирования материала (пласта, региона) и для управления операциями бурения/гидроразрыва пласта. Данные, собранные в результате таких операций, могут быть оцифрованы или иным образом переданы в виде данных через компьютерную систему, а затем использованы для автоматической отправки и предоставления информации лицам-операторам, например, через графический пользовательский интерфейс, что может содействовать управлению операций на буровой площадке. В некоторых аспектах способ выполняется с использованием скважины, в которой наблюдается усиленный поток бурового раствора по сравнению с текущими скоростями потока бурового раствора, чтобы обеспечить усовершенствованный анализ в режиме реального времени с помощью шлама, что может быть особенно полезно, когда анализ шлама в режиме реального времени выполняется со шламом, доставленным на поверхность.

[0181] Данные, собранные в ходе анализа, могут представлять собой любые подходящие данные, но, как описано в данном документе, благоприятно часто включают анализ уксусной кислоты, муравьиной кислоты и/или нефтенасыщенной воды, связанной с образцом. Анализ в качестве дополнительного или альтернативного варианта может включать в себя измерение количества метана, диоксида углерода и/или монооксида углерода, который выделяется из образцов или выделяется из ловушки для летучего соединения.

[0182] Учитывая переменную природу материалов, подлежащих анализу, шкала данных, которые анализируются в способах, связанных с анализом летучих соединений, может варьироваться. Это может быть верно даже в отношении данных определенного типа, поскольку условия, в которых отбирают образец, могут варьироваться. Например, что касается обломков выбуренной породы, на шкалу может влиять возраст обломков выбуренной породы, состояние обломков выбуренной породы и их хранение, а также характер материалов, содержащихся в обломках выбуренной породы. Таким образом, в одном аспекте способ может включать в

себя оценку материала либо посредством рутинных экспериментов, либо с помощью руководства, предоставляемого с помощью стандартов или аналогичных средств, таких как аппаратная калибровка, которая программируется на основании переменных (например, могут быть нанесены на карту известные нефтяные скважины аналогичного характера и использоваться в качестве калибровки для аналогичных скважин), чтобы оценить надлежащую шкалу измерения для построения графика или иного анализа данных, как проиллюстрировано в Примерах, предоставленных ниже. Тогда способ обычно включает в себя поиск указания на присутствие или отсутствие одного или более представляющих интерес соединений. Когда отбирают несколько образцов в нескольких местах, обычно создают карту или график, опять же, как показано в Примерах. В таком случае способ обычно включает ручной или автоматический поиск шаблонов для данных в выбранной(ых) шкале(ах), которая(ые) будет(ут) указывать на изменения, аномалии или «пики». В некоторых случаях изменение количества целевого вещества в шкале будет происходить от уровня «0» или уровня около 0, или от отсутствия обнаружения до обнаружения любого значения выше 0. В качестве другого примера, например, когда нефть как процентное значение от общего значения объема породы используется в качестве измерения, в некоторых контекстах (например, породы с пористостью около 8%) измерение по меньшей мере 2% будет считаться «высоким» значением нефти, а низкие значения могут быть установлены на 0,1% или ниже. При нанесении на график данных можно увидеть четкие шаблоны. Часто измерение около 15% шкалы или более (например, около 25%, около 30%, около 40%, около 50% или более) считается «пиком». Аналитический аспект особенностей летучих веществ в соответствии с данным изобретением также может включать анализ двух или более типов данных, таких как проницаемость на одной глубине и непроницаемость на другой, например, для идентификации захваченных зон нефти, которые могут быть очень полезными. В качестве дополнительного или альтернативного варианта, различные измерения, такие как нефтенасыщенная вода, могут быть объединены с другими измерениями, такими как измерения муравьиной кислоты,

уксусной кислоты и тому подобного, так что можно измерять зону добычи нефти и пласты вокруг зоны добычи, которые гидравлически сообщаются с зоной добычи, что подтверждается муравьиной кислотой, уксусной кислотой и нефтенасыщенной водой. Комбинация проницаемости и другой информации, особенно в сочетании с другими данными из традиционных средств, может обеспечить карты, которые идентифицируют одну или более зон добычи в материале/регионе. Использование данных, включающих другие углеводороды, может дополнительно объяснить природу нефти, например, присутствует ли более тяжелая или более легкая нефть (или же, имеют ли месторождения нефти и/или газа схожую или различную природу и/или можно ли рассчитывать на газ при транспортировке нефти на поверхность и т. д.), и относительные места расположения нефтяных месторождений, независимо от того, имеется ли «уплотнение» (область низкой проницаемости) вокруг нефтяного месторождения и/или мест нефтяных месторождений относительно воды и других скоплений нефти и/или воды в материале/регионе. Такие данные могут помочь определить, можно ли достичь разных зон добычи совместно или по отдельности, и при каких условиях можно достичь зоны добычи. Таким образом, например, анализ таких данных может выявить, отделено ли месторождение нефти или газа относительно других месторождений нефти в материале/регионе.

[0183] Как указано выше, различные раскрытия, относящиеся к способам изобретения, могут быть легко применены к устройствам и системам изобретения, которые также иллюстрируются в примерах, представленных ниже. Таким образом, с другой стороны, изобретение обеспечивает устройства, которые содержат (а) контейнер или камеру для приема и изоляции образцов материала и (b) компонент обнаружения, способный обнаруживать количество одного или более целевых летучих веществ, высвобождаемых из образца, при этом вещество включает монооксид углерода, уксусную кислоту, муравьиную кислоту или их комбинацию, необязательно в комбинации с углеводородами, неорганическими газами или в их комбинации. В еще одном аспекте изобретение предусматривает устройство, содержащее разрушаемый компонент или материал,

который может содержать образцы, которые при разрушении дают информацию о прочности образца (и, следовательно, материала), и систему, которая содержит такое устройство и средство для разрушения устройства (а также необязательно средство измерения данных, хранения информации, обращения к информации и т. д.). В еще одном аспекте изобретение предусматривает устройства и системы, которые могут выполнять оба анализа.

[0184] Что касается устройств, которые способны к анализу летучих веществ, устройство в соответствии с данным изобретением обычно содержит компонент подачи энергии, который способствует выделению летучих веществ из образца. Компонент подачи энергии обычно представляет собой или содержит (а) устройство или систему, генерирующую давление, (b) устройство или систему, которая способствует выделению летучих веществ посредством механических сил, тепловых сил или и того и другого, или комбинации (а) и (b). Часто устройство или система будет содержать средства (компонент, система или тому подобное) для изоляции летучих веществ, высвобождаемых из образца, окружающей среды и/или других компонентов системы или устройства, таких как один или более действующих клапанов. Устройства и системы часто включают ловушку, которая может быть неселективной или селективной ловушкой или включать ловушки обоих типов. Ловушка может быть, например, ловушкой с жидким азотом, которая способна улавливать летучие конденсируемые газы, выделяющиеся из образцов, таких как обломки выбуренной породы. Размеры таких устройств описаны в данном документе в другом месте, как и подходящие материалы, из которых такие устройства могут быть изготовлены.

[0185] Устройства для анализа летучих соединений обычно включают средства для измерения летучих веществ. Это может включать в себя, например, детектор монооксида углерода или химический детектор другого типа и в качестве дополнительного или альтернативного варианта менее специфичную систему обнаружения, такую как масс-спектрометр, примеры которой представлены в другом месте в данном документе. Там, где это выгодно, аналитические части системы могут быть дополнительно

изолированы от других частей системы, например, для обеспечения правильной работы и/или для предотвращения ложных сигналов. Устройство/система в соответствии с данным изобретением может дополнительно содержать программируемый или логический компонент данных для сбора данных, ретрансляции данных, хранения данных и т. п., что может включать в себя сигналы тревоги, средства автоматического устройства (такие как средство для управления направленностью бурения) и/или графический пользовательский интерфейс. Работа компонентов устройства/системы аналогичным образом может быть автоматизирована и/или может находиться под управлением программируемого блока или компьютерной системы.

[0186] В другом аспекте изобретение предусматривает системы или устройства для химического анализа летучих соединений в образце материала, который содержит (а) криогенную ловушку, которая может охлаждаться и храниться при температурах, при которых есть возможность улавливать целевые летучие вещества, когда такие вещества находятся в гидравлическом сообщении с ловушкой (например, температуры около  $-100$  градусов по Цельсию или ниже, например около  $-110$ , около  $-120$ , около  $-130$  градусов по Цельсию или ниже) (например, устройство/система обычно содержит охлаждающий компонент или охлаждающее средство, которое способно селективно охлаждать криогенную ловушку, которая на практике может представлять собой одну, две или более отдельных ловушек); (b) необязательно, но, как правило, компонент или систему для селективного прогрева криогенной ловушки контролируемым образом; (c) одно или более устройств или систем для приложения одной или более сил к образцам, к которым применяется система, такая как вакуумная система, предпочтительно с возможностью применять несколько уровней вакуумного давления к образцу, а в предпочтительных аспектах – возможность применять относительно низкий/слабый вакуум к образцу, например, давление, составляющее около 25–150 миллибар (например, давление, составляющее около 60–120 миллибар), к образцу; (d) компоненты для содержания летучих веществ и удержания веществ изолированными от окружающей среды, такие как корпус; (e) компоненты для селективной изоляции ловушки от

образца, так чтобы летучие соединения могли подвергаться воздействию ловушки только после охлаждения до требуемой температуры; (f) необязательный компонент для улавливания летучих веществ, которые не будут конденсироваться в ловушке, который обычно селективно изолирован от других веществ, так что неконденсируемые материалы могут анализироваться отдельно от материалов, которые конденсируются, или иным образом связываются с ловушкой и после этого высвобождаются из ловушки; (g) устройство для анализа по меньшей мере некоторых летучих веществ, высвобождающихся из ловушки, таких как масс-спектрометрическое устройство, необязательно со средствами/компонентами для селективного разрешения доступа летучих веществ к аналитическому устройству (например, с одним или более селективно открываемыми клапанами) и (h) средства или компоненты для обеспечения транспортировки по меньшей мере некоторых из летучих веществ, улавливаемых в замкнутой системе. Такая система может в качестве дополнительного или альтернативного варианта также содержать (i) компонент или средство для удаления любых неконденсируемых газов из криогенной ловушки, как и, при необходимости, без выделения любых конденсируемых летучих веществ из криогенной ловушки, если аналитический способ требует применения высокого вакуума, например в случае селективно работающей насосной системы. Системы, которые имеют средства/компоненты для анализа неконденсируемых газов/материалов, могут дополнительно содержать средства для улавливания заданного объема таких неконденсируемых материалов, такие как селективно работающие вакуумные устройства, которые могут воздействовать на такие материалы и/или компоненты/средства для селективного воздействия на такие материалы аналитической части системы, и часто средства/компоненты для транспортировки таких материалов к аналитическим компонентам системы/устройства.

[0187] Как описано выше, криогенная ловушка может быть создана путем контакта подходящей среды с криогенным веществом, таким как жидкий азот, жидкий аргон, жидкий кислород, жидкий воздух, жидкий гелий, сухой лед, суспензия сухого льда, обычный

лед, обычная ледяная суспензия водяного льда в пресной воде, обычная ледяная суспензия водяного льда в солевом растворе или любое другое естественно охлаждающее вещество, способное достичь минимальной температуры, необходимой для замораживания представляющего интерес вещества (веществ) в криогенной ловушке. Криогенное состояние в качестве дополнительного или альтернативного варианта может быть достигнуто с помощью механического замораживания или охлаждения, что может быть достигнуто с помощью устройства кельвинатора. Кельвинатор или другое криогенное устройство должно быть выполнено с возможностью достижения минимальной температуры, необходимой для замораживания представляющего интерес вещества (веществ) в криогенной ловушке.

[0188] Криогенный компонент ловушки может иметь любую подходящую конфигурацию. В одном приведенном в качестве примера варианте ловушка будет иметь такую конфигурацию, чтобы охлаждение криогенного улавливающего устройства происходило снаружи криогенной камеры, а летучие вещества прилипали к внутренней части криогенной камеры. В качестве альтернативного варианта может быть предусмотрена ловушка, в которой охлаждение криогенного устройства происходит внутри криогенной камеры, а летучие вещества прилипают к внешней части криогенной камеры.

[0189] В одном аспекте криогенная ловушка содержит один или более материалов, подходящих для криогенного улавливания, которые обычно выбираются из материалов, которые содержат один или более подходящих металлов, таких как алюминий, медь, золото, серебро, платина, палладий, нержавеющая сталь, латунь, бронза, никель, кобальт или любой другой подходящий металл, включая сплавы и/или любые подходящие комбинации таких материалов. Ловушка в качестве дополнительного или альтернативного варианта может состоять из неметаллического материала, необязательно неметаллического материала, который образует подложку для улавливания летучих веществ, такого как, например, углеродные волокна, искусственный алмаз, природные или промышленные алмазы или тонкие алмазные покрытия, стекло, керамика или любое другое подходящее неметаллическое вещество или комбинация таких

веществ, отдельно или в сочетании с одним или более металлическими веществами. Ловушка может иметь любую подходящую форму или конфигурацию, включая, например, форму, выбранную из цилиндрической, U-образной, многоугольной, сферической, воронкообразной, ребристой, спиральной и/или гроздеобразной формы или любой другой подходящей формы.

[0190] Система или устройство, содержащее криогенный компонент или систему в соответствии с такими аспектами изобретения, могут быть выполнены с возможностью анализа любого типа летучих соединений или образца(ов), связанного(ых) с летучим соединением. В то время как описание в данном документе уделяет значительное внимание экстракции летучих веществ из геологических материалов, особенно из материалов из нефтяных и газовых скважин, и, в частности, из обломков выбуренной породы из нефтяных и газовых скважин, способы в соответствии с данным изобретением могут быть выполнены, как указано в данном документе, с другими типами образцов и в другом аспекте изобретения могут даже применяться на практике с летучими жидкостями, которые не зависят от какого-либо твердого образца. Например, в одном аспекте один или более способов анализа летучих веществ в соответствии с данным изобретением, таких как описанные выше, в качестве дополнительного или альтернативного варианта применяются к жидкости, такой как один или более буровых растворов. В другом аспекте такой способ или набор способов в качестве дополнительного или альтернативного варианта применяется к газообразному веществу (например, веществу, которое в основном, преимущественно или полностью находится в газообразном состоянии при нормальных атмосферных условиях). В таких аспектах изобретения способ в соответствии с данным изобретением может включать в себя заполнение контейнера или компонента системы анализируемым газом, предоставление газу возможности вступить в контакт с ловушкой, такой как ловушка с жидким азотом, и последующее обеспечение высвобожденных посредством ловушки газов для анализа, например, с помощью масс-спектрометрии. Когда газ подается в контейнер, такой как колба, способ может включать в себя этап заполнения колбы,

необязательно герметизацию колбы и, необязательно, образование потока флюида герметичным образом между колбой и системой, так что летучие вещества в газе не теряются ни в результате высвобождения, ни в результате вступления в реакцию. В качестве альтернативного варианта газ может быть уловлен устройством, таким как шприц, и введен в систему, например систему под вакуумом, путем прохождения иглы через перегородку и тем самым высвобождении некоторых, большинства, всех или, по существу, всех компонентов шприца во впускное отверстие системы и, в конечном счете, немедленно или почти сразу после этого во впускное отверстие ловушки, а затем в аналитическое устройство (или, если ловушка не используется, непосредственно в аналитическое устройство в соответствии с такими аспектами изобретения). Еще один альтернативный аспект изобретения предусматривает способ, в котором газ, содержащий некоторые количества летучих веществ, такие как очень низкие/следовые количества летучих веществ в газе, должен обеспечивать конденсацию газообразных летучих веществ в ловушке, такой как ловушка с жидким азотом. в течение относительно более длительного периода времени, чтобы обеспечить накопление даже незначительного количества летучих веществ в ловушке. Такой процесс может быть использован для обнаружения чрезвычайно малых количеств взрывоопасных летучих веществ в воздухе или следовых количеств углеводородов и/или органических кислот в воздухе, связанных с просачиванием нефтепродуктов, или других соответствующих микроэлементов, таких как загрязнители окружающей среды. Таким образом, такой инструмент и даже многие другие устройства и системы, описанные в данном документе, могут быть полезны в качестве мобильного устройства в автомобиле, грузовике, самолете, лодке или даже ракете. Система с несколькими ловушками с жидким азотом будет обеспечивать непрерывный контроль, так как пока одна ловушка извлекает образец для анализа, другая ловушка будет анализировать ранее уловленный образец.

[0191] Системы и устройства в соответствии с данным изобретением обычно содержат устройство или средство для

введения летучих веществ из образца в систему изолированным способом. В одном предпочтительном аспекте, как проиллюстрировано в другом месте в данном документе, система содержит компоненты и/или средства для введения летучих веществ в устройство/систему посредством инъекции шприца или иглы, которая часто преимущественно содержит часть, которая прокалывает, пробивает или иным образом проходит через перегородку, которая обычно будет связана с контейнером для образцов, в котором могут содержаться образцы, предпочтительно в герметичном состоянии, так что потеря летучих веществ сводится к минимуму (например, система может содержать один или более образцов, которые герметично закрыты от впускного отверстия криогенной ловушки). Система обычно будет содержать компонент/средство для создания потока газов в криогенную ловушку, например насосы и тому подобное. К тому же система может необязательно содержать источники газа, такого как воздух или другие газы, которые могут способствовать потоку летучих веществ в системе/устройстве.

[0192] Аналитическое устройство для оценки летучих соединений в соответствии с такими аспектами изобретения обычно содержит масс-спектрометр, но в качестве дополнительного или альтернативного варианта может содержать одно или более дополнительных аналитических устройств, включая, например, газовый хроматограф; инфракрасный спектрометр; спектрометр комбинационного рассеяния или любую их комбинацию, включая несколько устройств одного типа (например, несколько масс-спектрометров); или любые другие подходящие аналитические средства и/или комбинации аналитических средств. Как описано в другом месте в данном документе, устройство/система часто будет содержать программируемые логические средства/компоненты, которые могут поставить работу устройства под автоматическое управление и собирать, фиксировать и/или передавать и/или отображать данные, полученные при выполнении способа в цифровой форме, распечатывать форму или выполнять это в других известных формах.

[0193] Комбинация вышеописанных компонентов с устройствами и системами обеспечивает несколько полезных и новых дополнительных или альтернативных аспектов изобретения. Таким образом, например, изобретение предусматривает новое и полезное устройство, которое содержит (а) устройство/компонент криогенной ловушки, который находится в гидравлическом сообщении, обычно в селективном гидравлическом сообщении, с одним или более масс-спектрометрами, обычно в конфигурации, которая обеспечивает выделение материала из криогенного устройства/компонента в компонент масс-спектрометра. Такое устройство может содержать средства/компоненты для протекания материала через систему и средства/компоненты для селективного нагрева криогенной ловушки.

[0194] В другом аспекте изобретение предусматривает устройства и системы, содержащие (а) неселективную ловушку, которая может улавливать летучие вещества в образце материалов, (b) корпус или другую оболочку, которая предотвращает потерю летучих веществ в материалах в системе (по меньшей мере в значительных количествах, таких как количества на уровне по меньшей мере 90%, по меньшей мере 95%, по меньшей мере 98% или даже 99% или более летучих веществ, связанных с образцом, после того, как образец надежно размещен в сообщении с системой), (c) аналитическое устройство, которое может обнаружить одно или более первичных и/или вторичных соединений, которые связаны с целевыми материалами, такими как нефть и/или природный газ, (d) компоненты или средства для транспортировки летучих веществ в ловушку и (e) компоненты или средства для селективного высвобождения материалов из ловушки таким образом, который позволяет определять наличие или отсутствие по меньшей мере одного, предпочтительно, по меньшей мере двух, и, как правило, 3, 4, 5 или более (например, по меньшей мере 6, по меньшей мере 7, по меньшей мере 8 или даже 10 и более) веществ из системы. Обычно такая система дополнительно включает одну или более сил, которые могут быть применены к системе для стимулирования выделения летучих веществ, таких как различные давления, которые могут раскрывать дополнительные информационные элементы, касающиеся веществ, такие как проницаемость образца, и/или будет

содержать средства/компоненты для вызывания химических реакций летучих веществ, например, путем получения воды в системе из одного или более уловленных веществ. Системы могут также содержать средства/компоненты для селективного разрушения/сжатия образцов и обеспечения связанных с ними измерений, так что в качестве дополнительного или альтернативного варианта могут предоставляться сжимаемость и связанная пластичность/твердость образца. Контейнеры для образцов, обеспечиваемые данным изобретением, также являются сами по себе новыми и полезными устройствами. Так, например, данное изобретение предусматривает контейнер для образца, содержащий селективно прокальваемую секцию, корпус, который способен содержать материалы для образцов, такие как обломки выбуренной породы, связанные с нефтяными скважинами, и который также по меньшей мере, по существу, непроницаем для выделения летучих веществ, и, необязательно, разрушаемый элемент или компонент, который позволяет приложить силы разрушения/сжатия к контейнеру известным способом, что приводит к измеримой степени сжатия контейнера, которая обеспечивает относительную информацию о твердости/пластичности материалов в контейнере. а также при необходимости способствует высвобождению летучих веществ. Необязательно и часто такой контейнер выполнен с возможностью герметичного гидравлического сообщения с одним из устройств в соответствии с данным изобретением.

#### **ПРИВЕДЕННЫЕ В КАЧЕСТВЕ ПРИМЕРА ВАРИАНТЫ РЕАЛИЗАЦИИ ИЗОБРЕТЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0195] Следующие примеры дополнительно иллюстрируют различные аспекты данного изобретения, но их не следует истолковывать в качестве каким-либо образом ограничивающих объем формулы изобретения или остальную часть раскрытия, предоставленного в данном документе.

##### ***Пример 1***

[0133] Данный пример предоставляет описание приведенного в качестве примера устройства/системы в соответствии с определенными аспектами изобретения, и он также подходит для применения нескольких описанных в данном документе способов в

соответствии с данным изобретением. Обзор приведенного в качестве примера устройства представлен на следующей фигуре (фиг. 1).

[0134] Что касается устройства/системы, проиллюстрированного выше, 1 изображает первый контейнер для образца, как описано в другом месте в данном документе. Первый контейнер 1 для образца содержит образец материала, например, обломков выбуренной породы, отобранных из нефтяной скважины. Контейнер 1 для образца в случае изображенной системы герметизирован и выполнен из непроницаемого материала. Верхняя часть любого контейнера для образца, используемого в системе, такого как первый контейнер 1 для образца, проницаема для иглы 2, которая обеспечивает пропускной канал и средство для передачи газов, выделяющихся из образца, в остальную часть системы, либо сразу после проникновения и/или после генерирования посредством приложения одной или более сил, действующих на образец.

[0135] Также проиллюстрированы второй контейнер 2 для образца и третий контейнер 3 для образца, отражая тот факт, что системы в соответствии с данным изобретением часто запускаются с многочисленными образцами в заданном цикле или нагрузке (например, по меньшей мере 5, по меньшей мере 10, по меньшей мере 15, по меньшей мере 20, по меньшей мере 25, по меньшей мере 30, по меньшей мере 35, по меньшей мере 50 или более образцов). В случае изображенной системы предусмотрено поворотное загрузочное устройство 4 для образцов, в которое загружают несколько образцов, подлежащих анализу в конкретном цикле. Также могут быть использованы другие типы автоматизации, кроме поворотного загрузочного устройства, например, картридж, содержащий множество образцов в вертикальном или горизонтальном профиле (не проиллюстрирован) или под любым углом между вертикальным и горизонтальным, который может доставлять образцы в любом положении, подходящем для анализа летучих веществ (также не проиллюстрировано). Образцы, загруженные при определенной загрузке или цикле, как правило, связаны друг с другом, например, образцы, взятые из определенного бурового участка и поддерживаемые в определенных условиях, но это не всегда так. В

некоторых вариантах реализации изобретения поворотное загрузочное устройство 4 автоматизировано для запуска после завершения анализа конкретного образца, часто оно будет управляться программируемым компьютером, который подключен к системе и управляет различными функциями, работающими в системе (и, следовательно, компонентами системы). Таким образом, например, когда анализ был полностью выполнен в первом контейнере 1 для образцов, поворотное загрузочное устройство может автоматически вращаться, помещая второй контейнер 3 для образцов в положение, посредством которого можно проникнуть через проницаемую часть этого контейнера для образца, например, посредством иглы 8. Загрузка и передача не обязательно должны быть выполнены в виде круглого поворотного загрузочного устройства, а могут быть выполнены, например, в виде конвейера или любого другого подходящего сортировочного механизма. Проникновение иглы в контейнеры для образцов также может осуществляться в автоматическом режиме или, что более типично, может управляться роботом или компьютером после выполнения определенных условий (и при условии ручного управления). Контейнеры для образцов, изображенные в данном документе, содержат боковые стенки, которые изготовлены из прочного, но разрушаемого/разборного материала, такого как латунь, относительно фиксированной толщины.

[0136] Изображенная система также содержит толкатель 5, который изготовлен из материала, который надлежащим образом составлен и выполнен с возможностью оказывать воздействие на разрушаемую боковую стенку или другую модифицируемую часть контейнера. Например, толкатель 5 может быть изготовлен из более прочного металла, такого как сталь, который может многократно использоваться для разрушения боковой стенки контейнера и, таким образом, прилагать силу разрушения к любым содержащимся в нем образцам материалов, таким как обломки выбуренной породы из нефтяных скважин. Толкатель 5 обычно соединен с поршнями 6, которые могут быть пневмопоршнями или поршнями другого подходящего типа. Поршни 6 и толкатель 5 обычно совместно образуют устройство или систему сжатия или разрушения, как

проиллюстрировано на фигуре. Поршни 6 можно использовать для направления толкателя 5 в разрушаемую часть контейнера для образца, например 1, либо по команде пользователя, в некоторых автоматических условиях, и/или по предписанию компьютеризированной системы управления. Толкатель обычно направляется поршнем или другим приводным механизмом (например, мощной пружиной) в контейнер посредством силы, которая подходит для разрушения части контейнера и обеспечения достаточной силы для разрушения материала образца, тем самым либо высвобождая летучие соединения или содействуя высвобождению таких летучих соединений в сочетании с применением других сил или энергий, таких как вакуумное давление. Система обычно содержит упорную плиту 7, которая способствует разрушению контейнера 1, обеспечивая твердую поверхность, к которой прижимается контейнер, когда толкатель 5 приводится в контакт с контейнером 1 посредством поршней 6.

[0137] Игла 8 также обычно связана с узлом иглы, который содержит соединительный блок 9, который, как изображено, соединен с выравнивающим винтом 10, который может поднимать или опускать иглу, чтобы привести к прокалыванию иглой 8 уплотнения или другой прокалываемой части контейнера 1 при зацеплении (могут также использоваться альтернативные устройства или средства для поднятия и/или опускания иглы). Зацепление может быть выполнено вручную, автоматически и/или с помощью компьютеризированного программного управления. Соединительный блок 9 содержит участок канала, через который может проходить газ, поступающий из контейнера 1 для образца через иглу 8. В изображенном варианте реализации изобретения канальная часть соединительного блока 9 сообщается с селективно зацепляемым (закрываемым/открываемым) прямоугольным клапаном 11, который контролирует прохождение потока газа из контейнера для образца/иглы/соединительного блока в другие части системы. «Сообщаться» в контексте изображенного устройства означает, что газ может протекать между камерами, элементами или устройствами, описанными как «сообщающиеся» или находящиеся «в сообщении». Первый прямоугольный клапан 11, как и другие компоненты, можно

открывать или закрывать вручную, автоматически и/или под управлением компьютера, подключенного к системе, чтобы применять на практике способы в соответствии с данным изобретением. В некоторых случаях, например, клапан закрыт, чтобы обеспечить контролируемое высвобождение газов из контейнера 1 для образца в остальную часть системы. Управление, обеспечиваемое включением этого первого прямоугольного клапана и других органов управления клапаном в изображенной системе может, например, обеспечивать выполнение различных «циклов» системы на одном образце при различных условиях, например при применении различных вакуумных давлений к образцу. Другие типы клапанов, такие как шаровые краны, встроенные клапаны или клапаны любого другого типа, которые могут удовлетворительно работать в вакуумной системе (не проиллюстрирована), могут использоваться вместо прямоугольных клапанов, которые приведены в данном документе в качестве примера и описаны в другой части данного раскрытия.

[0138] Еще два прямоугольных клапана (12 и 13) соединены с первым прямоугольным клапаном 11 и сообщаются с ним и соответственно управляют потоком сухого азота в систему и потоком газа от образца в контейнере 1 в контейнер с ловушкой с жидким азотом. Другие продувочные газы, такие как сухой воздух, аргон, кислород, гелий и другие, в качестве дополнительного или альтернативного варианта могут быть использованы в качестве продувочного газа вместо сухого азота. Подобным образом другие криогенные флюиды, такие как жидкий кислород, жидкий аргон, жидкий гелий и любые другие подходящие охлаждающие флюиды, в качестве дополнительного или альтернативного варианта могут быть использованы в качестве охлаждающих средств вместо жидкого азота, приведенного в качестве примера в данном документе и описанного в другом месте в данном документе.

[0139] Внешняя сторона прямоугольного клапана соединена с гибким вакуумным шлангом 14, который обеспечивает движение вверх и вниз узла иглы, поднимающегося и опускающегося в различные контейнеры (1, 2, 3) для образцов на поворотном загрузочном устройстве (4). Вакуумный шланг 14 также используется, чтобы позволить потоку газов создавать вакуумное давление, а также

позволить газам образца проходить дальше в систему. Манометр 15 предоставляет оператору данные об условиях давления в системе и, таким образом, обеспечивает проверку того, работает ли система, как ожидается, что важно для обеспечения достоверности экспериментов и анализов, проводимых в системе (в качестве дополнительного или альтернативного варианта могут быть использованы другие средства/устройства для измерения давления). Четвертый прямоугольный клапан 16 контролирует доступ к диффузионному насосу 16а (который обычно подключается напрямую, как проиллюстрировано), который используется для удаления газов из системы (также в качестве дополнительного или альтернативного варианта в такую систему могут быть включены альтернативные средства и устройства для закачки). Пятый прямоугольный клапан 17 обеспечивает второе управление впускным отверстием контейнера для жидкого азота. Как уже упоминалось, все эти клапаны являются управляемыми, и управление клапанами может быть выполнено с возможностью работы любым подходящим образом, чтобы реализовать различные способы в соответствии с данным изобретением.

[0140] Относительно длинная первая труба 18, которая обычно состоит из алюминия или аналогичного материала, обеспечивает связь между прямоугольным клапаном 17 и камерой 20 охлаждения жидким азотом, которая также действует как внешняя часть компонентов улавливания жидкого азота в составе системы. Вдоль трубы 18 могут быть размещены один или более нагревателей 19а и 19b, которые позволяют относительно предсказуемо подавать тепло в систему, что будет способствовать выделению газов, замороженных в ловушке с жидким азотом. Нагреватели могут быть нагревателями любого подходящего типа, включая блоки, которые излучают тепло, которые нагревают горячий воздух или которые нагревают трубу другими подходящими средствами. Как правило, нагреватели (19а и 19b) размещены на концах первой трубы 18.

[0141] Камера 20 охлаждения жидкого азота является внешней частью области замораживания ловушки с жидким азотом. В данном документе газ может вступать в контакт с компонентами системы, охлаждаемыми жидким азотом, и замерзать в ловушке. Поток жидкого азота контролируется клапаном 21 жидкого азота. Термопара 22

предоставляет пользователю возможность контролировать температуру системы и, при необходимости, может быть выполнена с возможностью отправки информации в связанную компьютерную систему, которая может управлять некоторыми функциями системы. Ловушка с жидким азотом имеет собственный регулятор 23 температуры, который помогает контролировать подачу жидкого азота. Шестой прямоугольный клапан 24 расположен на выходе из области ловушки с жидким азотом и контролирует поток газов из ловушки в остальную часть системы. Специализированный прямоугольный клапан, выпускной клапан 26, представляет собой перепускной канал с микроотверстием для анализа газа, который выделяется при нагревании ловушки с жидким азотом в результате работы нагревателей 19a и 19b. Как в целом описано выше, жидкий азот подают в эту область системы, понижая температуру до точки, в которой летучие соединения, содержащиеся в образце, могут замерзнуть в этой области ловушки. Затем применение нагревателей позволяет высвободить замороженные газы из области в остальную часть системы, включая масс-спектрометр 31.

[0142] Аппарат 25 со микроотверстием выполнен с возможностью регулирования потока неконденсируемых (неконденсирующихся) газов из ловушки 27 для неконденсируемого газа в масс-спектрометр 31. Ловушка 27 для неконденсируемого газа выполнена с возможностью сбора газов, которые не будут связываться с ловушкой с жидким азотом. Ловушка 27 для неконденсируемого газа содержит прямоугольный клапан, который позволяет селективно открывать эту часть устройства, так что газы, выделяющиеся при нагревании ловушки с жидким азотом, сохраняются отдельно от неконденсируемых газов.

[0143] Диффузионные насосы 29 и 33, работа которых может поддерживаться работой разрезающих насосов, обеспечивают контроль потока и давления в системе и управляются соответствующими клапанами 28 и 32. Часто любой другой тип или типы подходящих высоковакуумных насосов, таких как турбомолекулярные или криогенные насосы или любые другие типы высоковакуумных насосов, могут использоваться вместо случаев, когда диффузионные насосы упоминаются в любой части данного

применения. Управление с помощью ручного управления или компьютерной системы обеспечивает различные значения давления (положительного или отрицательного) во всей системе или ее части посредством работы этих насосов. Как обсуждалось выше, при работе несколько циклов системы могут быть выполнены даже на одном образце путем «вытягивания» образца посредством применения различных условий вакуумного давления, благодаря чему высвобождаются различные количества разных газов, тем самым образуя разные аликвоты из одного образца.

[0144] Доступ к масс-спектрометру 31 контролируется клапаном 30 масс-спектрометра. В системе может быть использован любой подходящий масс-спектрометр, и многие из них обсуждаются выше. Масс-спектрометр 31 выполнен с возможностью отправки информации в компьютеризированную систему (не проиллюстрирована), обычно через разъем для вывода данных (проиллюстрирован как провода, соединенные с масс-спектрометром 31), указывая на наличие целевых представляющих интерес соединений, таких как углеводороды, неорганические газы, угольная кислота, уксусная кислота или другая органическая кислота или их ожидаемые продукты распада, такие как вода или монооксид углерода.

### **Пример 2**

[0145] Данный пример демонстрирует использование способов в соответствии с данным изобретением для определения нефтенасыщенности и водонасыщенности в пласте на основании анализа обломков выбуренной породы, извлеченного из нефтяной скважины, а также анализа проницаемости, полученного путем анализа серии обломков выбуренной породы, извлеченных из скважины.

[0146] Тридцать образцов незапечатанных обломков выбуренной породы, отобранных с разных глубин в нефтяной скважине, которые хранились в открытых контейнерах в течение приблизительно трех месяцев в условиях склада летом (расчетная максимальная суточная температура около 100–130 градусов по Фаренгейту) подвергались анализу с использованием устройства, описанного в Примере 1, для получения информации, касающейся проницаемости образцов,

отобранных с разных глубин в нефтяной скважине, исходя из высвобождения целевых веществ. Обломки выбуренной породы подвергались двум циклам системы, образуя две аликвоты, основанные на применении условий давления, составляющего 50 миллибар и 5 миллибар соответственно.

[0147] Правая колонка на фиг. 2, проиллюстрированная ниже, изображает фактический график относительной проницаемости этих образцов, предоставленный с помощью двух традиционных способов определения проницаемости (например, треугольники 1, направленные вниз, являются обычными измерениями проницаемости нефтяного керна из боковой стенки; кривая 2 представляет оценки проницаемости, выполненные с помощью традиционных способов скважинного каротажа) и путем применения способа в соответствии с данным изобретением (треугольники 3, направленные вверх) к обломкам выбуренной породы с участка нефтяной скважины. Эти данные представляют собой один из первых случаев, когда информация о проницаемости с бурового участка была получена на основании анализа обломков выбуренной породы из нефтяной скважины, и данные показывают, что обломки выбуренной породы из нефтяной скважины могут предоставить информацию о проницаемости, которая хорошо коррелирует с данными, полученными значительно более дорогими традиционными способами. Данные по проницаемости были отображены либо в миллиардси, либо в относительной пропорции к другим измерениям проницаемости с использованием традиционных способов.

[0148] Другая информация, включенная в фиг. 2, представляет собой график данных каротажа бурового раствора (данных газовой хроматографии) во втором столбце слева, указывающий на наличие углеводородов C1-C5 в буровых растворах, полученных из соответствующих нанесенных на график глубин скважины (ось y).

[0149] В среднем столбце представлены графики  $S_w$ , полученные различными способами (непрерывная линия 4 представляет собой данные традиционного скважинного каротажа, а точки 5 представляют данные, добытые способами отбора кернов из боковых стенок). Треугольники 6 представляют собой данные, полученные способом в соответствии с данным изобретением, применяемым

непосредственно к обломкам выбуренной породы из скважины. Результаты демонстрируют сильную корреляцию с точки зрения  $S_w$ , в данном случае полученную непосредственно из обломков выбуренной породы, а также посредством более традиционных и часто более дорогостоящих традиционных способов. Это еще один прорывной аспект изобретения, позволяющий получать как данные о проницаемости, так и данные  $S_w$  из обломков выбуренной породы за один цикл/за одну операцию спуска-подъема и обеспечивать сравнительный анализ таких данных для разных глубин скважины по сравнению с другими традиционными способами оценки бурового участка.

[0150] Другая информация, представленная на фиг. 2, включает кривую удельного сопротивления бурового раствора, данные по выпотам нефти на обломках выбуренной породы, данные кавернометрии (измерения размеров скважины, красные пунктирные линии) и данные обычного гамма-каротажа (которые предоставляют информацию о типе материала на участке, например, сланец в сравнении с песчаником, карбонатом и т. д.) (графики в первом столбце слева). Корреляция этой информации была использована для определения зон, которые указывают на наличие нефти, как отмечено вертикальной чертой 7 слева. Водная ветвь ниже зоны добычи нефти обозначена нижней вертикальной полосой 8 слева.

[0151] Среди этих данных обычные данные по удельному сопротивлению не смогли убедительно идентифицировать наличие нефти, которое могло бы быть обнаружено способом в соответствии с данным изобретением. Это может быть связано с неспособностью данных по удельному сопротивлению различать нефть и газ, поскольку оба соединения не являются проводящими. Это одно потенциальное преимущество способов в соответствии с данным изобретением, проиллюстрированных данным примером. Зоной наиболее распространенных нефтяных включений флюидов была водная ветвь 8, а не зона 7 добычи нефти. Таким образом, использование ранее описанных способов определения включений флюидов в этой скважине также не позволило идентифицировать зоны добычи нефти, которые могли бы быть идентифицированы способами анализа обломков выбуренной породы в соответствии с данным изобретением,

тем самым также отражая преимущества способа в соответствии с данным изобретением.

### **Пример 3**

[0152] Данный пример демонстрирует идентификацию зоны добычи нефти путем применения способа в соответствии с данным изобретением в связи с обломками выбуренной породы из нефтяной скважины, которые были отобраны из участка нефтяной скважины, который не был разведан на основании применения ранее имеющихся в наличии аналитических способов.

[0153] В этом анализе было использовано пятьсот восемнадцать обломков выбуренной породы, взятых с участка нефтяной скважины и загерметизированных у скважины. Три аликвоты получали из каждого обломка выбуренной породы, используя условия давления, аналогичные описанным в примере 2, а также аликвоту после интенсивного обезвоживания образца. Измерения проницаемости были получены по разнице между аликвотами 2 и аликвотой 1 для каждого образца 1 обломков выбуренной породы. Данные анализа были нанесены на график, и фактический график этих данных проиллюстрирован на фиг. 3.

[0154] Также были получены многочисленные дополнительные данные, которые отражены на фиг. 3, такие как муравьиная кислота 2, уксусная кислота 3, нефтенасыщенная вода 4, присутствие парафинов 5 C5-C10, нафтенов 6 C6-C10, ароматических соединений 7 C6-C8 и общее количество нефти 8. Газовые компоненты: метан 9, этан и пропан, а также бутаны 10 и общий объем газа 11 также нанесены на график, а также сумма нефти и газа 12. Нефтегазосодержащие измерения были получены по сумме результатов всех трех аликвот. Качество нефтегазового продукта обозначено кривой  $C8/(C5+C6+C7+C8)$ , которая помогает дифференцировать более тяжелую нефть, расположенную на графике справа, и более легкую нефть и газ, расположенные на графике слева. Кривая GOR (соотношение газ/нефть) 14 помогает определить зоны, склонные к газу, по отношению к зонам, склонным к нефти. Кривая 15 парафинов/(парафинов+нафтенов) и кривая 16 ароматических веществ/(ароматических веществ+нафтенов) используются для оценки качества нефти и различения различных видов нефти между собой.

[0155] Эти данные отражают идентификацию дискретной зоны добычи нефти. Область 17 с низкой проницаемостью на графике отражает плотную зону, перекрывающую накопление. Ниже этой плотной зоны (зона с низкой проницаемостью, как правило, менее чем около 10 миллиарда и, как правило, менее чем около 1 миллиарда) (плотная зона, которая перекрывает зону добычи, удерживая ее от миграции материала, может считаться «уплотнением») (эти термины также поддаются общему пониманию в данной области техники), две нефтеносные зоны были определены путем оценки различных базовых данных. Верхняя зона 18 была пропущена ранее примененными традиционными способами, но была идентифицирована путем анализа шлама из нефтяной скважины с использованием способов в соответствии с данным изобретением, тогда как фактическая зона 19 добычи нефти была подтверждена применением различных способов в соответствии с данным изобретением на нефтяных скважинах.

[0156] Упрощенная интерпретация этих данных отражена на фиг. 3b, которая конкретно отражает и фокусируется на ключевых сигналах по данным по проницаемости и нефтенасыщенной воде, которые характеризуют геологический пласт (материал), изученный в этом Примере. В частности, данные по проницаемости показывают плотную зону 17 с небольшой проницаемостью выше нецелевой зоны, идентифицированной водонасыщенной водой согласно способу в соответствии с данным изобретением, используемому в этом Примере 18, а также подтверждение идентифицированной зоны с помощью других традиционных способов 19 с помощью анализа нефтенасыщенной воды.

[0157] Концепция «нефтенасыщенной воды» была разработана как часть изобретения, описанного в данном документе. «Нефтенасыщенная вода» относится к воде, которая имеет химические признаки гидравлического сообщения с нефтью. В частности, образцы, указывающие на содержание нефтенасыщенной воды, относятся к тем образцам, которые показывают относительно высокие количества индикаторных соединений муравьиной кислоты, уксусной кислоты, угольной кислоты и/или бикарбоната, часто из-за присутствия их индикаторных соединений разложения, в

частности, монооксида углерода и/или воды, или комбинации обнаружения таких первичных и вторичных показателей. Любые из этих условий могут быть объединены, как, например, способы в соответствии с данным изобретением, которые могут включать определение количества воды, одного или более других неорганических газов (например, одного или более из водорода, гелия, азота, аргона, кислорода, водорода), сульфида, карбонилсульфида, дисульфид углерода и/или диоксида серы), монооксида углерода, диоксида углерода, углекислоты, уксусной кислоты, муравьиной кислоты, метана или других углеводородов C1-C5 и/или бикарбоната, который связан с образцом/высвобожден из образца как средство определения того, связано ли то же самое с целевыми веществами, такими как нефть и/или природный газ. Условия анализа обычно должны по меньшей мере частично контролироваться, чтобы вода обеспечивала индикацию такого материала и, таким образом, связь с нефтью в геологическом пласте. Таким образом, что касается устройства/системы, такого как устройство, приведенное в качестве примера на фиг. 1 и описанное выше, вода преимущественно высвобождается из ловушки с жидким азотом при температуре, более низкой, чем обычные температуры сублимации воды в устройстве/системе, обычно около 55 градусов по Цельсию. Затем некоторое количество этой воды можно обнаружить при очень низких температурах ловушки с жидким азотом, например, около -140 градусов по Цельсию. Вода с большим количеством индикаторных соединений может считаться нефтенасыщенной водой, тогда как вода без этих индикаторных соединений не является нефтенасыщенной водой. Эту характеристику воды в пласте нельзя выполнить обычными способами, особенно в зонах с очень высокой водонасыщенностью, где обычный скважинный каротаж, по существу, не дает информацию о том, находится ли конкретная вода в связи со скоплениями коммерчески выгодной нефти и/или газа. Определение присутствия индикаторных соединений с помощью предусмотренных в данном документе аналитических способов в соответствии с данным изобретением позволяет провести это важное различие. Затем данный инструмент может быть применен к скважинам, которые не сталкиваются с

коммерчески выгодными количествами нефти и/или газа, т. е. к сухим скважинам, чтобы определить, встречаются ли такие большие коммерчески выгодные скопления нефти и газа вблизи места расположения сухой скважины, или нет. Эти анализы также могут быть выполнены на буровой площадке, и на указанные зоны близлежащей нефти и газа могут быть нацелены боковые скважины, пробуренные из начальной пилотной скважины, частично за счет затрат на бурение еще одной скважины для разведки для соседней зоны добычи в более поздний период времени.

[0158] Этот пример показывает, что данные, полученные из шлама, такие как проницаемость и нефтенасыщенная вода, могут использоваться для определения наличия нефти, а также для определения проницаемости и дискретных геологических зон, содержащих нефть, даже тех, которые пропущены другими традиционными способами.

#### **Пример 4**

[0159] Проводили анализ, как описано в Примерах 2 и 3, шлам 139, которые были загерметизированы в скважине или на более глубоком участке вертикальной пилотной нефтяной скважины, описанной в Примере 3, другие образцы были взяты с боковой линии, пробуренной в качестве бокового ствола. из пилотной скважины после оценки пилотной скважины для определения зоны глубокой добычи. Три аликвоты были проанализированы для каждого образца в условиях давления, описанных выше в Примере 3. Результаты, полученные для нефтенасыщенной воды проиллюстрированы на фиг. 4а (обозначен элемент 1).

[0160] Аномалия нефтенасыщенной воды в вертикальной пилотной скважине выявляет нефтенасыщенную зону 2 добычи, которая затем стала целью бурения и гидроразрыва бокового участка. Высокая водонасыщенность указана выше 3 и ниже 4 зоны 2 добычи нефти. Чтобы иметь возможность использовать эту информацию, чтобы помочь в определении того, на какой глубине бурить и разместить боковую зону скважины в пилотной скважине, требуется очень короткий промежуток времени анализа и интерпретации. Обычно интерпретация должна быть предоставлена в течение 24 часов после того, как вертикальная пилотная скважина

достигнет своей полной глубины. Образцы часто представляют собой воздух, отобранный обратно в лабораторию, или высокотемпературные импульсы, испускаемые машиной, если она находится достаточно близко, один или два раза в день, поэтому анализы могут насколько возможно быстро поспевать за бурением скважины.

[0161] Данные по нефтенасыщенной воде из бокового участка 5 ствола показывают, что боковая часть находилась в зоне 2 добычи нефти, пронизанной вертикальной пилотной скважиной на протяжении около 2700 футов, и это проиллюстрировано под номером 6. После бурения в зоне 6 добычи нефти на протяжении около 2700 футов боковой участок ствола бурят через зону с низкой водонасыщенностью на протяжении около 1000 футов 7. В конце бокового участка скважины был снова осуществлен вход в зону добычи нефти на протяжении 500 футов 8. Траектория 9 боковой скважины показывает, что самая глубокая часть бокового участка была в начале бокового участка скважины. Боковой участок скважины продолжали бурить, осуществляя бурение малоглубинных зон и оставаясь в зоне 6 добычи нефти до тех пор, пока скважина не стала достаточно мелкой, чтобы в боковом участке скважины больше не проводили бурение в зоне 6 добычи нефти, но чтобы дальнейшее бурение происходило выше зоны добычи нефти и в мелководной ветви 7. К концу бурения бокового участка траектория скважины опускается вниз, как проиллюстрировано в конце 9. Спуск вниз приводит к повторному вхождению ствола скважины в зону добычи нефти под номером 8, как проиллюстрировано кривой 5 нефтенасыщенной воды.

[0162] Упрощенное/схематичное представление некоторых элементов этих данных представлено на фиг. 4b. В частности, вертикальные зоны воды 3, нефти 2 и зоны воды 4 нанесены на график, причем нефтенасыщенная вода 15 вдоль участка 9 скважины определяет боковые зоны нефти 6, воды 7 и нефти 8. Это отражает способность способов в соответствии с данным изобретением применяться к скважинам, которые имеют как вертикальные, так и боковые характеристики, и предоставлять «карты» данных в обоих направлениях, даже в одной скважине или зоне.

[0163] Данный пример демонстрирует, что способы в соответствии с данным изобретением могут обеспечивать сбор данных в реальном времени на месте бурения бокового ствола, так что эти данные в реальном времени могут использоваться, чтобы помочь «направить» (ориентировать, регулировать) направление бокового участка, чтобы удерживать ствол скважины в зоне добычи нефти или в непосредственной близости от зоны добычи нефти.

#### **Пример 5**

[0164] Данный пример демонстрирует применение способа в соответствии с данным изобретением для различения зон добычи нефти и газовых зон в месторождении.

[0165] В данном Примере герметизированные образцы 205 шлама из нефтяных скважин подвергали анализу, как описано выше. Три аликвоты были получены из каждого образца при дискретных давлениях (25 миллибар, 1 миллибар и 0,1 миллибара).

[0166] SW рассчитывали по обычным петрофизическим данным, указывающим на присутствие углеводородов в геологическом пласте в месторождении. Однако SW не может различить залежи воды и газа, как обсуждалось выше.

[0167] Результаты различных данных, полученных путем выполнения способа, такие как информация об уксусной кислоте и муравьиной кислоте, представлены на графике на фиг. 5. Упрощенная интерпретация этих данных проиллюстрирована на фиг. 5B с использованием той же схемы нумерации, что и на фиг. 5.

[0168] Оценка объекта после бурения показала, что анализируемая скважина в этом Примере являлась газовой скважиной и как таковая была неэкономичной и была заброшена. Обычные скважинные каротажи указывали на большую зону 1 добычи толщиной в несколько сотен метров (несколько сотен футов), перекрывающую 2 и проходящую под 3 с пластами с высокой водонасыщенностью. Скважина была перфорирована и испытана примерно на средней глубине зоны добычи. Из скважины выходил газ. В то время оператор покинул скважину, думая, что зона добычи полностью состояла из газа.

[0169] Однако анализы с использованием способов в соответствии с данным изобретением указывают, что нижние 200

футов зоны добычи должны представлять собой нефть 7. Это определение было основано на высоких общем откликах 4 по общему объему нефти, высоких откликах 5 по уксусной и муравьиной кислоте и нефтенасыщенной воде 6. Оставшаяся зона добычи над зоной добычи нефти является газом 8, как было проверено. Над газом находятся пласты 9 с высокой водонасыщенностью, а ниже зоны добычи нефти – пласты 10 с высокой нефтенасыщенностью.

[0170] Данные, показанные на фиг. 5 и 5В, показывают, что данные, полученные со шламов с использованием способов в соответствии с данным изобретением, могут различать зоны добычи нефти и газа, что имеет важное значение с экономической точки зрения.

[0171] Данные, показанные выше, демонстрируют, что добытые со шлама данные, полученные с использованием способов в соответствии с данным изобретением, могут различать залежи нефти и газа, а также могут подтверждать обычную информацию анализа кернов. Поскольку обычный анализ кернов значительно дороже и требует больше времени, чем анализ шламов в соответствии с данным изобретением, это обеспечивает еще одно важное преимущество способов в соответствии с данным изобретением.

#### **Пример 6**

[0172] Способы в соответствии с данным изобретением могут быть применены к большим региональным зонам или скважинам, которые охватывают большие региональные зоны, чтобы обеспечить участки целых месторождений, областей или скважин в интервалах между областями. Идентификация уксусной кислоты и/или муравьиной кислоты и/или нефтенасыщенной воды в шламах может указывать на то, что, хотя рассматриваемая скважина является «сухой скважиной» (скважиной, не дающей заметных количеств нефти или газа), тем не менее, скважина находится поблизости от месторождения. Затем эти данные могут быть использованы в качестве средства для направления разведки на участке скважины в разрезе бокового бурения или бурения новых близлежащих скважин. Простая, упрощенная версия графика данных, которые были бы получены при выполнении такого анализа, показана на фиг. 6.

[0173] Более конкретно, на фиг. 6 представлено упрощенное двумерное изображение большого традиционного газового месторождения. Проницаемая пластовая порода песчаника претерпела деформацию, чтобы иметь структуру, подходящую для улавливания нефти 1. Песчаный коллектор 1 перекрыт сланцем с низкой проницаемостью 2, который выступает в качестве уплотнения. Газ проник в песчаный коллектор 1 из более глубокого источника и теперь заполняет песчаник вплоть до контакта газ-вода (ГВК) 3. Песчаник, более мелкий, чем ГВК, заполнен газом. Поры в песчанике, которые глубже, чем в ГВК, заполнены водой. Муравьиная и уксусная кислоты встречаются в нефтях и влажных газах и могут выделяться из газовой и нефтяной фаз в водную фазу. Эти легкие карбоновые кислоты смешиваются с водой. Аспектом данного изобретения является осознание того, что измерение больших количеств этих кислот в пластовых водах в заполненных водой пластах проницаемого коллектора указывает на непосредственную близость к крупным экономически выгодным зонам добычи в обычных зонах добычи нефти и газа. В нетрадиционных пластах с очень ограниченной проницаемостью нефть и газ сосуществуют в тесном контакте с большими количествами пластовой воды, и часто в этих случаях близость к зоне добычи, указывает, что кислоты присутствуют в больших количествах в самой зоне добычи. Это имеет место в предшествующих Примерах. Однако в этом традиционном примере с высокой проницаемостью газ и вода способны разделяться на отдельные зоны, что контролируется гравитационным разделением.

#### **Пример 7**

[0174] В данном Примере представлены результаты анализа, выполненного с влажными пластовыми песчаниками непосредственно под двумя небольшими локальными зонами добычи нефти, а также с двумя влажными песчаниками, которые уходят вниз из гигантского газового коллектора, как проиллюстрировано на фиг. 7. Диаграмма каротажа удельного сопротивления показывает две небольшие неэкономичные зоны 2 и 3 добычи в этой скважине. Пять прямоугольных рамок, 4а-4е, являются основными песчаными массами в этой скважине, как указано на диаграмме гамма-каротажа.

Остальные изображенные в данном документе пласты – это сланцы. Песчаники 4а и 4е имеют небольшие нефтяные ветви в верхней части песчаников и насыщены водой ниже уровня нефти. Песчаники 4с и 4д являются влажными, но они непрерывны с песчаниками коллектора и доходят до гигантского газового месторождения вверх по пласту. Песчаник 4б является влажным и не имеет зоны добычи вверх по пласту. Информация об уксусной кислоте отображена на графике в зависимости от каротажа удельного сопротивления. Эти данные предоставляют не только информацию о наличии зон добычи нефти, но и сопоставляют их с характером материала, а также отражают, где в месторождении будет обеспечена наилучшая экономически выгодная добыча.

[0175] Может быть выгодно связать способы и результаты данного Примера с раскрытиями в Примере 6 и на фиг. 6, так как материал из этого Примера включает плотный заполненный водой песчаник, имеющий удельное сопротивление по горизонтали и расположенный на расстоянии около половины мили в поперечном направлении и 500 футов по глубине погружения по направлению к большому газовому месторождению 1, из которого осуществляют добычу через пласт того песчаника. Между газовым месторождением и этой сухой скважиной нет уплотнений. Песчаник, который является источником/причиной сухой скважины, находится в хорошем проницаемом сообщении с тем же песчаным пластом в гигантском скоплении газа, как проиллюстрировано на фиг. 6.

[0176] Хотя этот песчаник полностью заполнен водой и демонстрирует низкое удельное сопротивление в этом месте, вся основная масса песчаника демонстрирует высокое содержание уксусной кислоты, что, согласно аспекту изобретения, указывает на близость к гигантскому соседнему газовому месторождению 1 в соответствии с фиг. 7. Если бы эта скважина была пробурена до того, как было открыто близлежащее гигантское месторождение, обычные каротажные и другие виды традиционных анализов, которые раньше могли обычно применяться к этим образцам, не обнаружили бы никаких признаков того, что эта скважина находится в непосредственной близости к гигантскому газовому месторождению. Тем не менее, высокие аномалии 1 уксусной кислоты в этих влажных

песчаниках 4с и 4d являются уникальным признаком существования большого скопления нефти поблизости. Эти данные будут основательно поддерживать дальнейшие исследования в этой зоне.

[0177] На фиг. 7 проиллюстрирован другой песчаник, который является влажным и не содержит зону 4b добычи. Содержания уксусной кислоты в песчанике 4b аналогичны окружающим сланцам над и под ним. Из других скважин, пробуренных в этой зоне, было исследовано, что песчаник 4b не заполнен газом или нефтью, попадающими в это место. Низкое содержание уксусной кислоты в песчанике 4b относительно явно более высоких концентраций уксусной кислоты в зонах 4с и 4d обеспечивает локальную калибровку, которая указывает на важность уксусной кислоты в песчаниках 4с и 4d с точки зрения анализа характеристик материала/пласта.

[0178] Есть еще два песчаника 4а и 4е, которые, как показывает диаграмма каротажа удельного сопротивления, имеют небольшие зоны добычи в верхней части каждого песчаника. В каждом из этих песчаников с небольшими зонами 4а и 4е добычи видны аномалии 5а уксусной кислоты для песчаников 4а и 4е в отношении песчаника 4е. Очень интересный аспект аномалий 5а и 5е уксусной кислоты заключается в том, что они также встречаются только в верхней части каждого песчаника. Аномалия уксусной кислоты в случае песчаников 4с и 4d высока для всей песчаной залежи. Это ситуация, которая ожидалась для песчаника, такого как песчаник, изображенный на фиг. 6, где вся песчаная залежь заполнена нефтью или газом вверх по пласту. Диффузия и поток флюидов в геологических пластах, как правило, намного слабее вдоль пласта, чем через пласт. Следовательно, тот факт, что во всех песчаниках 4с и 4d наблюдается высокое содержание уксусной кислоты, указывает на то, что эти песчаники полностью заполнены на некотором расстоянии, и это так и есть. С другой стороны, то, что песчаники 4а и 4е демонстрируют аномалии уксусной кислоты только в верхней части песчаников, свидетельствует о том, что это небольшое месторождение нефти только локального масштаба и может представлять меньший или даже недостаточный экономический интерес в отношении бурения. Уксусная кислота наблюдается только

в непосредственной близости от небольших нефтяных столбов, которые на диаграмме каротажа удельного сопротивления обозначены как 5а и 6а. Большая часть каждого песчаника 4а и 4е лишена какой-либо аномалии уксусной кислоты, как показано нижними частями каждого из песчаников 5b и 6b.

[0179] Эти данные отражают, что аспектом изобретения является использование данных об уксусной кислоте, полученных из геологических пластов, для классификации анализируемых песчаников. Песчаник 4b не демонстрирует увеличения уксусной кислоты относительно сланцев непосредственно над и под ним, и поэтому песчаник 4b был определен как бесперспективный, и данные из окружающих скважин подтверждают эту интерпретацию. Есть только очень локализованные аномалии уксусной кислоты в верхней части песчаников 4а и 4е, и эти данные показывают, что эти аномалии уксусной кислоты 5а и 6а носят локальный характер и не указывают на близкую экономически значимую зону добычи. С другой стороны, вся масса песчаников 4с и 4d демонстрирует высокое содержание уксусной кислоты. Хотя величина аномалии в песчанике 4а выше, чем в песчаниках 4с и 4d, тот факт, что аномалии в песчаниках 4с и 4d охватывают весь песчаник, тогда как аномалии в песчаниках 4а и 4е охватывают только верхнюю часть песчаников, указывает на то, что аномалии в песчаниках 4с и 4d связаны с/указывают на большие и, вероятно, экономически значимые зоны добычи, в отличие от последствий, обусловленных более ограниченными аномалиями в песчаниках 4а и 4е. Таким образом, данный пример демонстрирует, как изобретательские способы в соответствии с данным изобретением могут использоваться для «картирования» или характеристики всей геологической структуры или региона в отношении близости к зонам добычи нефти в данной структуре/регионе.

#### **Пример 8**

[0180] Графики были получены при использовании способов, описанных выше, для участка с «сухим газом» и участка с «влажным газом». Результаты этих анализов проиллюстрированы на фиг. 8А и 8В. Упрощенная интерпретация этих данных показана на фиг. 8С. Данный анализ отражает способность способов в соответствии с

данным изобретением различать природу различных целевых участков.

[0181] На фиг. 8а в аномалии сухого газа в глубине скважины преобладают метан 1, этан 2 и пропан 3. Высшие жидкие углеводороды, по существу, отсутствуют, за исключением следового количества бензола 4, которое едва заметно. Кривая 5 показывает общее количество этана, которое будет получено за счет стандартного бокового бурения длиной около 4500 футов и с радиусом добычи около 50 футов. Аналитик может рассчитать это число, так как может быть определено количество наномолей анализируемых газов, поскольку результаты количественные и соответствуют аналитическим стандартам, а объем анализируемого образца остается неизменным, составляя 400 микролитров породы для каждого образца. Результат, показанный в виде кривой 5, является просто результатом масштабирования данных для определения того, сколько этана по объему эквивалентны аналитическим результатам для цилиндрического объема породы длиной 4500 футов с радиусом 50 футов.

[0182] Фиг. 8В приведена в виде графика в том же масштабе, что и фиг. 8А. Как проиллюстрировано, в данном случае намного меньше метана 1, этана 2 и пропана 3. Кроме того, данные отражают, что содержание жидких углеводородов намного больше, чем видно из данных на фиг. 8А. Парафины С4-С8 показаны как 4-8, нафтены С6-С8 показаны как 9-11, а ароматические соединения С6-С8 показаны как 12-14. Участок, показывающий прогнозируемую добычу этана 15, незначителен по сравнению с тем же участком 5 на фиг. 8А, нанесенным на график в том же масштабе. Однако прогнозируемая добыча жидкостей в соответствии с фиг. 8В намного выше, чем в соответствии с фиг. 8А. На фиг. 8А и 8В изображены нетрадиционные скважины, в которых исходная порода также является пластом после гидравлического разрыва. Исходная порода в скважине, проиллюстрированной на фиг. 8А, находилась на гораздо больших глубинах и, таким образом, генерировала гораздо более сухой газ, чем исходная порода в скважине, проиллюстрированной на фиг. 8В. Таким образом, составы газов, полученные в результате этих анализов, предоставляют информацию

об истории образования целевых пластов, которая является важной информацией при разведке нефти как для традиционных, так и для нетрадиционных залежей.

[0183] Данная ситуация проиллюстрирована на упрощенных схемах на фиг. 8С. Более сухой газ, обозначенный как 1, получают из исходной породы, которая испытывает гораздо более высокие температуры в течение гораздо более длительных периодов времени, чем более влажный газ, обозначенный как 2.

[0184] Эти данные могут быть использованы для решения большого количества геологических задач, особенно в сочетании с другой информацией из различных источников.

[0185] Анализ может быть и часто будет применяться к углеводородам относительно больших размеров, таким как углеводороды вплоть до C10, но данные C9 и C10, полученные в этой работе, были для ясности опущены на фиг. 8а и 8b. Поскольку фиг. 8А и 8В изображены в одинаковых масштабах, очевидно, что газ из скважины, проиллюстрированной на фиг. 8А, намного суше, чем газ из скважины, изображенной на фиг. 8В. Этот Пример отражает несколько аспектов изобретения – от разработки стандартов до использования таких стандартов или, в более общем смысле, сравнения данных с нескольких скважинных площадок для характеристики многоскважинной географической/геологической зоны.

### ***Пример 9***

[0186] Способы в соответствии с данным изобретением могут быть применены для составления карты областей, как отмечено в другом месте в данном документе. Иллюстрация концепции приведена на фиг. 9. На фиг. 9 представлен пример того, как концептуально будет выглядеть результат такого картирования зон нефтяных скважин, с указанием областей с высокими показателями 1 и/или другой информацией, такой как пористость, которую можно использовать для составления карт благоприятных буровых участков, а также для прогнозирования других менее перспективных участков по сравнению с зонами с низкими показателями 2 наличия нефти или зонами с низкой близостью к показаниям зон добычи, или другими признаками на основании данных, которые могут

свидетельствовать о высокой или низкой вероятности обнаружения нефти и/или газа.

**Пример 10**

[0187] В этом примере данные собирали способом, аналогичным протоколам, описанным в Примерах 2-4. Данные, полученные в результате этого анализа, проиллюстрированы на фиг. 10, а интерпретация данных представлена на фиг. 10А.

[0188] Скважина, изображенная на фиг. 10, была пробурена на большую глубину, и не было затрачено усилий на поиск зон добычи в более мелкой части скважины, изображенной на фиг. 10. Однако анализ образцов, проиллюстрированных на фиг. 10, выявил 600-футовый нефтяной столб, который характеризуется водой с высоким содержанием нефти 1, а также муравьиной и уксусной кислоты 2. Как обсуждалось выше, в нетрадиционных коллекторах, имеющих очень низкую проницаемость, один или более индикаторов близости к зоне добычи, например муравьиная и уксусная кислоты, могут определить границы зоны добычи настолько, насколько вода и нефть сосуществуют в одних и тех же пластах в нетрадиционном пласте, и не следует делать разделение на отдельные зоны добычи нефти по сравнению с водяными ветками, как это происходит в условиях гораздо более проницаемого традиционного коллектора.

[0189] 600-футовый нефтяной столб, обнаруженный по нефтенасыщенной воде 1 и органическим кислотам 2, на самом деле представляет собой два скопления нефти, которые наложены друг на друга. Анализ данных позволяет различать эти два скопления нефти как имеющие разные химические составы с использованием кривых 3 парафинов/ (парафинов+нафтенов) и ароматических соединений/ (ароматических соединений+нафтенов) с относительно низкими значениями для обоих этих соотношений в верхних 400 футах зоны 3 добычи, которые были определены с помощью нефтенасыщенной воды 1 и органических кислот 2. Тем не менее, данные 4 показывают высокие значения для обоих этих соотношений для самых глубоких 200 футов этой зоны добычи. Данные показывают специалистам в данной области техники, что нефть в верхней зоне 3 тяжелее, чем нефть в нижней зоне 4. Это несколько необычно, как будто это обычная нефтегазовая система коллекторов, так как

в этих системах нефть и газ стратифицируются под действием силы тяжести в зависимости от плотности, то есть в обычных коллекторах нефть обычно стратифицируется так, что более легкая нефть находится над более тяжелой нефтью. Однако это не является тенденцией, которая имеет особое значение для нетрадиционных коллекторов с исчезающе малой проницаемостью. В этом случае данные, полученные способом в соответствии с данным изобретением, указывают на то, что коллектор 3 представляет собой плотный карбонат, в который нефть и газ проникли из определенной исходной породы, которая пространственно удалена от коллектора. В отличие от этого, коллектор 4 представляет собой богатый органическими сланцами источник нефти, которую он содержит, и коллектор для нефти. Нетрадиционная нефть из исходных пород имеет тенденцию быть легче, чем мигрировавшая нефть. Мигрировавшая нефть имеет тенденцию терять более легкие углеводороды во время вытеснения из исходной породы, то есть при первичной миграции и поступлении в пласт, то есть при вторичной миграции, и во время пребывания нефти в коллекторе. Поскольку плотные сланцы могут быть как источником, так и коллектором, нефть в плотных сланцах не теряет свои более летучие компоненты во время миграции и, находясь в коллекторе, она, следовательно, обычно легче, чем обычная нефть. Следовательно, разумно сделать вывод, что вышележащая нефть 3 в плотном известняке тяжелее, чем нижележащая нефть в плотном сланце с высоким содержанием органических веществ.

[0190] С точки зрения добычи, коллектор 3 и коллектор 4 необходимо будет производить как отдельные резервуары. Коллекторы 3 и 4 не сообщаются друг с другом. Из них будут добывать разные виды нефти. И различные аспекты коллектора, такие как давление флюида, будут разными. Это отражает полезный элемент изобретения в идентификации и характеристике отдельных зон добычи с отдельными характеристиками.

[0191] На фиг. 10А иллюстрирует другие аспекты этого примера. Кривая 1 слева – это кривая удельного сопротивления, которая указывает на 600-футовый нефтяной столб, перекрытый и перекрытый водой, как проиллюстрировано в журнале типа продукта

2. проиллюстрировано, что 600-футовый нефтяной столб 1 разделен на коллектор с более тяжелой нефтью толщиной 400 футов и коллектор 4 с более легкой нефтью толщиной более 200 футов. Различие между неглубоким коллектором 3 с тяжелой нефтью и более глубоким резервуаром 4 с более легкой нефтью основано на кривой 5 соотношения парафинов/нафтенос и кривой 6 соотношения ароматических соединений/нафтенос.

[0192] Результаты этого анализа демонстрируют, что способы в соответствии с данным изобретением, приведенные в качестве примера в данном документе, могут идентифицировать две отдельные зоны добычи нефти, и дополнительно демонстрируют, что способы анализа разреза в соответствии с данным изобретением могут использоваться для различения различных типов зон добычи нефти в скважинный участок, который в противном случае можно было бы спутать друг с другом на основании других способов анализа.

#### **Пример 11**

[0193] Способы в соответствии с данным изобретением могут быть выполнены для демонстрации различных зон добычи нефти на буровой площадке из-за наличия различных профилей углеводородов, присутствующих на соответствующих площадках. В этом отношении способы в соответствии с данным изобретением могут быть использованы для идентификации разделенных и дискретных участков нефтяной зоны. Отражение этой концепции представлено на фиг. 11.

[0194] Как проиллюстрировано на фиг. 11, скважина А1 и скважина В2 являются нефтяными скважинами, пробуренными в аналогичных геологических условиях. Зона добычи нефти в скважине А 3 - это нефть, содержащая большое количество парафинов и ароматических соединений, но с низким содержанием нафтенос. Зона добычи нефти в скважине В 4 содержит нефть с высоким содержанием парафинов и ароматических соединений, а также с высоким содержанием нафтенос. Нефть в коллекторе 3 будет отличаться от нефти в коллекторе 4. Документирование разницы с использованием данных, полученных описанными в данном документе способами изобретения, позволит специалистам в области разведки нефти рассмотреть различные сценарии для учета этой наблюдаемой разницы. Кроме того, знание того, что две разные нефти

встречаются в одной зоне, снижает риск разведки в этой зоне, поскольку вероятность обнаружения нефти увеличивается, если существует более одного источника нефти, который может наполнять коллекторы в разведываемой зоне.

### **Пример 12**

[0195] Данный Пример обеспечивает иллюстрацию способа для измерения многих из вышеописанных параметров, связанных с образцом для характеристики материала в устройстве бурового участка согласно определенным аспектам изобретения, причем способ в соответствии с данным изобретением, включает использование устройства происходит во время бурения скважины с такой скоростью, чтобы данные были получены как можно быстрее, чтобы эти данные могли быть использованы для «управления» скважиной в режиме, близком к «реальному времени» (это ожидается что часто может быть «ответвление» около 10-100 футов, например около 20-60 футов, от места активного бурения и самого последнего местоположения анализа данных, просто учитывая логистику операций на скважине, такую как ограничения, которые могут возлагаться на буровое долото, мешающие помехи и перемещение и т. д.). Аспекты изобретения, такие как устройство и способ, представленные в данном документе, могут быть выгодны для оптимального размещения боковых скважин, также известных как горизонтальные скважины.

[0196] Устройство для быстрого способа определения способности подвергаться гидроразрыву на участке скважины изображено на фиг. 12. Что касается устройства на фиг. 12, 1 изображает сброс бурового раствора и шлама из линии потока в брюшную полость обычной нефтяной скважины. Многоуровневый разборной контейнер 2 расположен таким образом, что часть выгрузки и шлама должна проходить через него. Сито 4 расположено в нижней части многоуровневого разборного контейнера 2, который позволяет буровому раствору выходить из многоуровневого разборного контейнера 2, но сохраняет шламы 3 внутри контейнера. Пневмопоршень 5 расположен снаружи от бурового раствора и выгрузку 1. Пневмопоршень 5 передает однонаправленную силу для разрушения шлама 3 через удлиненный стержень 6. Вращающееся

устройство 7, обычно приводимое в действие давлением воздуха, вращает сито 4, используя стержень 8, от разборного контейнера 2 для выгрузки материала из шламов 3 после их разрушения. Сито 4 отводится от многоразового разборного контейнера 2 на достаточное количество времени, чтобы можно было извлечь из него многократные разрушаемые шламы 3 из многоразовой разборной камеры 2, очистив их от энергичного потока бурового раствора и шламов 1. Устройство 7 может быть другим воздушным поршнем, который перемещает сито в боковом направлении из-под многоразового разборного контейнера 2 вместо вращающегося устройства.

[0197] Вид сверху показывает, что многоразовый складной контейнер 2 состоит из двух частей. Часть 9 имеет U-образную форму в поперечном сечении с двумя прямыми углами. Четвертая стенка многоразового складного контейнера представляет собой плиту 10, которая не имеет прочного соединения с частью 9 контейнера. После заполнения многоразового складного контейнера 9 и 2 шламами 3 из бурового раствора и выгрузки 1 шлама измельчают, активируя пневмопоршень 1, прижимая их, передавая силу через стержень 11, к плите 10. Способность шламов подвергаться гидроразрыву определяется путем измерения и регистрации того, насколько стержень 11 выдвинут из пневмопоршня 12. Скорость и текучесть движения разрушения шламов 3 также могут фиксироваться, как и любое восстановление разрушающего узла после ослабления силы на пневмопоршне 12. Эти параметры могут помочь в более полном описании механических свойств обломков выбуренной породы, включая коэффициент Пуассона и модуль Юнга. Эти параметры, наряду со способностью подвергаться гидроразрыву, могут быть важны и полезны для управления боковым участком, чтобы он оставался в породах с оптимальной механической прочностью, и для определения наилучшего способа прохождения бокового участка через этапы гидроразрыва и добычи нефти.

#### **СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНЫХ АСПЕКТОВ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0198] Ниже приведен неограничивающий перечень определенных аспектов изобретения, которые могут предоставить дополнительную

помощь и руководство для понимания уникальных признаков и преимуществ, которые обеспечивает данное изобретение.

[0199] Первый набор аспектов относится к способам, в которых из образца получают множество аликвот и анализируют летучие вещества в таких аликвотах:

1. Способ анализа летучих веществ в материале, включающий:

a. Получение анализируемого образца материала;

b. Воздействие на образец одной или более силами, чтобы высвободить первый газ, содержащий анализируемое количество одного или более летучих веществ;

c. Улавливание и концентрирование первого газа в среде или со средой в анализируемом количестве для получения аликвоты;

d. Выделение аликвоты из образца;

e. Высвобождение летучих веществ из аликвоты в виде выделенных газов в предсказуемой последовательности;

f. Анализ химического состава летучего вещества, по меньшей мере одного из летучих веществ для получения анализа аликвоты;

g. Выполнение, по меньшей мере еще одного цикла анализа, включающего повторение этапов b-f способа, по меньшей мере одного дополнительного периода времени, в котором для каждого повторения приложенная конкретная сила отличается от силы, ранее приложенной к образцу; и

h. Анализирование всех анализов для предоставления информации о материале.

2. Способ по аспекту 1, отличающийся тем, что одна или более сил включают в себя воздействие на образец удельным давлением без механического разрушения, например разрушения.

3. Способ по аспекту 2, отличающийся тем, что образец первоначально подвергают определенному давлению, при котором он был герметизирован в своем контейнере, так что не теряются незапечатанные летучие вещества. Это обычно выполняется при давлении 1-100 миллибар, например 2-80 миллибар, например, около 3-75 миллибар.

4. Способ по любому из аспектов 1-3, отличающийся тем, что образец подвергают воздействию определенного давления и температуры, при которых он был первоначально получен.

5. Способ по любому из аспектов 4, отличающийся тем, что способ подвергает образец воздействию различных давлений без механического разрушения.

6. Способ по любому из аспектов 1-5, отличающийся тем, что анализ химического состава летучих веществ включает воздействие на летучие веществ посредством масс-спектрометрии.

7. Способ по любому из аспектов 1-6, отличающийся тем, что анализ предоставляет информацию, касающуюся количества одного или более летучих соединений в материале.

8. Способ по любому из аспектов 1-7, отличающийся тем, что этап h способа (этап анализа) включает сравнение, по меньшей мере некоторых анализов с одним или более стандартами.

9. Способ по любому из аспектов 1-8, отличающийся тем, что сила включает дегидратацию образца перед разрушением, приложение механического давления к образцу, механическое разрушение части или всего образца, воздействие на образец посредством химической реакции или комбинацию любой из них.

10. Способ по любому одному из аспектов 1-9, отличающийся тем, что способ дополнительно включает воздействие на образец двумя или более различными давлениями, необязательно, для генерирования двух или более аликвот.

11. Способ по любому из аспектов 1-10, отличающийся тем, что летучие вещества включают углеводороды C1-C20.

12. Способ по любому из аспектов 1-11, отличающийся тем, что этап улавливания включает воздействие на газ неселективной ловушкой.

13. Способ по любому из аспектов 1-12, отличающийся тем, что этап улавливания включает криогенный захват газа.

14. Способ по аспекту 13, отличающийся тем, что этап улавливания включает воздействие на газ температурой ниже около  $-50$  °C.

15. Способ по аспекту 14, отличающийся тем, что способ включает контакт газа с материалом, охлажденным в результате контакта с жидким азотом.

16. Способ по любому из аспектов 1-15, отличающийся тем, что летучие вещества включают углеводороды C1-C10.

17. Способ по любому из аспектов 3–16, отличающийся тем, что давление представляет собой либо положительное давление атмосферного давления, превышающее атмосферное давление, либо уровень вакуума ниже атмосферного, но больше  $3 \times 10^{-4}$  миллибар.

18. Способ по аспекту 17, отличающийся тем, что давление, приложенное к образцу, превышает  $1 \times 10^{-3}$  миллибар.

19. Способ по аспекту 18, отличающийся тем, что давление, приложенное к образцу, превышает  $25 \times 10^{-3}$  миллибар.

20. Способ по аспекту 19, отличающийся тем, что давление, приложенное к образцу, превышает  $1 \times 10^{-2}$  миллибар.

21. Способ по любому из аспектов 3–20, отличающийся тем, что способ включает воздействие на образец давлением от 1 до 100 миллибар.

22. Способ по любому из аспектов 1–21, отличающийся тем, что образец представляет собой породу, которая не содержит недавних включений флюидов, которые могли бы уловить недавние флюиды, такие как современная нефть и/или газ.

23. Способ по аспекту 22, отличающийся тем, что образец не претерпел значительного диагенеза в погребении.

24. Способ по любому из аспектов 1–23, отличающийся тем, что способ включает удаление потенциально мешающих газов из контакта со средой перед анализом газов, выделяемых из аликвоты.

25. Способ по аспекту 24, отличающийся тем, что удаляемые мешающие газы содержат кислород, азот или кислород и азот.

26. Способ по аспекту 25, отличающийся тем, что способ включает продувку кислорода и азота от контакта со средой путем контакта с инертным газом, который не вступает в химическую реакцию с образцом и не вызывает каких-либо помех химическому анализу летучих веществ образцов.

27. Способ по аспекту 26, отличающийся тем, что инертный газ представляет собой инертный газ, такой как аргон или азот.

28. Способ по любому из аспектов 1–27, отличающийся тем, что более 50% летучих веществ в образце анализируют способом.

29. Способ по аспекту 28, отличающийся тем, что более 75% летучих веществ в образце анализируют способом.

30. Способ по аспекту 30, отличающийся тем, что более 90% летучих веществ в образце анализируют способом.

31. Способ по п. 30, отличающийся тем, что анализируют более 99% летучих веществ в образце.

32. Способ по любому из аспектов 1-31, отличающийся тем, что первому газу дают возможность контактировать со средой в течение от 0,1 секунды до 10 минут.

33. Способ по любому из аспектов 1-32, отличающийся тем, что первому газу дают возможность контактировать со средой в течение около 10 минут или дольше.

34. Способ по аспекту 33, отличающийся тем, что первый газ может контактировать со средой в течение около 20 минут или дольше.

35. Способ по аспекту 34, отличающийся тем, что первый газ может контактировать со средой в течение около 40 минут или дольше.

36. Способ по любому из аспектов 1-35, отличающийся тем, что способ не включает нагревание образца до температур выше 100 °С.

37. Способ по аспекту 36, отличающийся тем, что способ не включает нагревание образца до температур выше 60 °С.

38. Способ по любому из аспектов 1-37, отличающийся тем, что способ включает сбор части первого газа по меньшей мере в одном из циклов, которые не будут связываться со средой, в качестве отдельного неконденсируемого газа и воздействие на этот неконденсируемый газ аликвоту для отдельного анализа.

39. Способ по аспекту 38, отличающийся тем, что среда представляет собой охлаждаемую поверхность, до которой первый газ конденсируется, и по меньшей мере некоторая часть не будет конденсироваться на охлаждаемой поверхности.

40. Способ по аспекту 38 или аспекту 39, отличающийся тем, что способ включает выделение неконденсируемого газа из конденсирующихся газов для облегчения его отдельного анализа.

41. Способ по любому одному из аспектов 38-40, отличающийся тем, что часть неконденсируемого газа содержит метан, гелий, водород или комбинацию некоторых или всех из них.

42. Способ по любому из аспектов 38–41, отличающийся тем, что часть неконденсируемого газа содержит неон, аргон, криптон или комбинацию двух или более из этих газов.

43. Способ по любому из аспектов 1–42, отличающийся тем, что способ содержит помещение образца в контейнер, который изолирует образец от окружающей среды таким образом, который, по существу, удерживает летучие вещества в образце с момента помещения образца в контейнер до выпуск первого газа.

44. Способ по аспекту 43, отличающийся тем, что контейнер содержит уплотнение, которое можно избирательно прокалывать, чтобы высвободить первый газ, позволяя газообразному содержимому контейнера протекать в контакте со средой при прокалывании.

45. Способ по аспекту 43, отличающийся тем, что контейнер содержит непрокалываемую соединительную систему.

46. Способ по любому из аспектов 1–45, отличающийся тем, что способ включает сбор первого газа при каждом различном условии в течение по меньшей мере около 1 минуты для образования каждой аликвоты.

47. Способ по любому из аспектов 1–46, отличающийся тем, что способ включает этап, на котором, по существу, удаляют один или более потенциально мешающих газов перед захватом первого газа.

48. Способ по аспекту 47, отличающийся тем, что этап удаления потенциально мешающих газов завершается около за 3 секунды или менее.

49. Способ по аспекту 47 или аспекту 48, отличающийся тем, что потенциально мешающие газы включают кислород, азот, диоксид углерода или их комбинацию.

50. Способ по аспекту 47 или аспекту 49, отличающийся тем, что способ включает продувку потенциально мешающего газа от контакта со средой путем заполнения области, окружающей среду, продувочным газом, таким как неконденсируемый газ.

51. Способ по аспекту 50, отличающийся тем, что продувочный газ представляет собой аргон или криптон.

52. Способ по любому из аспектов 1–51, отличающийся тем, что носитель представляет собой охлаждаемую поверхность.

53. Способ по аспекту 52, отличающийся тем, что поверхность охлаждают путем косвенного контакта с жидким азотом или другой криогенной жидкостью, такой как жидкий аргон, жидкий кислород или жидкий гелий.

54. Способ по любому из аспектов 1-53, отличающийся тем, что способ включает выполнение необязательного анализа при атмосферном давлении и, по меньшей мере двух анализов при различных давлениях, оба из которых ниже атмосферного давления.

55. Способ по любому из аспектов 1-54, отличающийся тем, что способ не включает проведение газохроматографического анализа.

56. Способ по любому из аспектов 1-55, отличающийся тем, что способ включает оценку проницаемости образца путем оценки различий в аликвотах, полученных экстракцией в двух разных наборах условий.

[0200] Следующий список аспектов изобретения относится к способу в соответствии с данным изобретением, включающему извлечение и анализ только одной аликвоты материала.

57. Способ анализа летучих веществ в материале, включающий:

- a. Получение анализируемого образца материала;
- b. Воздействие на образец одной или более силами, чтобы высвободить первый газ, содержащий анализируемое количество одного или более летучих веществ;
- c. Улавливание и концентрирование первого улавливаемого газа (такого как конденсируемый газ в системе, которая основывается на конденсации газа) в или со средой в анализируемом количестве для генерирования аликвоты;
- d. Выделение аликвоты из образца;
- e. Высвобождение летучих веществ из аликвоты в виде выделенных газов в предсказуемой последовательности; и
- f. Анализ химического состава летучих веществ, по меньшей мере одного из летучих веществ для получения анализа аликвот.

58. Способ по аспекту 57, отличающийся тем, что способ включает только формирование и анализ одной аликвоты, которая может содержать две или более суб-аликвоты.

59. Способ по аспекту 58, отличающийся тем, что единичная аликвота содержит компонент конденсируемого газа, который улавливается первой ловушкой, и компонент неконденсируемого газа, который собирается отдельно.

60. Способ по любому из аспектов 57-59, отличающийся тем, что способ включает воздействие на образец, по меньшей мере одного давления, по меньшей мере 1 миллибар и менее 1 атмосферы.

61. Способ по аспекту 60, отличающийся тем, что способ подвергает образец воздействию давления от около 1 до около 100 миллибар.

62. Способ по любому из аспектов 57-61, отличающийся тем, что образец подвергают вакуумному давлению в течение периода времени от около 0,25 минут до около 15 минут.

63. Способ по любому из аспектов 57-62, отличающийся тем, что одна или более сил включают воздействие на образец силой разрушения в дополнение к одной или более другим силам, таким как вакуумное давление, вибрационная энергия или энергия излучения, такая как лазерное возбуждение. или их комбинация или все.

64. Способ по любому одному из аспектов 57-63, отличающийся тем, что анализ летучих химия веществ включает подвергание летучих веществ масс-спектрометрии или другому способу анализа.

65. Способ по любому одному из аспектов 57-63, отличающийся тем, что этап улавливания включает криогенный захват конденсируемого газа и, возможно, захват суб-аликвоты неконденсируемого газа отдельным способом для отдельного анализа.

66. Способ по любому из аспектов 57-65, отличающийся тем, что способ включает удаление потенциально мешающих газов из контакта со средой перед анализом газов, выделяемых из аликвоты.

67. Способ по любому из аспектов 57-66, отличающийся тем, что способ не включает нагревание образца до температур выше 100 °C.

68. Способ по любому из аспектов 57-67, отличающийся тем, что способ включает измерение пластичности образца путем

помещения образца в разрушаемый контейнер и определения величины воздействия силы разрушения на контейнер и образец.

69. Способ по любому из аспектов 57-68, отличающийся тем, что способ включает сбор и герметизацию образцов в скважинах по сравнению с загруженными в лабораторные образцы.

70. Способ по любому из аспектов 57-69, отличающийся тем, что способ включает сбор и анализ образцов в непосредственной близости от участка скважины.

71. Способ по любому из аспектов 57-70, отличающийся тем, что способ включает сбор и анализ образцов внутри скважины, такой как скважина, которая находится в процессе активного бурения.

72. Способ по аспекту 71, отличающийся тем, что способ включает анализ образцов в режиме реального времени или почти в реальном времени, например, когда время задержки между местом бурения и анализом образцов составляет менее около 50 футов, например меньше менее чем около 40 футов, менее чем около 30 футов, менее чем около 20 футов или менее чем около 10 футов, 7 футов, 5 футов или даже менее чем около 1 фута.

73. Способ по любому из аспектов 57-72, отличающийся тем, что способ включает измерение количества уксусной кислоты, муравьиной кислоты и/или насыщенной маслом воды, связанной с образцом.

74. Способ по любому одному из аспектов 57-73, отличающийся тем, что способ включает измерение количества метана, диоксида углерода и/или оксида углерода, которые высвобождаются из ловушки.

75. Аспект способа 74, отличающийся тем, что способ включает измерение количества оксида углерода, который высвобождается из ловушки.

76. Способ по любому из аспектов 57-75, отличающийся тем, что один или более этапов способа выполняются в непосредственной близости от участка нефтяной скважины.

77. Способ по аспекту 76, отличающийся тем, что способ выполняется в пределах около 150 футов от места бурения.

78. Способ по аспекту 77, отличающийся тем, что способ включает пневматическую доставку образцов в лабораторию для анализа.

79. Способ по аспекту 78, отличающийся тем, что способ включает анализ в режиме реального времени, когда скважина бурит, и данные используются для управления скважиной, чтобы удерживать скважину в или как можно ближе к целевой зоне добычи.

[0201] В общем, аспекты, которые зависят от аспекта 57, могут применяться к способу аспекта 1. Аспекты, которые зависят от аспекта 1, могут применяться к аспекту 57. Фактически, аспект 1 может рассматриваться как зависящий от аспекта 57. Любой из этих способов, отраженных в аспектах 1-79, может включать разработку стандарта и/или корректировку условий в каком-либо месте (например, вычисление монооксида углерода, расположенного в этом месте и вычитание его из измеренного количества, или применение аналогичного подхода к муравьиная кислота, уксусная кислота и/или вода, насыщенная маслом).

[0202] Нижеследующий набор аспектов направлен на способ, ориентированный, главным образом, на оценку пластичности материала (его способности подвергаться гидроразрыву) посредством выполнения способа в соответствии с данным изобретением:

80. Способ анализа пластичности или твердости геологической пласты, включающий:

- a. Получение анализируемого образца материала;
- b. Воздействие на образец одной или более силами, способными сжимать материал заданной твердости или пластичности;
- и
- c. Определение величины сжатия образца.

81. Способ по аспекту 80, отличающийся тем, что способ включает одновременное сжатие множества сторон образца.

82. Способ по аспекту 81, отличающийся тем, что способ включает изотопное сжатие образца.

83. Способ по любому из аспектов 80-82, отличающийся тем, что образец получают из нефтяной скважины.

84. Способ по аспекту 83, отличающийся тем, что образец выбирают из образца керна и керна.

85. Способ по аспекту 84, отличающийся тем, что образец представляет собой разрез.

86. Способ по любому из аспектов 80–85, отличающийся тем, что способ выполняется на несколько образцов с сайта.

87. Способ по аспекту 86, отличающийся тем, что образцы содержат образцы, полученные из материала на различных глубинах, где глубина варьируется от около 0,5 фута до около 100 футов.

88. Способ по аспекту 86 или аспекту 87, отличающийся тем, что образцы содержат материалы, полученные из той же приблизительно одинаковой зоны глубины, но из мест, которые разделены около на 0,5–100 футов.

89. Способ по любому из аспектов 86–88, отличающийся тем, что способ включает анализ по меньшей мере 10 образцов с различной глубины.

90. Способ по любому одному из аспектов 86–89, отличающийся тем, что способ включает анализ по меньшей мере 10 образцов из одной и той же зоны глубины.

91. Способ по любому из аспектов 86–90, отличающийся тем, что способ включает анализ от около 10 до около 2500 образцов.

92. Способ по любому одному из аспектов 80–91, отличающийся тем, что способ включает объединение результатов способа с результатами минералогического анализа образца, других образцов или материала, дифракции рентгеновских лучей образцов, других образцов или материал; рентгеновская флуоресценция образцов, других образцов или материала; измерение общего содержания органических веществ, связанных с образцами, другими образцами или материалом, и/или сочетание с другими данными, такими как фотография и/или спектроскопия образцов или других образцов или материала, любым подходящим способом на любой длине волны, и/или химическое, геохимическое или материальное тестирование образцов, родственных образцов или материала, или комбинации любого или всех из них.

[0203] Следующий набор аспектов относится к устройству изобретения для анализа нефтенасыщенности и/или водонасыщенности из образцов:

93. Устройство, содержащее:

(а) камеру для приема и изоляции образцов материала

(b) детектирующий компонент, способный обнаруживать количество одного или более целевых летучих веществ, высвобождаемых из образца, где вещество включает монооксид углерода, уксусную кислоту, муравьиную кислоту или их комбинацию, необязательно в комбинации с углеводородами, неорганическими газами, или их комбинация.

94. Устройство по аспекту 93, отличающееся тем, что устройство содержит компонент ввода энергии, который способствует выделению летучих веществ из образца.

95. Устройство по аспекту 94, отличающееся тем, что компонент ввода энергии представляет собой (а) генерирующее давление устройство или систему, (b) устройство или систему, которая способствует выделению летучих веществ посредством механических сил, тепловых сил или того и другого, или комбинации (а) и (b).

96. Устройство по любому из аспектов 93–95, отличающееся тем, что устройство содержит систему или компонент для выделения летучих веществ, высвобождаемых из образца.

97. Устройство по любому из аспектов 93–96, отличающееся тем, что устройство содержит ловушку для сбора и выделения летучих веществ.

98. Устройство по аспекту 97, отличающееся тем, что ловушка содержит неселективную ловушку, такую как ловушка, которая содержит ловушку с жидким азотом.

99. Устройство по любому из аспектов 93–98, отличающееся тем, что устройство содержит масс-спектрометр.

100. Устройство по любому из аспектов 93–99, отличающееся тем, что устройство содержит компонент или устройство для выборочной изоляции масс-спектрометра от образца.

101. Устройство по аспекту 100, отличающееся тем, что устройство содержит ловушку с летучим веществом, а способ

содержит компонент или устройство для выборочной изоляции ловушки с летучим веществом из образца, масс-спектрометра или обоих.

102. Устройство по любому из аспектов 93-101, отличающееся тем, что устройство является частью системы, которая содержит механизм для определения сжимаемости образца.

[0204] Следующий набор аспектов направлен на устройство другого типа, обеспечиваемое изобретением.

103. Устройство для химического анализа, содержащее: (a) криогенную ловушку, (b) охлаждающий компонент для избирательного охлаждения криогенной ловушки, (c) нагревательный компонент для селективного нагревания криогенной ловушки и (d) аналитическое устройство, содержащее массу спектрометр для анализа одного или более летучих веществ, выделяющихся из криогенной ловушки.

104. Устройство по аспекту 103, отличающееся тем, что согревающий компонент работает таким образом, который обеспечивает контролируемое согревание криогенной ловушки, чтобы способствовать разделению двух или более количеств летучих веществ из криогенной ловушки.

105. Устройство по аспекту 103 или аспекту 104, отличающееся тем, что устройство дополнительно содержит вакуум, который может способствовать высвобождению летучих веществ из материала, связанного с устройством, при этом по меньшей мере одно из летучих веществ может быть захвачено ловушкой.

106. Устройство по любому из аспектов 103-105, отличающееся тем, что устройство содержит один или более компонентов корпуса, которые сохраняют, по меньшей мере анализируемую долю летучих веществ, захваченных ловушкой, отдельно от окружающей среды.

107. Устройство по любому из аспектов 103-106, отличающееся тем, что устройство дополнительно содержит компонент для стимулирования потока веществ через устройство, такой как один или более избирательно работающих насосов.

108. Устройство по любому из аспектов 103-107, отличающееся тем, что устройство содержит компонент или систему для захвата одного или более веществ, которые не связываются с криогенной

ловушкой, и для отдельного анализа таких одного или более несвязывающих веществ.

109. Устройство по любому из аспектов 103–108, отличающееся тем, что устройство содержит компоненты для доставки криогенного вещества, выбранного из группы, состоящей из жидкого азота, жидкого аргона, жидкого кислорода, жидкого воздуха, жидкого гелия, сухого льда, сухого льда суспензия, обычный лед, нормальная ледяная суспензия водяного льда в пресной воде, нормальная ледяная суспензия водяного льда в солевом рассоле или любое другое вещество естественного охлаждения, способное достичь минимальной температуры, необходимой для замораживания интересующего вещества (веществ) на криогенную ловушку.

110. Устройство по любому из аспектов 103–109, где криогенное состояние ловушки по меньшей мере частично достигнуто, и устройство содержит компоненты для механического охлаждения или охлаждения, которые могут быть достигнуты, например, с помощью устройства кельвинатора. Кельвинатор или другое криогенное устройство должно быть в состоянии достичь минимальной температуры, необходимой для замораживания интересующего вещества (веществ) в криогенной ловушке.

111. Устройство по любому из аспектов 103–110, где устройство дополнительно содержит дополнительный масс-спектрометр, газовый хроматограф; инфракрасный спектрометр; рамановский спектрометр; или любая комбинация этих аналитических устройств.

[0196] В другом аспекте изобретения способы, системы и устройства, описанные выше, дополнительно содержат компоненты или этапы для определения проницаемости образца посредством приложения двух разных сил, таких как два разных давления, к каждому образцу, анализируемому на проницаемость, и анализируют разницу в высвобождении одного или более веществ или классов веществ, таких как гексаны, при приложении различных сил. Любой из описанных выше 102 аспектов может быть дополнительно модифицирован путем добавления такого этапа или включения настроек или компонентов для реализации изобретения таких шагов.

***Включение посредством ссылки и интерпретация***

[0197] Все ссылки, включая публикации, заявки на патенты и патенты, цитированные в данном документе, включены в настоящее описание в качестве ссылки в той же степени, как если бы каждая ссылка была отдельно и конкретно указана для включения посредством ссылки и была изложена в данном документе во всей ее полноте.

[0198] Использование терминов в единственном числе и аналогичных ссылок в контексте описания изобретения (особенно в контексте последующей формулы изобретения) должно толковаться как охватывающее как единственное, так и множественное число, если иное не указано в настоящем документе или явно не противоречит контексту. Термины «содержащий», «имеющий», «включающий» и «состоящий из» следует толковать как открытые термины (то есть означающие «включающий, но не ограничивающийся ими»), если не указано иное. Перечисление диапазонов значений в данном документе просто предназначено для того, чтобы служить кратким способом индивидуальной ссылки на каждое отдельное значение, попадающее в этот диапазон, если в данном документе не указано иное, и каждое отдельное значение включается в описание, как если бы оно было отдельно указано в данном документе. Все способы, описанные в данном документе, могут быть выполнены в любом подходящем порядке, если иное не указано в настоящем документе или иное явно не противоречит контексту. Использование любых и всех примеров или приведенных в качестве примера формулировок (например, «таких как»), представленных в настоящем документе, предназначено просто для лучшего освещения изобретения и не налагает ограничения на объем изобретения, если не заявлено иное. Ни один язык в описании не должен истолковываться как указывающий на какой-либо не заявленный элемент как существенный для практической реализации изобретения.

[0199] Предпочтительные варианты реализации изобретения этого изобретения описаны в данном документе, включая лучший способ, известный изобретателям для реализации изобретения. Изменения этих предпочтительных вариантов реализации изобретения могут стать очевидными для специалистов в данной области техники

после прочтения предшествующего описания. Авторы изобретения ожидают, что квалифицированные специалисты будут использовать такие варианты в зависимости от обстоятельств, и авторы изобретения предполагают, что изобретение будет реализовано на практике иначе, чем конкретно описано в данном документе. Соответственно, это изобретение включает в себя все модификации и эквиваленты предмета, перечисленного в прилагаемой формуле изобретения, как это разрешено применимым законодательством. Более того, любая комбинация вышеописанных элементов во всех возможных их вариантах охватывается изобретением, если иное не указано в данном документе или иное явно не противоречит контексту.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ идентификации и анализа веществ в негазообразном материале, включающий:

(1) получение анализируемого образца негазообразного материала;

(2) приложение к негазообразному материалу одной или более сил, вызывающих высвобождение первого газа из негазообразного материала, причем первый газ содержит анализируемое количество одного или более летучих веществ, при этом одна или более сил включают воздействие на негазообразный материал вакуумом при отрицательном давлении  $1 \times 10^{-2}$  миллибар и более,

(3) улавливание и концентрирование улавливаемой части первого газа в криогенной ловушке или с ее помощью в анализируемом количестве для получения аликвоты захваченного газа,

(4) изолирование аликвоты захваченного газа от негазообразного материала с помощью одного или более клапанов;

(5) высвобождение второго газа из аликвоты захваченного газа в качестве высвобожденного газа,

(6) анализ химического состава высвобожденного газа с помощью масс-спектрометрии для получения анализа веществ в аликвоте захваченного газа, и

(7) повторение этапов (1)-(6) способа для одного и более дополнительных циклов применения этапа (1) к одному и тому же негазообразному материалу в каждом цикле, при этом одна или более сил, прикладываемых к негазообразному материалу в каждом цикле, отличается от одной или более сил, прикладываемых в каждом другом цикле, вызывающих высвобождение другого первого газа в каждом цикле, и каждую аликвоту захваченного газа высвобождают и анализируют отдельно от каждой другой аликвоты захваченного газа.

2. Способ по п.1, при котором необязательно собирают вторую, неконденсируемую часть первого газа, которая не связывается с криогенной ловушкой, и отдельно анализируют химический состав неконденсируемой части первого газа путем выполнения способа.

3. Способ по п.2, при котором негазообразный материал получают из геологического участка, а результаты способа дают представление о количестве нефти, природного газа или того и другого, содержащихся в геологическом участке.

4. Способ по п.3, при котором негазообразный материал содержит твердую часть и жидкую часть.

5. Способ по любому из пп.1-4, при котором одна или более сил включают воздействие на негазообразный материал вакуумом при отрицательном давлении  $1 \times 10^{-3}$  миллибар или более.

6. Способ по п.5, при котором одна или более сил включают воздействие на негазообразный материал вакуумом при отрицательном давлении  $1 \times 10^{-4}$  мбар и более.

7. Способ по п.6, при котором негазообразный материал подвергают воздействию по меньшей мере одного давления по меньшей мере 1 миллибар и менее 1 атмосферы.

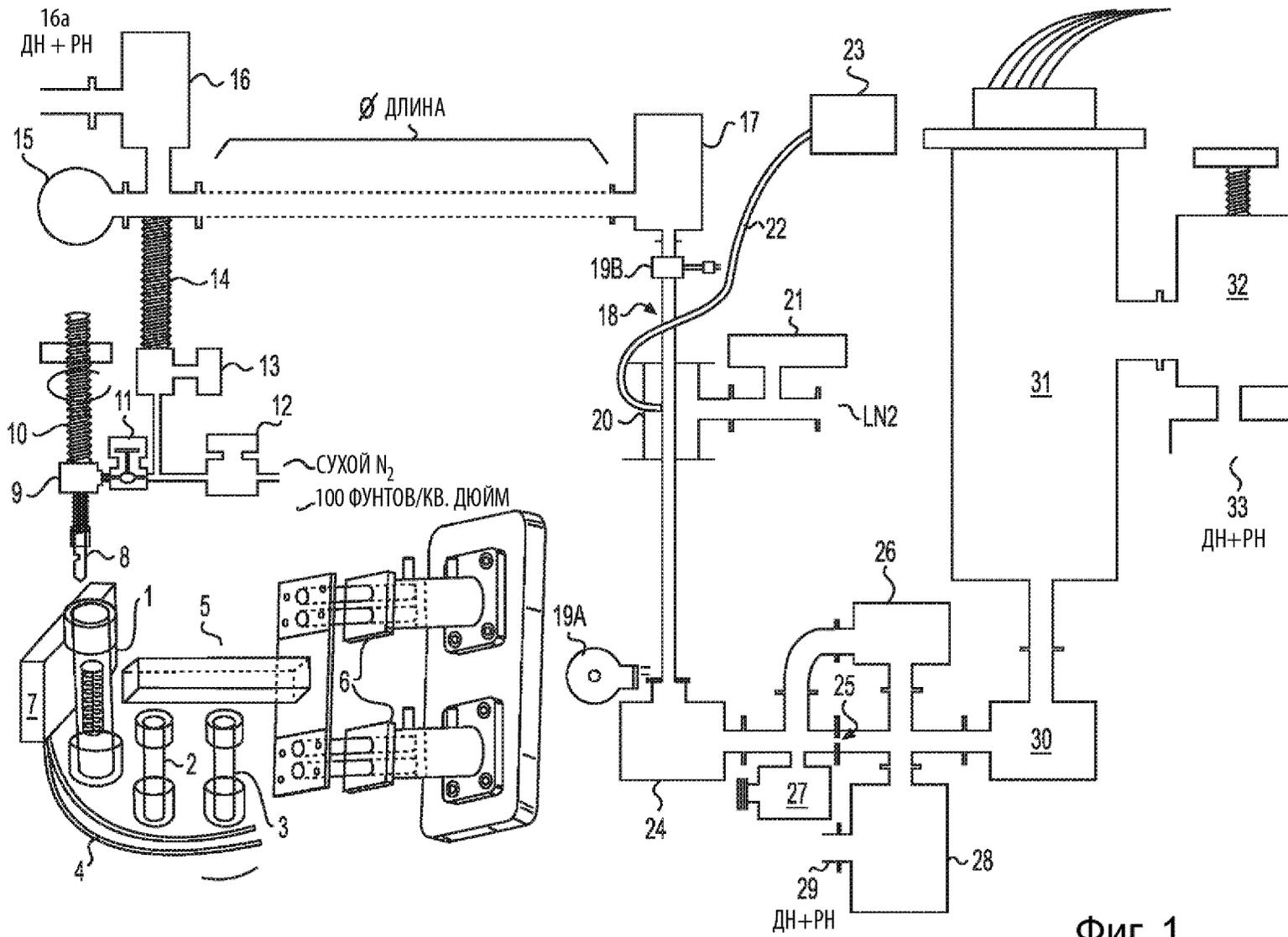
8. Способ по п.7, при котором негазообразный материал подвергают воздействию давления от около 1 миллибар до около 100 миллибар.

9. Способ по п.8, при котором негазообразный материал подвергают воздействию вакуумного давления в течение периода от около 0,25 минут до около 15 минут.

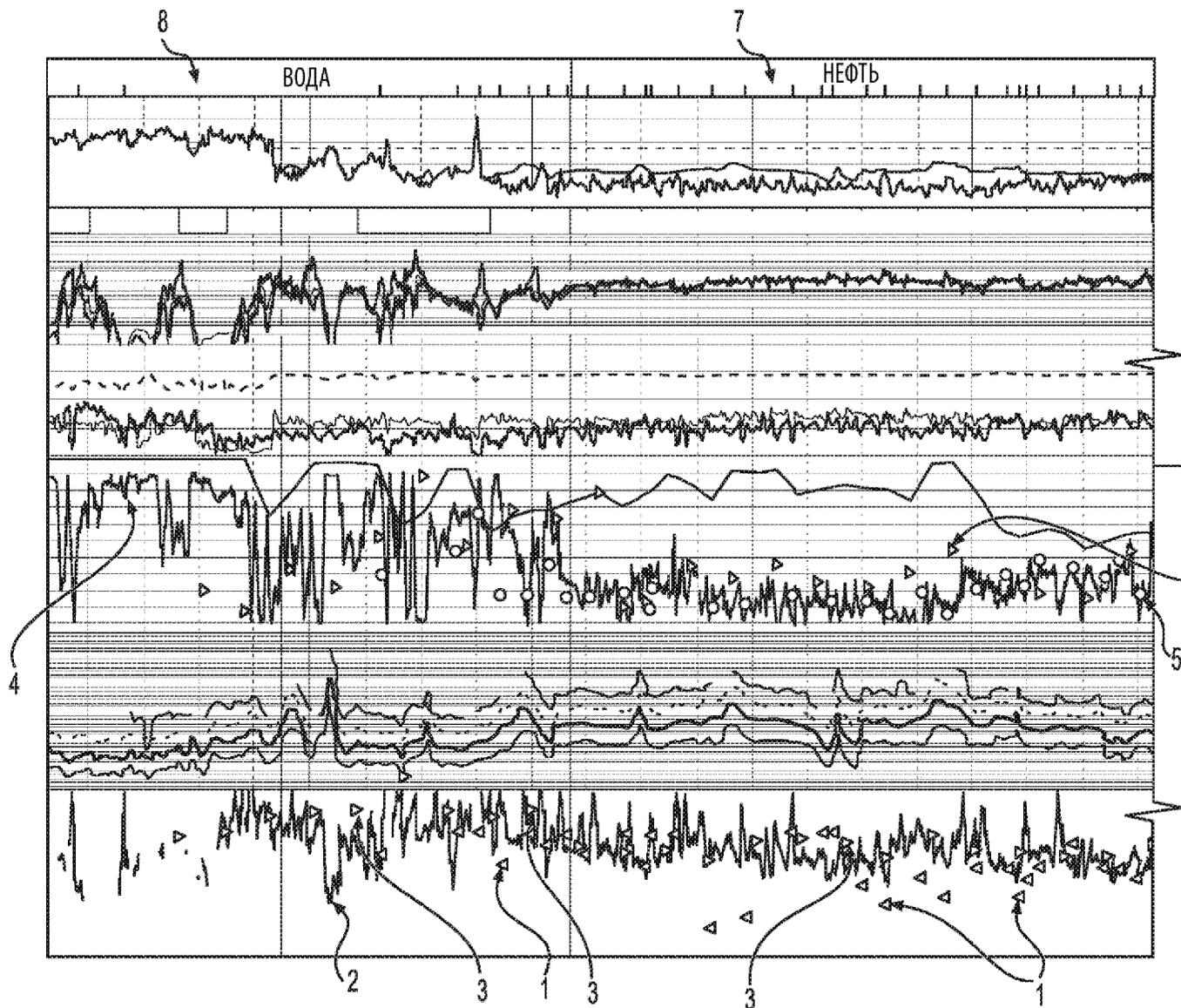
10. Способ по п.9, при котором этап улавливания включает в себя криогенный захват конденсируемого газа.

11. Способ по п.10, при котором измеряют количество одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей из муравьиной кислоты, уксусной кислоты, угольной кислоты, одного или более углеводородов C1-C5, бикарбоната, водорода, гелия, азота, аргона, кислорода, сероводорода, карбонилсульфида, сероуглерода, диоксида серы, окиси углерода, диоксида углерода или воды, выделившихся из образца.

По доверенности



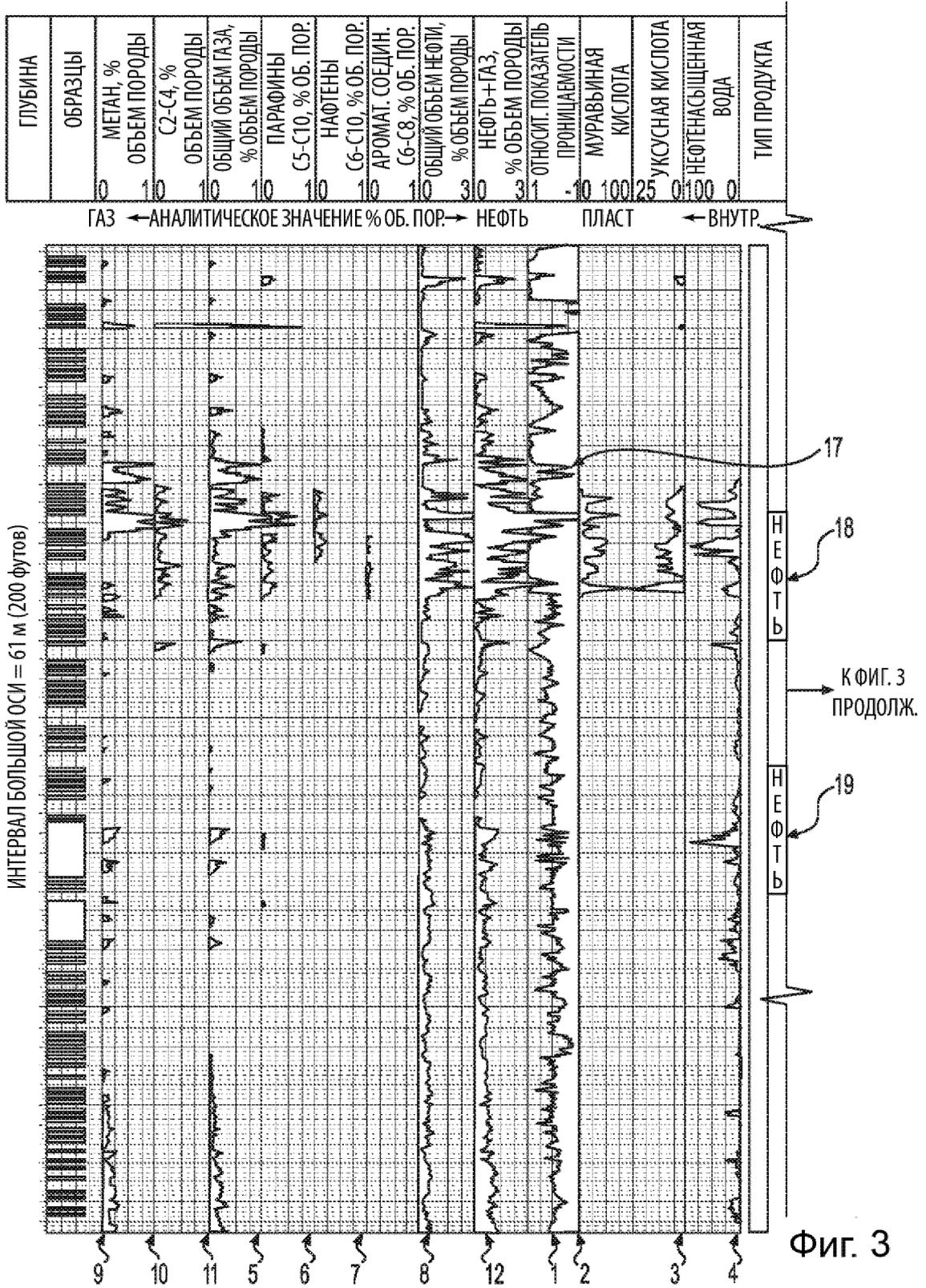
Фиг. 1



К ФИГ. 2  
ПРОДОЛЖ.

Фиг. 2





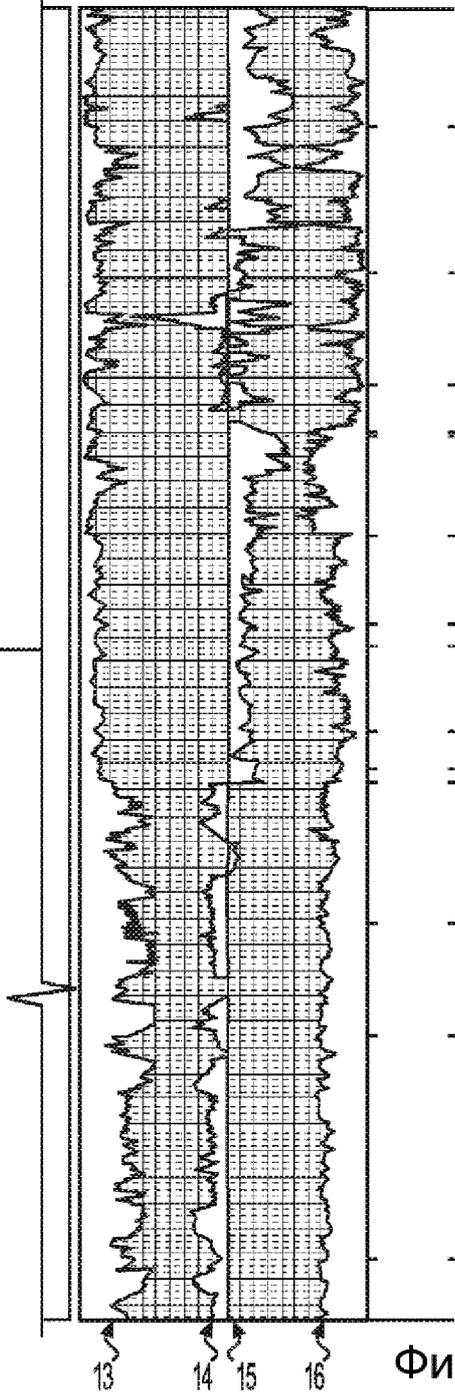
СУММИРОВАТЬ ВСЕ ДАННЫЕ

1370 М (4500 ФУТОВ) В ДЛИНУ,  
РАДИУС = 30 М (100 ФУТОВ)

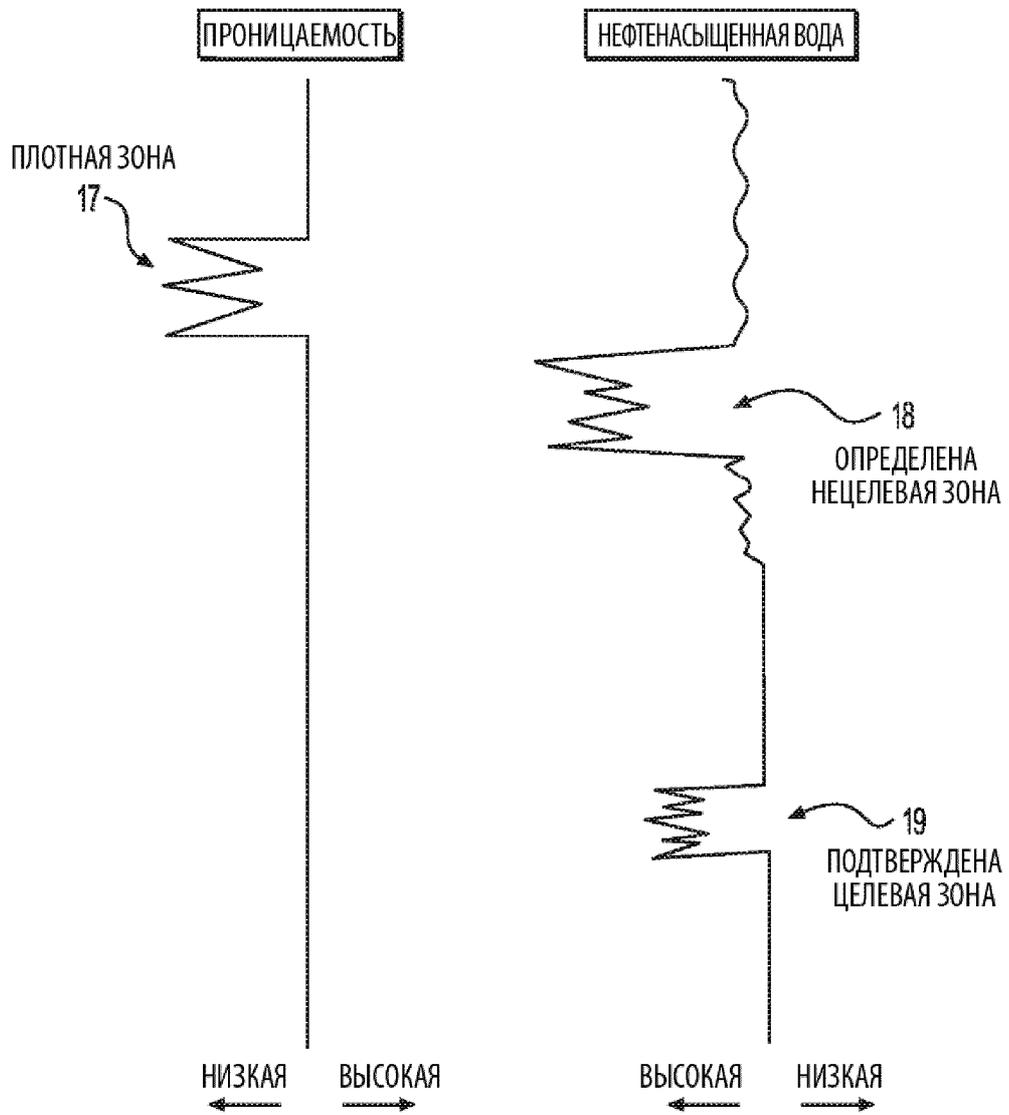
СВ	СВ	СВ	СВ	СВ	СВ
(C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub> )	СООТНОШЕНИЕ	АРОМАТ. СЕДИМ./АРОМАТ.	ПАРАФИНЫ/(ПАРАФИНЫ	КРЫШИ КОЛЛЕКТ.	
	ГАЗ/НЕФТЬ	СЕДИМ. + НАФТЕНЬ)	+ НАФТЕНЬ)		
0	60.50000000	50.75	0		

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ → ПРОДУКТ

← ОТ ФИГ. 3



Фиг. 3 продолжение

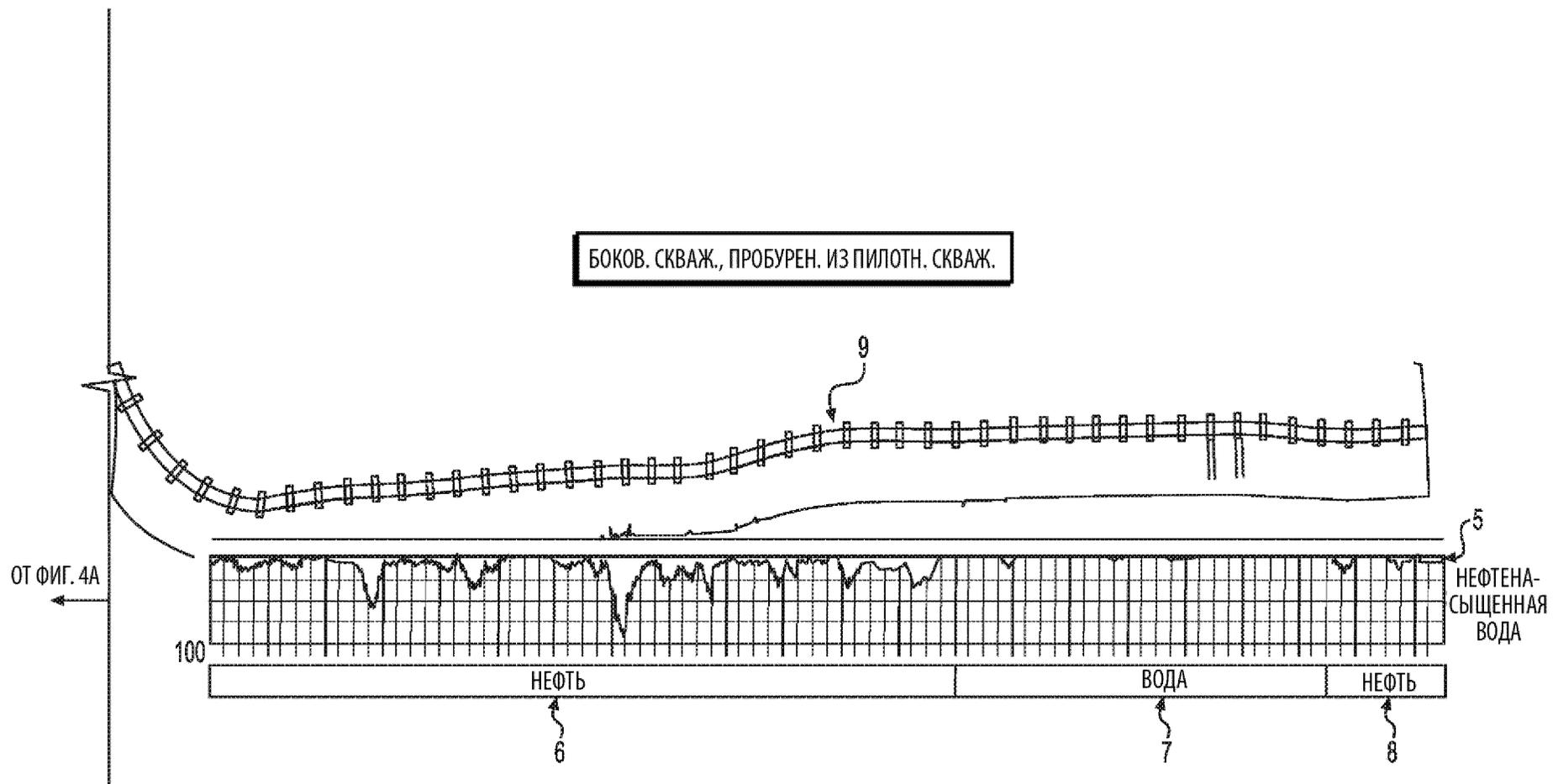


Фиг. 3В

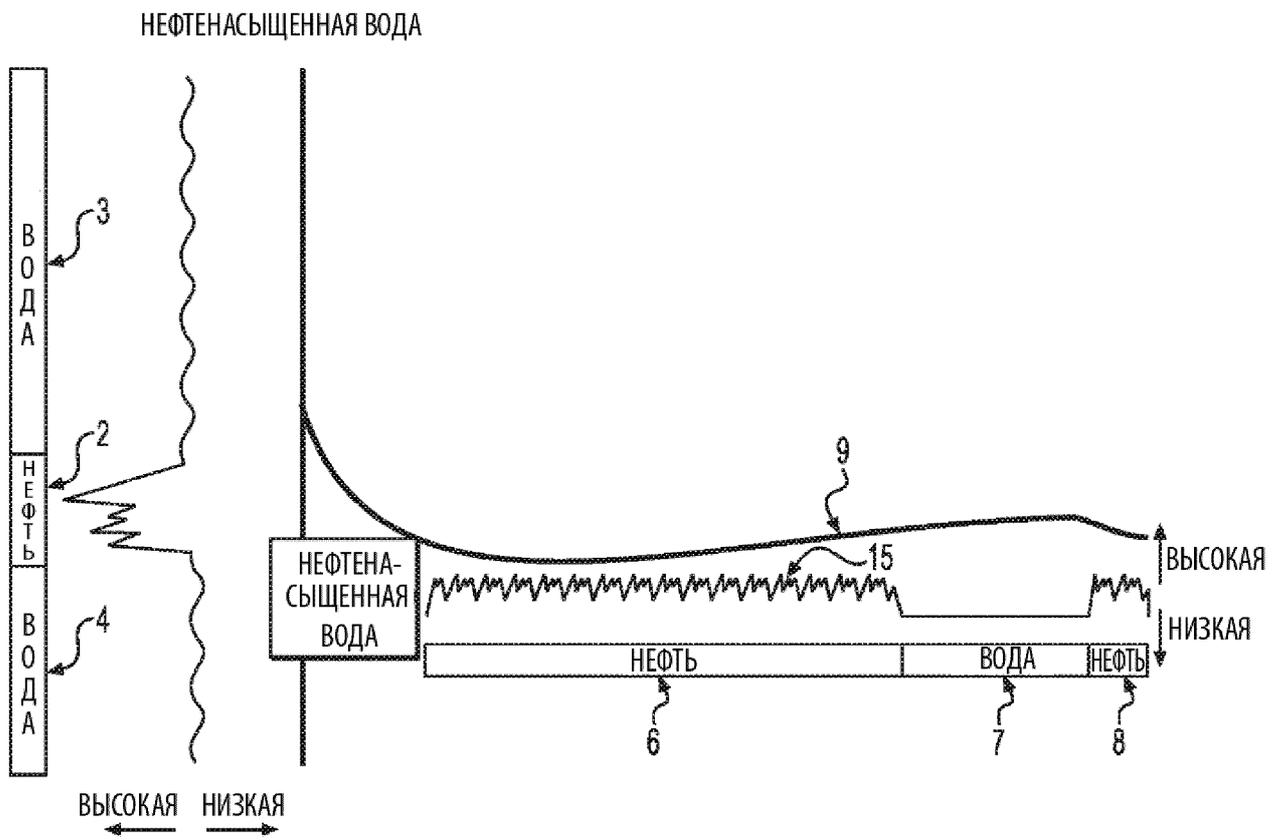
ВЕРТИК. ПИЛОТН. СКВАЖИНА:  
ГЛУБОКИЙ УЧАСТОК СКВАЖИНЫ ПО ПРИМЕРУ 3



Фиг. 4А



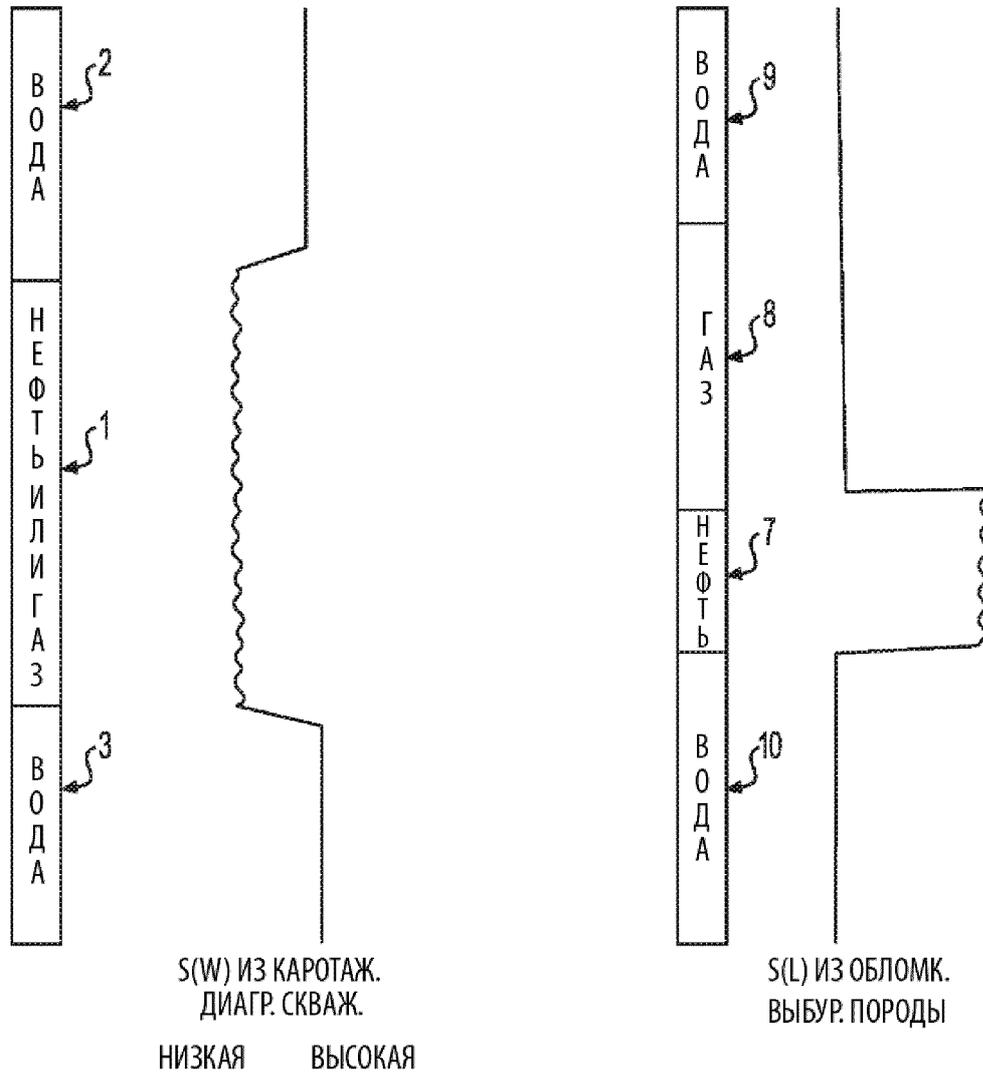
Фиг. 4А продолжение



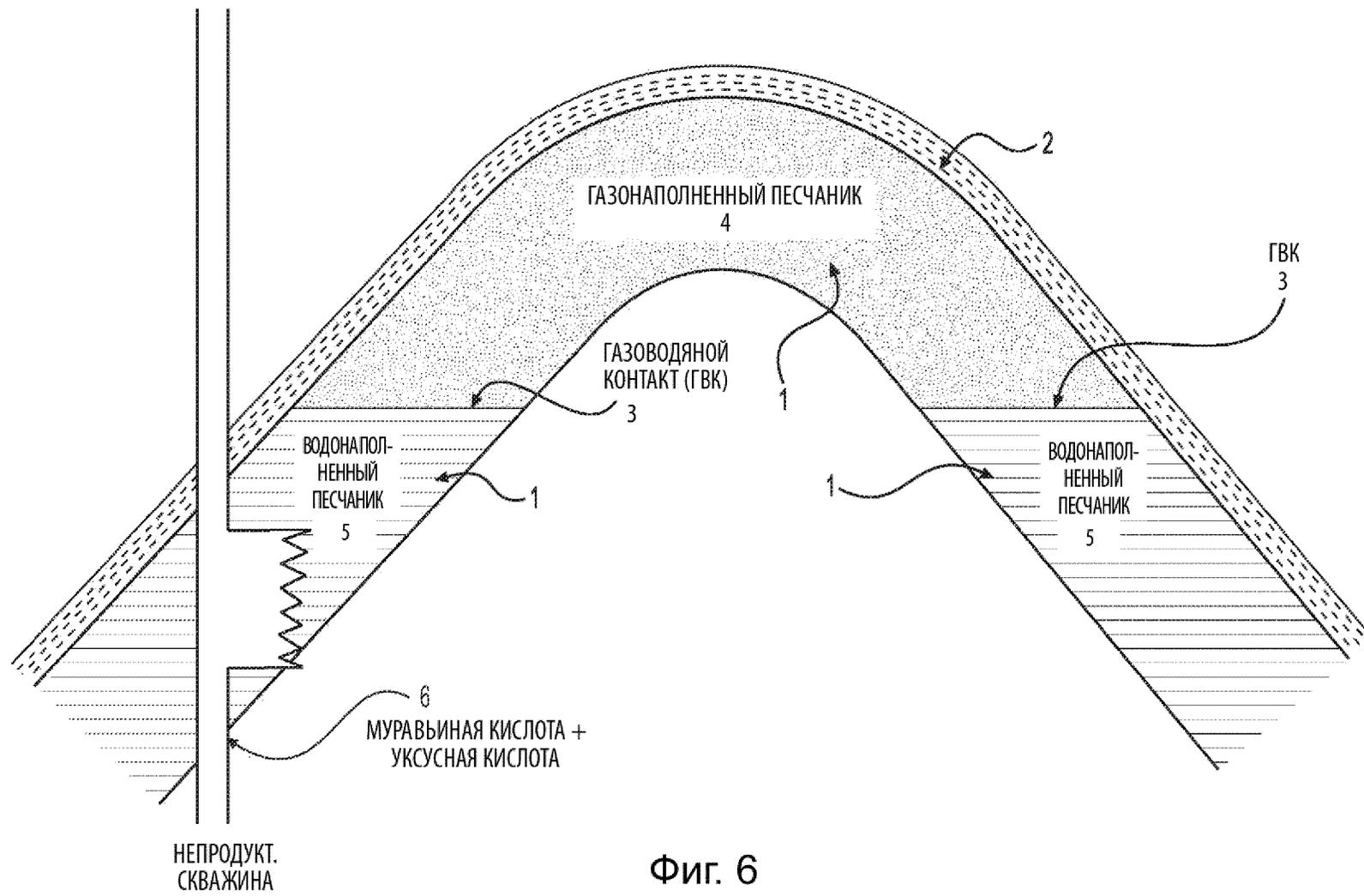
Фиг. 4В



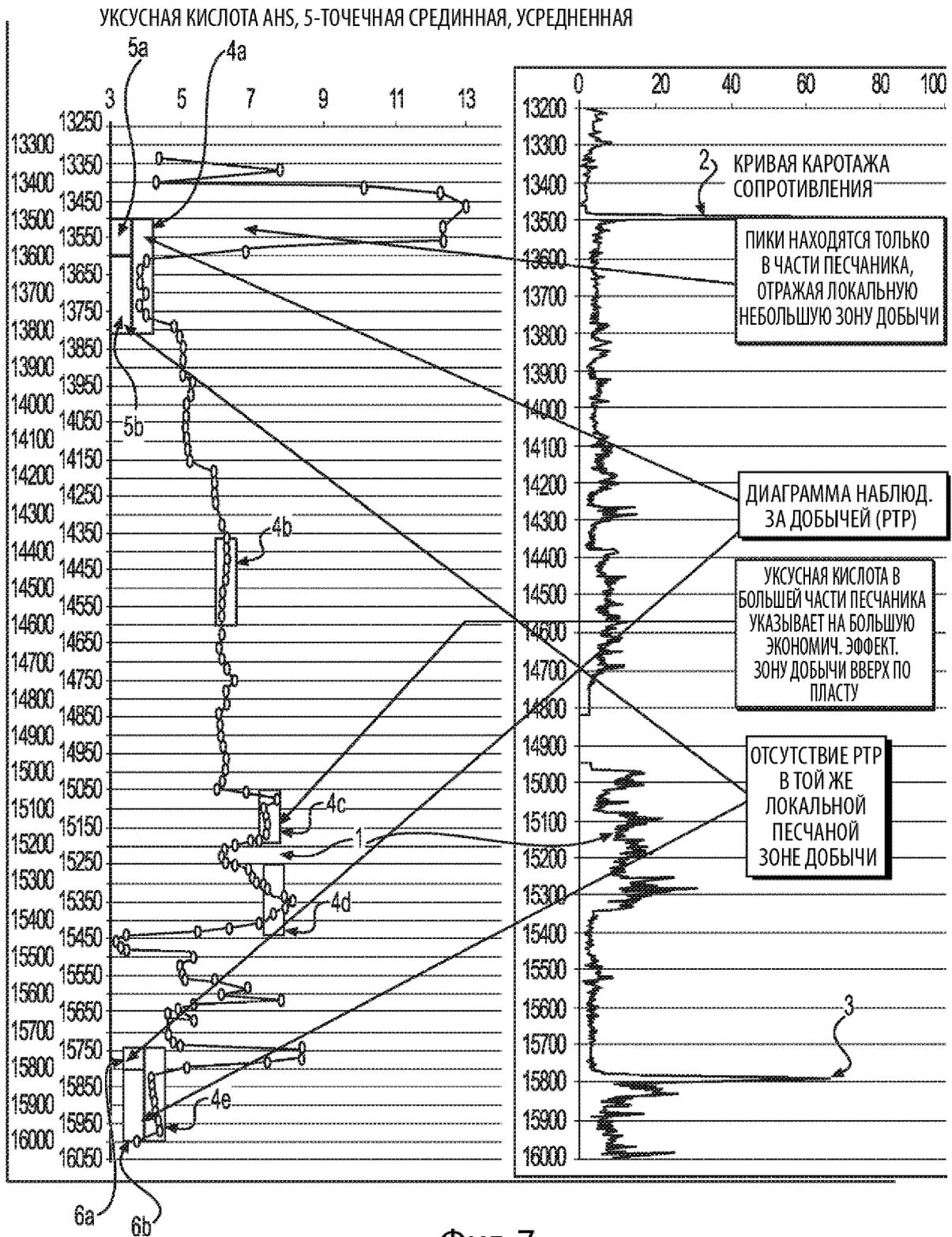
РАСПОЗНАВАНИЕ НЕФТИ В ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ЗОНАХ



Фиг. 5В

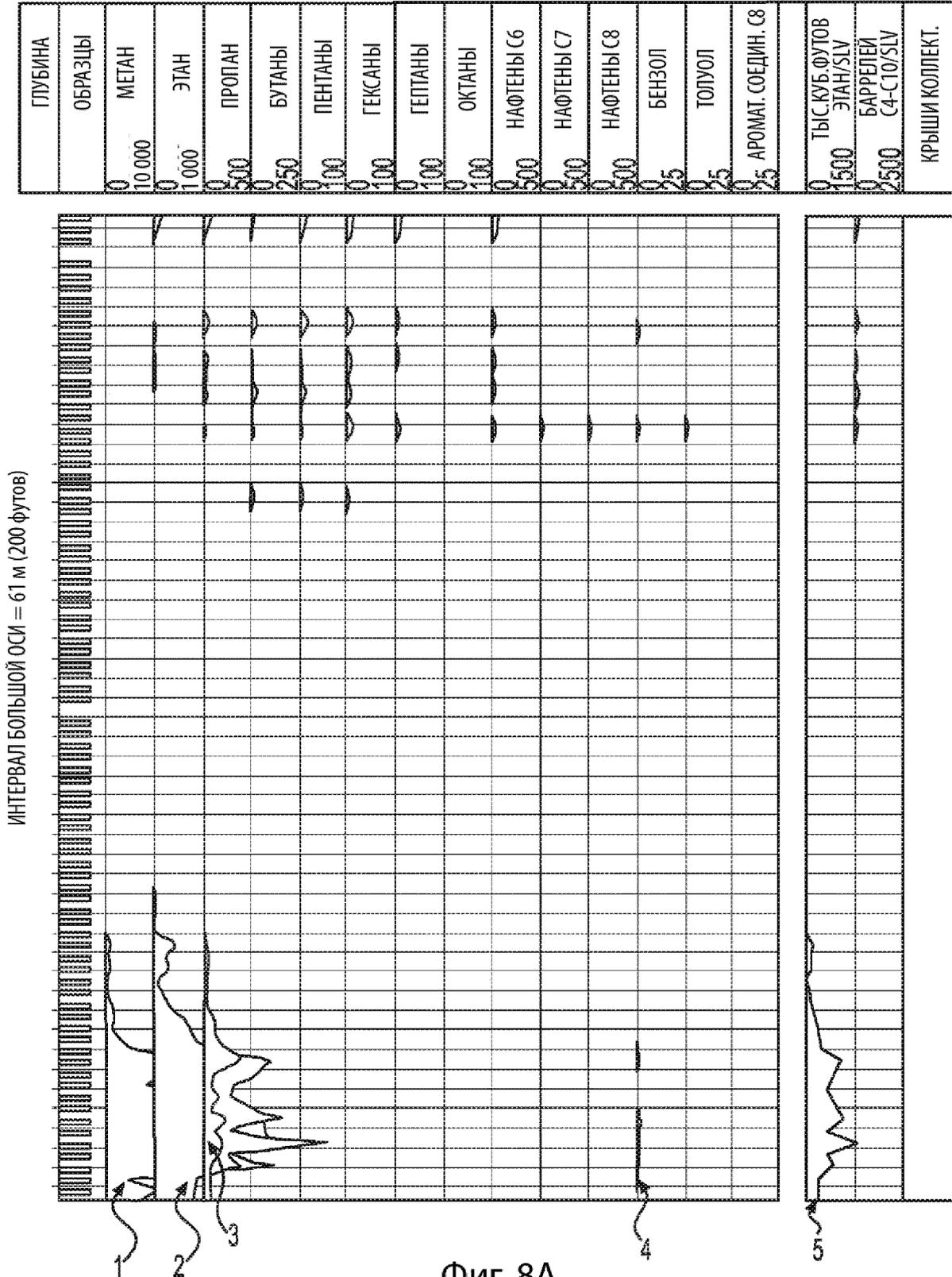


Фиг. 6

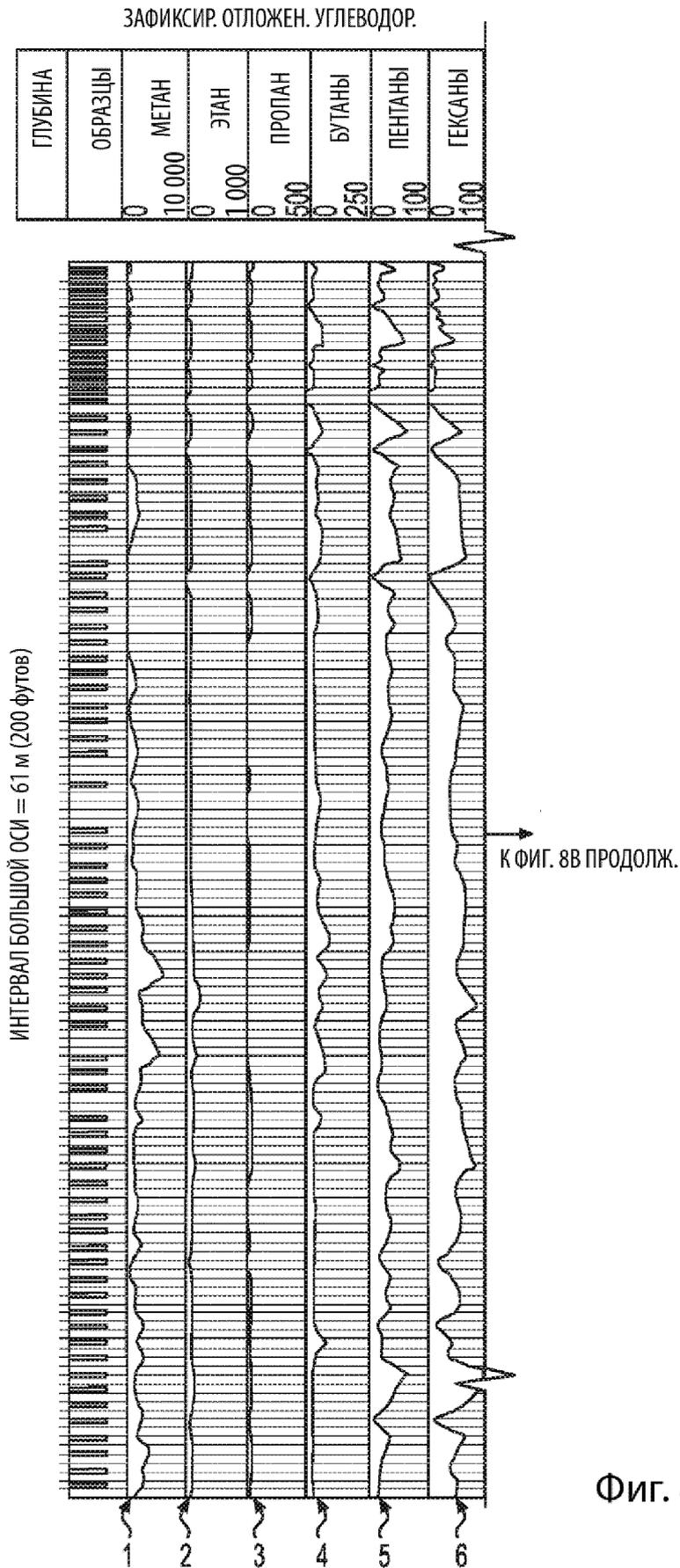


Фиг. 7

ИСПЫТАНИЕ СУХИМ ГАЗОМ

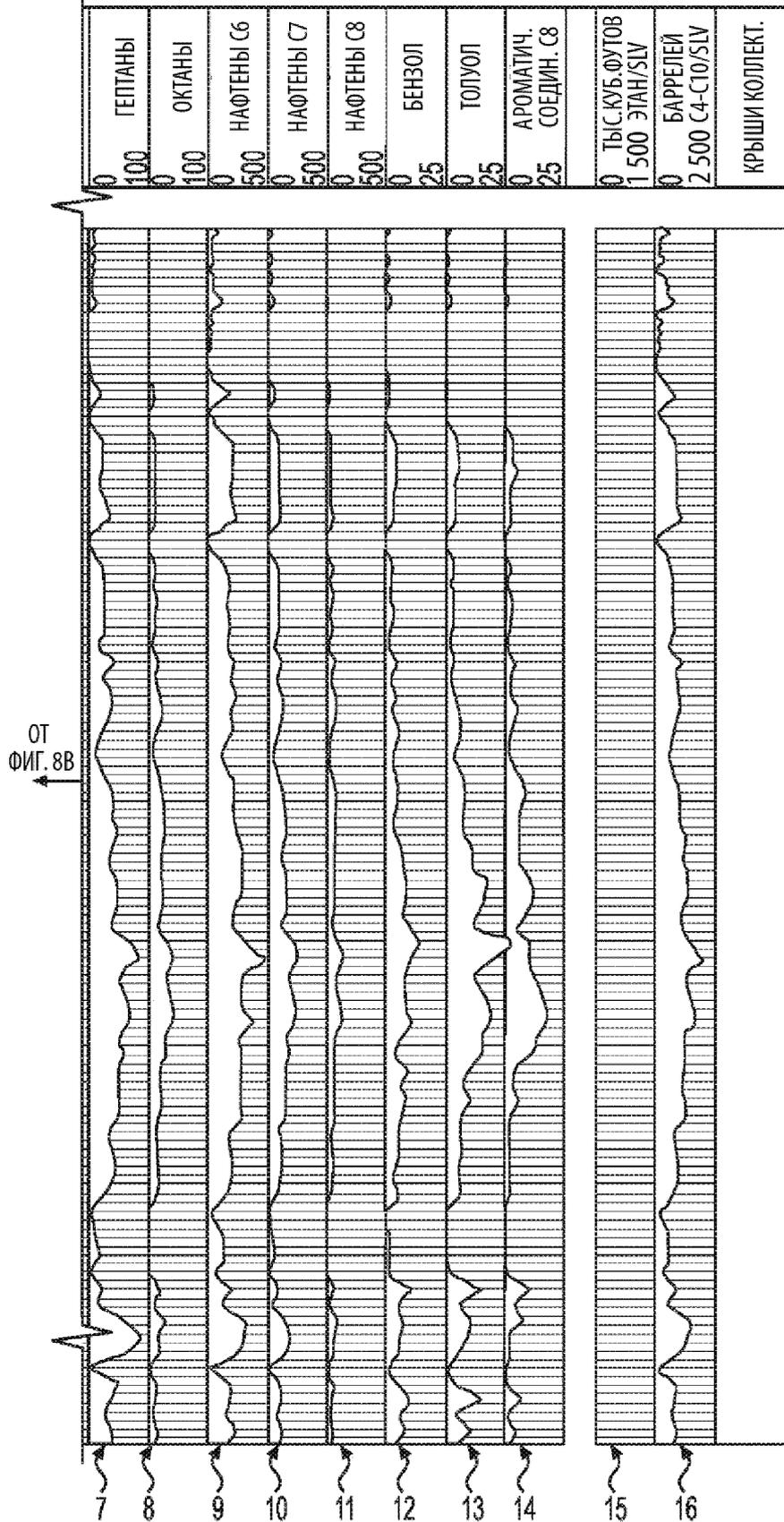


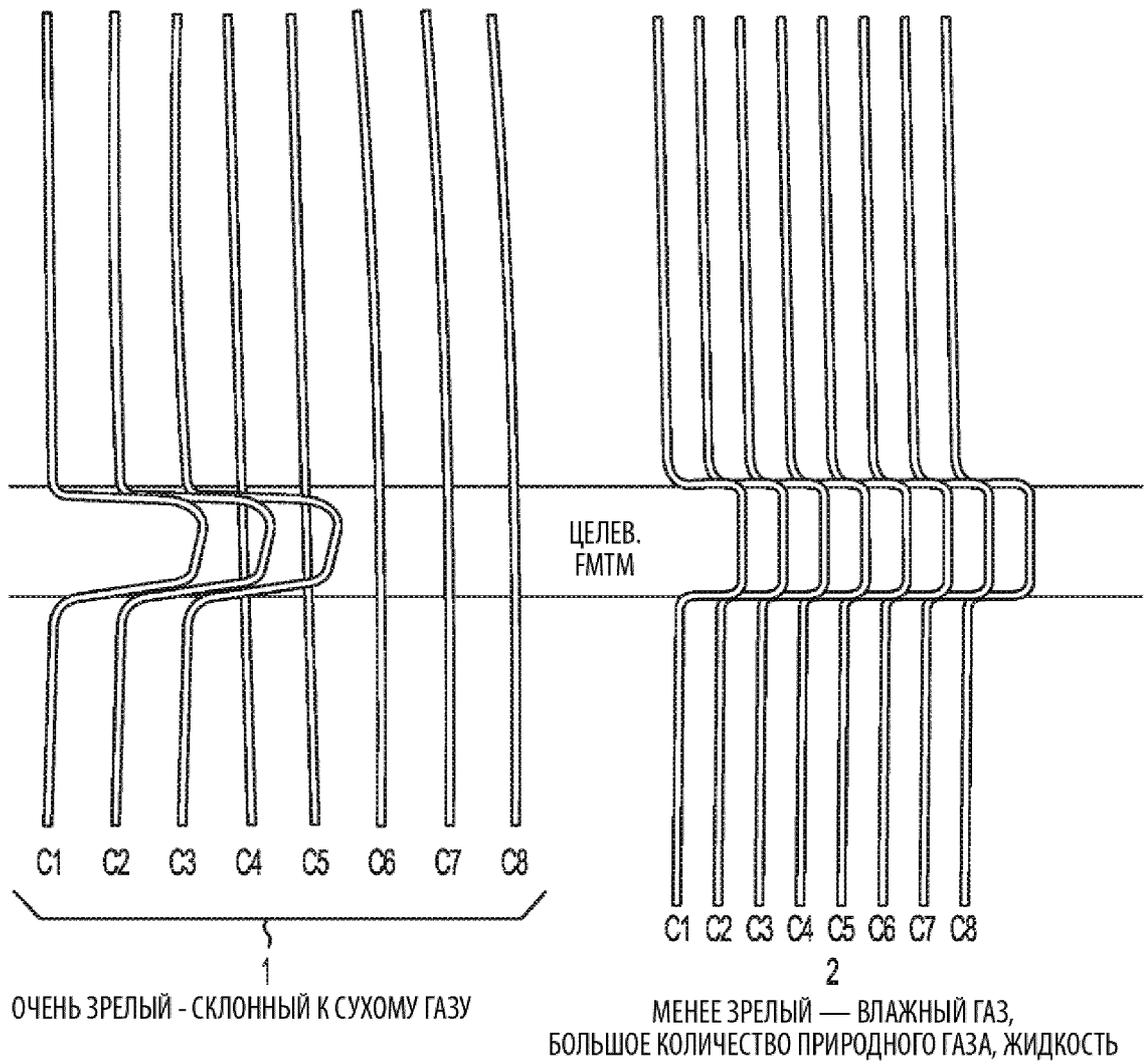
Фиг. 8А



Фиг. 8В

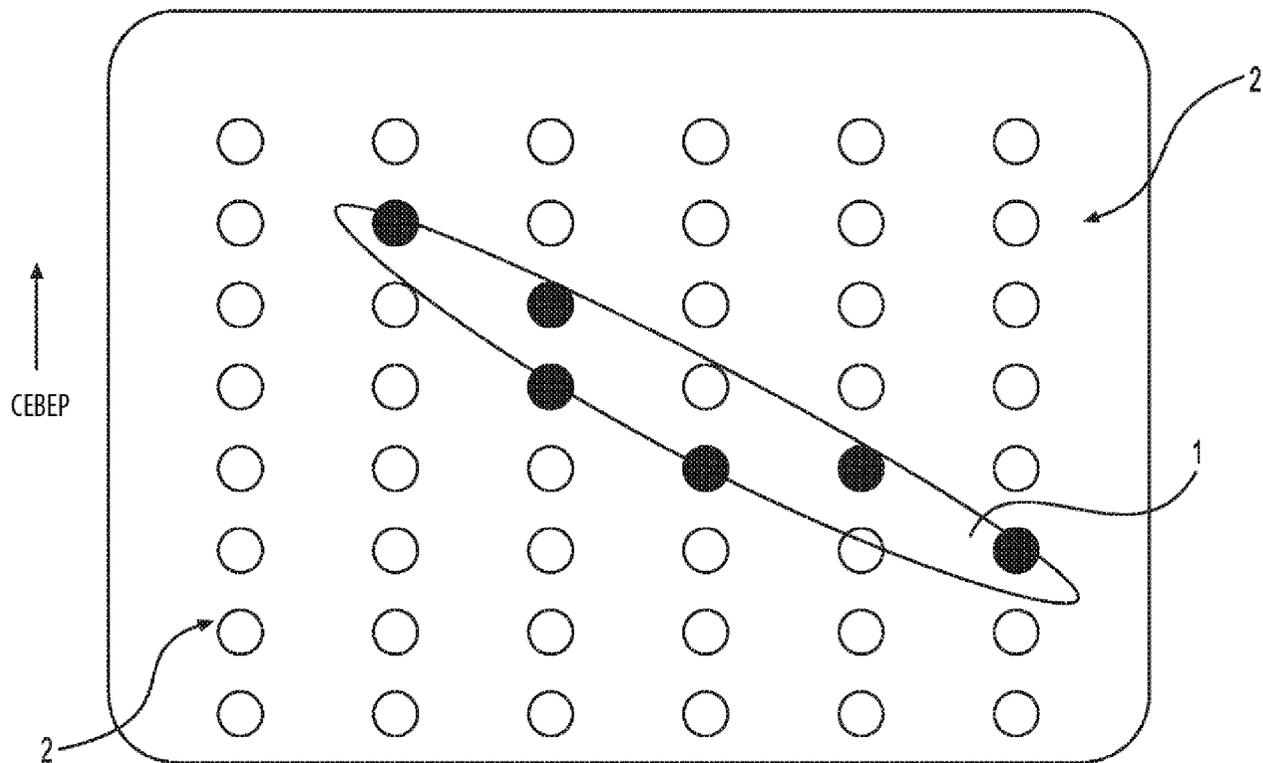
## ИСПЫТАНИЕ ВЛАЖНЫМ ГАЗОМ

Фиг. 8В  
продолжение



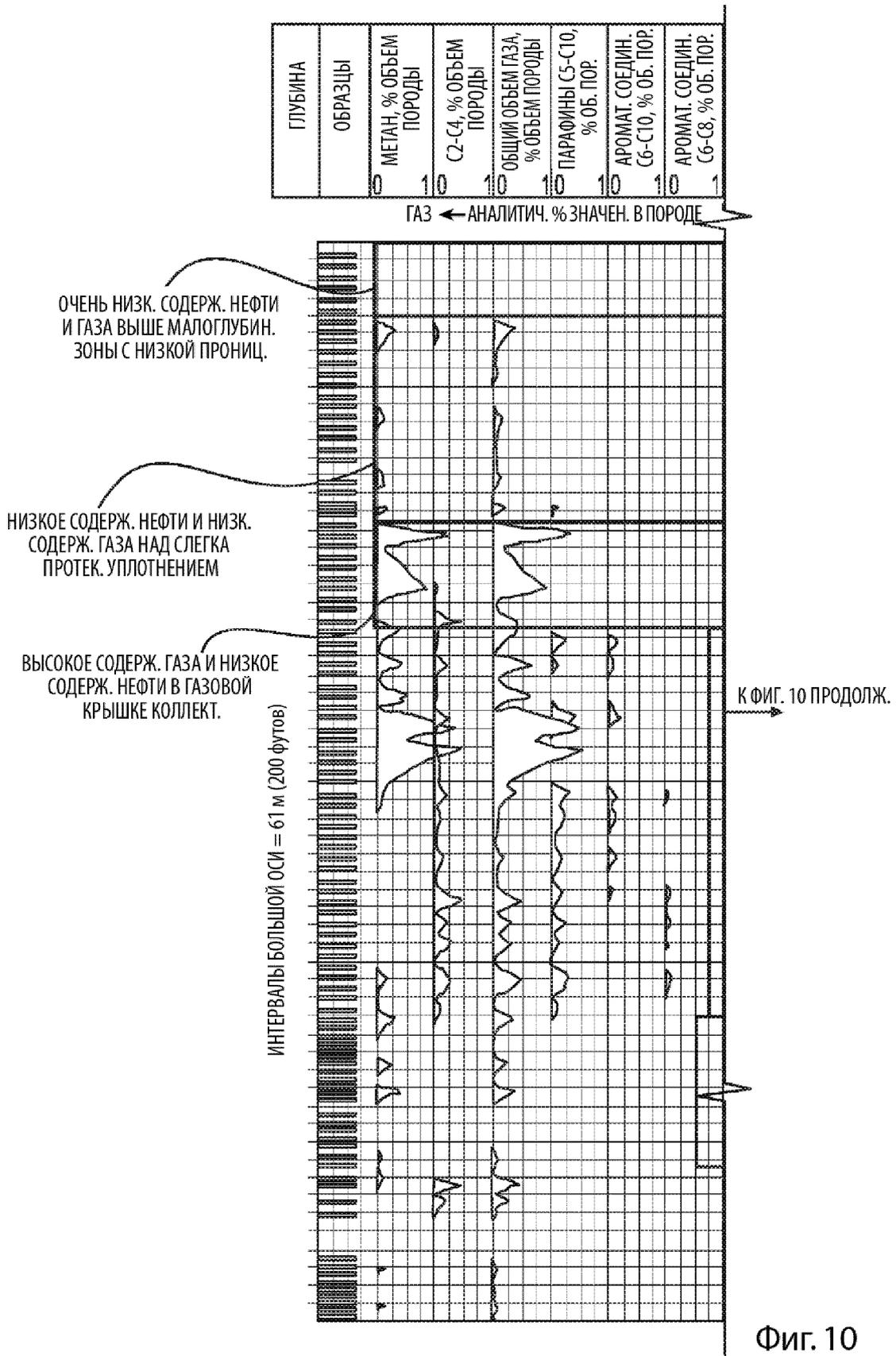
Фиг. 8С

КАРТА СЪЕМКИ АНАЛИЗИРУЕМЫХ СКВАЖИН

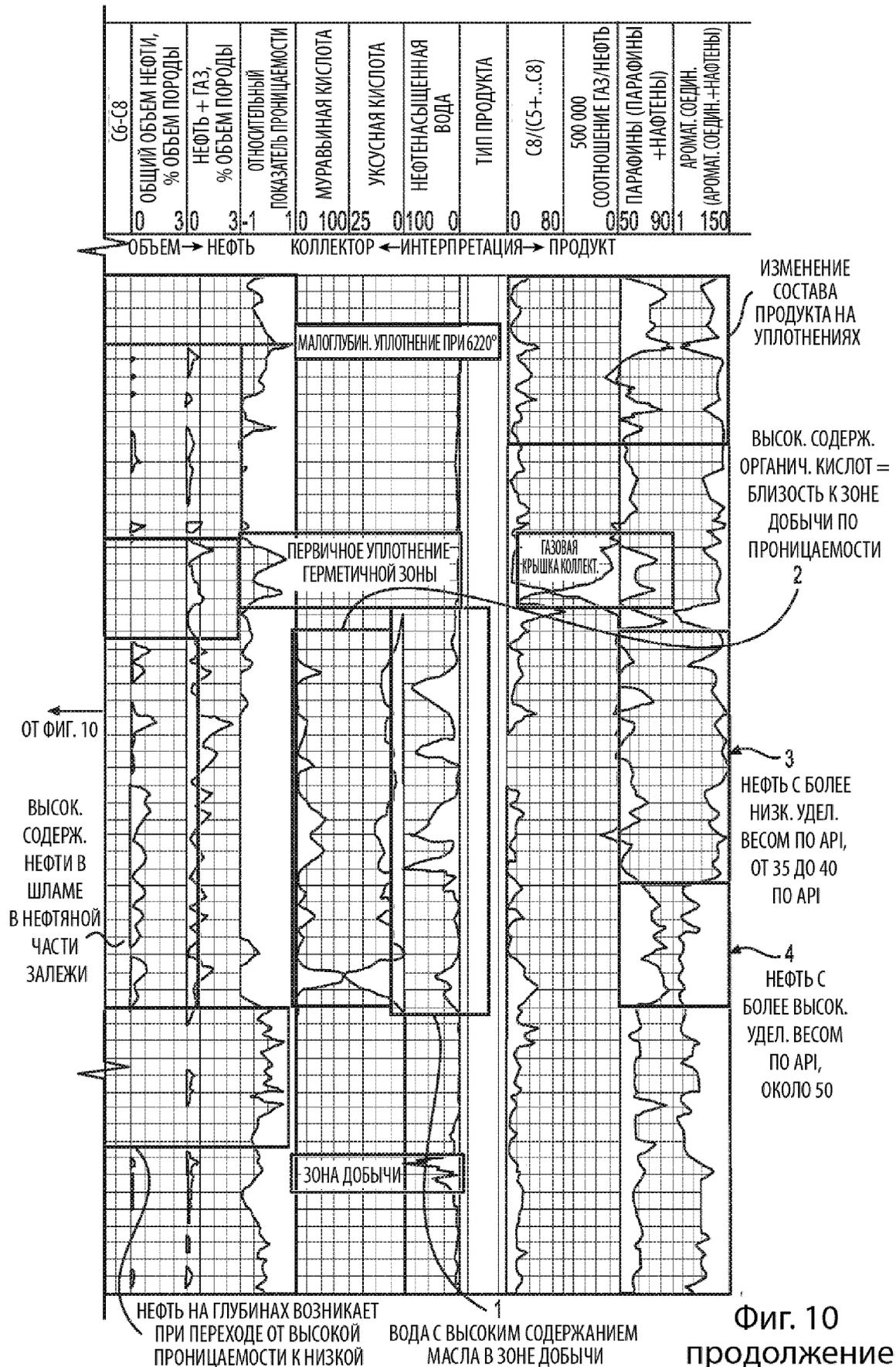


- |  |   |
|--|---|
| ○ - НИЗКАЯ ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ                 | ● - ВЫСОКАЯ ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ                 |
| - НИЗКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ БЛИЗОСТИ К ЗОНЕ ДОБЫЧИ | - ВЫСОКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ БЛИЗОСТИ К ЗОНЕ ДОБЫЧИ |
| - НИЗКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ НЕФТИ/ГАЗА             | - ВЫСОКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ НЕФТИ/ГАЗА             |

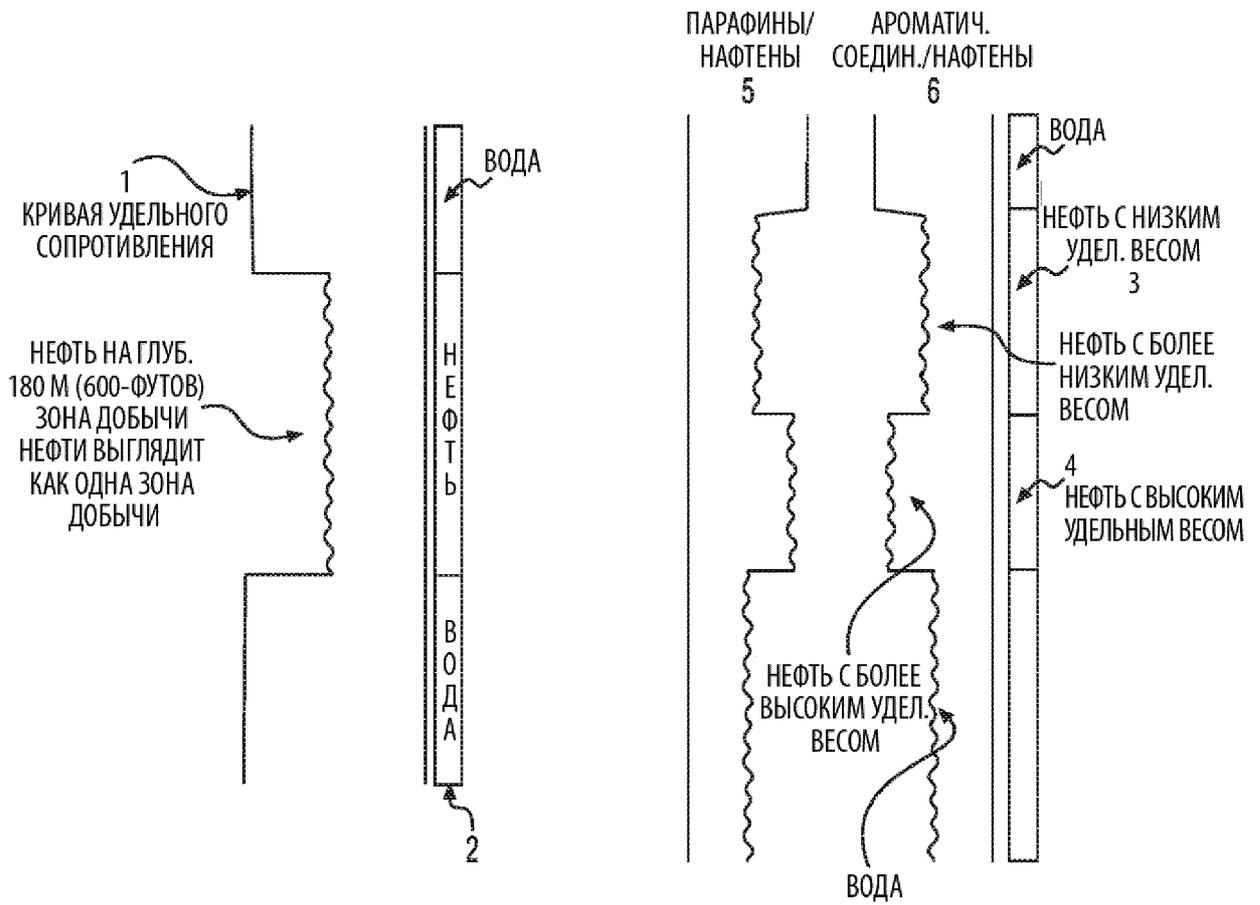
Фиг. 9



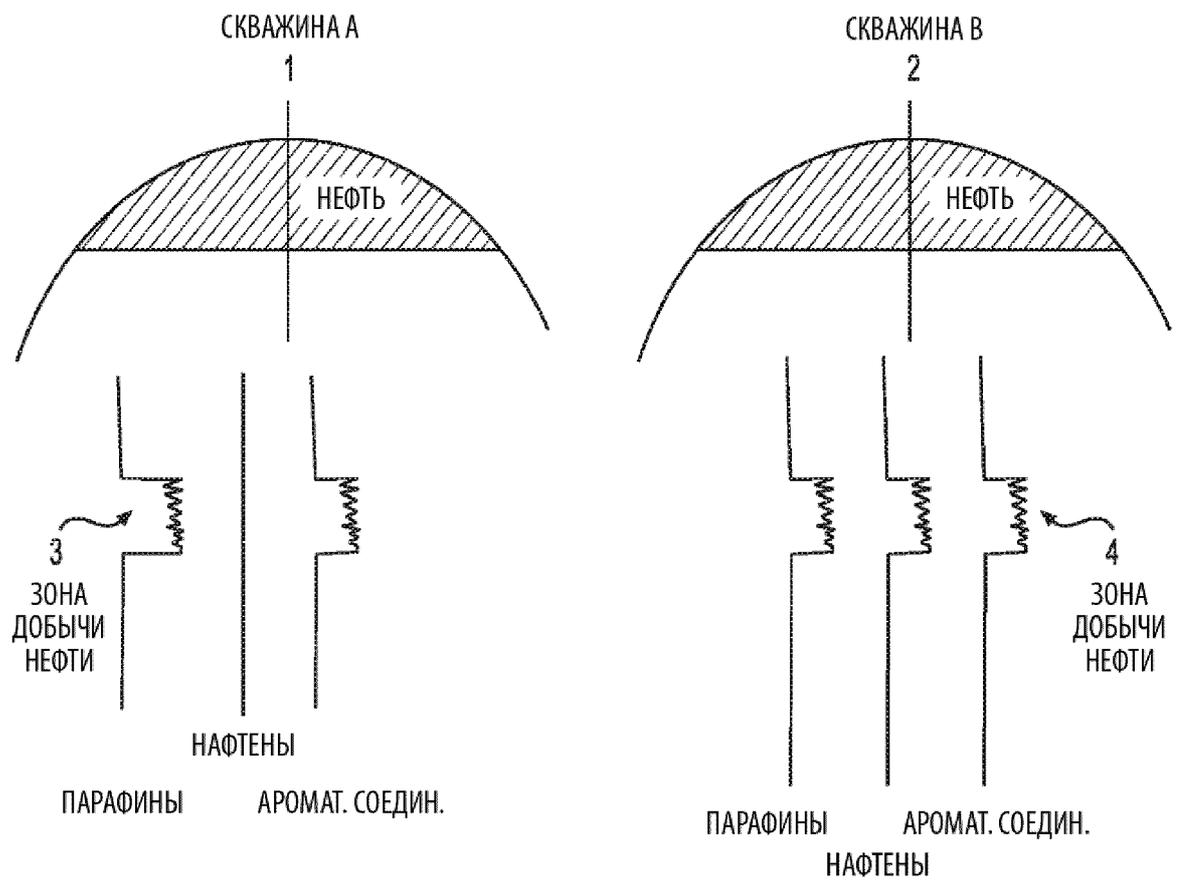
Фиг. 10



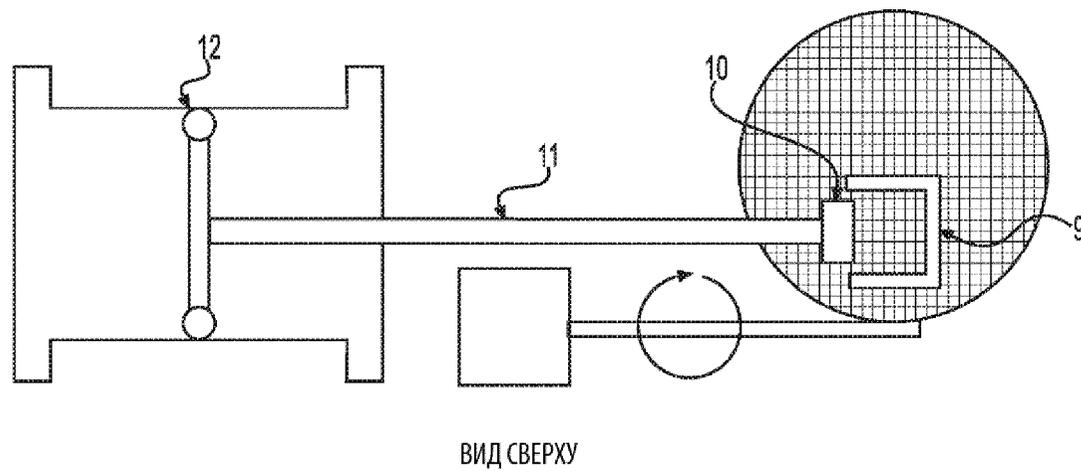
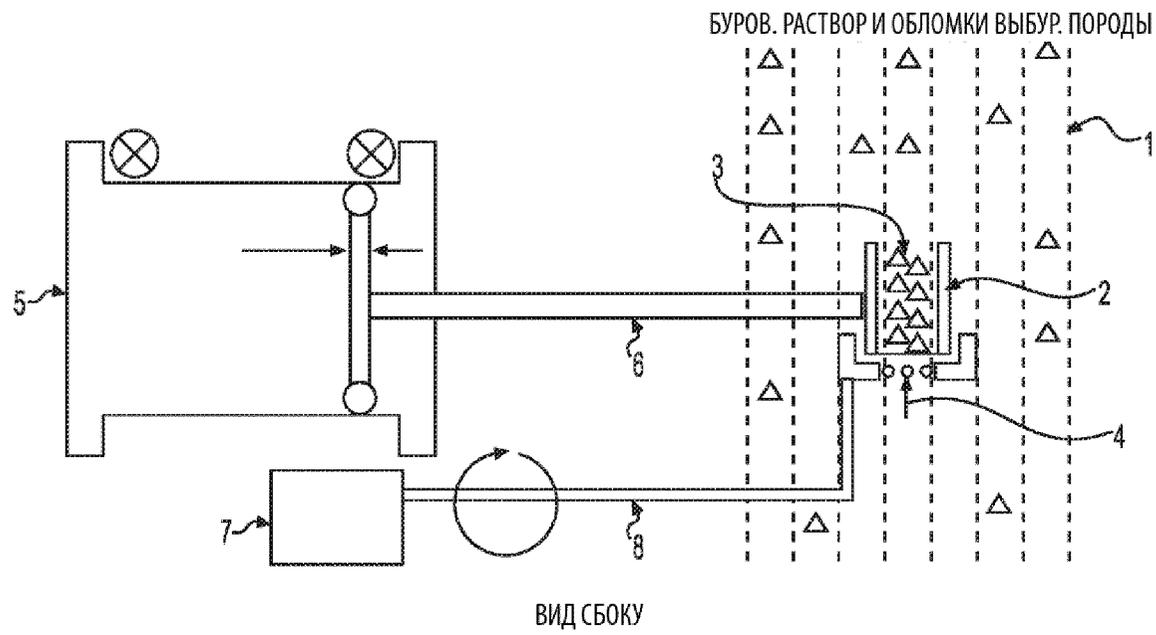
Фиг. 10  
продолжение



Фиг. 10А



Фиг. 11



Фиг. 12

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

**202390666****А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:***G01N 1/28 (2006.01)**G01N 30/06 (2006.01)*

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

**Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:**Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)  
E21B 49/00, 49/02, 49/08, G01N 1/00, 1/28, 30/00-30/10, 33/00, 33/22-33/28Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, используемые поисковые термины)  
Espacenet, ЕАПАТИС, ЕРОQUE Net, Reaxys, Google**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A, D	US 6661000 B2 (EXXONMOBIL UPSTREAM RESEARCH COMPANY) 09.12.2003	1-11
A	CN 201740685 U (PETROCHINA COMPANY LIMITED et al.) 09.02.2011	1-11
A	US 7395691 B2 (FLUID INCLUSION TECHNOLOGIES, INC.) 08.07.2008	1-11
A, D	US 4960567 A (AMOCO CORPORATION) 02.10.1990	1-11

 последующие документы указаны в продолжении

\* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

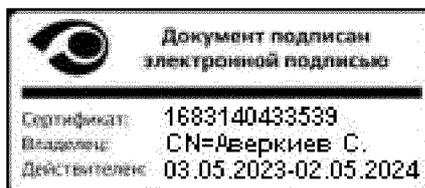
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&amp;» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 18 июля 2023 (18.07.2023)

Уполномоченное лицо:  
Начальник Управления экспертизы

С.Е. Аверкиев